

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحر وتهيئة الساحل

Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral



MEMOIRE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR
EN SCIENCES DE LA MER

OPTION : Environnement

Thème :

*Etude de la bioaccumulation des métaux traces chez
le rouget de vase (*Mullus barbatus* Linnaeus, 1758) de
la côte algérienne*

Présenté par :

M. AMEZELEL Nassim

Soutenu le 05/11/2014 devant le jury suivant :

Mr R. BELKESSA	Professeur (ENSSMAL)	Président du jury
Mr A. INAL	Attaché de recherche (CNRDPA)	Promoteur
Mr M. BOULAHIDID	Professeur (ENSSMAL)	Co-promoteur
Mr S. BACHOUCHE	Attaché de recherche (CNRDPA)	Examineur
Mme L. BENTCHIKOU	Maitre-assistant (ENSSMAL)	Examinatrice

Promotion : 2014

Remerciements

En premier lieu, je souhaiterais adresser mes remerciements aux personnes ayant contribué de près ou de loin, à leur manière et à des degrés différents, à l'élaboration et à l'accomplissement de ce mémoire, Il s'agit pour moi, d'un devoir spontané de reconnaissance et de gratitude, envers toutes les personnes sans lesquelles ce mémoire n'aurait pas pu prendre forme, Ce travail est aussi le leur.

Je suis très reconnaissant à messieurs BOULAHID et INAL d'avoir proposé un sujet intéressant et pertinent et de m'avoir permis d'apporter ma modeste contribution à un sujet si sensible, ainsi que d'avoir accepté de diriger ce travail malgré ses multiples occupations.

Je tiens à remercier Mr. BELKESSA de m'avoir fait le grand honneur d'accepter la présidence du jury, qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect. Un grand merci également à Mme BENTCHIKOU et Mr. BACHOUCHE qui ont bien voulu faire partie du jury et d'apporter leurs vives contributions à l'enrichissement de ce travail par leurs commentaires constructifs, leurs bon sens et leur expérience.

Le présent travail est le fruit des efforts conjugués de tant de personnes à qui je voudrais exprimer mes plus vifs remerciements :

Je voudrai d'abord témoigner ma reconnaissance à mes parents, La réalisation de ce mémoire n'aurait pas été possible sans leur soutien moral et affectif. Je les remercie de m'avoir donné un environnement familial et matériel idéal, de m'avoir enseigné les valeurs essentielles de la vie (humilité, honnêteté, passion et rigueur). Merci d'avoir su me comprendre et me diriger dans les moments les plus difficiles, de m'avoir toujours fait confiance et de m'avoir comblée de votre tendresse.

Pour finir, je prie le seigneur Dieu pour que mes aptitudes et mes travaux futurs puissent servir mon Pays et le rendre toujours meilleur.

Liste des figures

Liste des figures

Figure 01 : Schéma général de la circulation et de la biotransformation du mercure dans l'hydrosphère.

Figure 02 : Relation schématique entre la présence d'un contaminant dans le milieu, sa biodisponibilité, son absorption dans l'organisme et sa toxicité.

Figure 03 : rouget de vase (Photo personnelle)

Figure 04 : Aspect générale du rouget barbet de vase *M barbarus*

Figure 05 : Répartition géographique de *Mullus barbatus*.

Figure06 : La Région méditerranéenne et ces deux bassins (Occidental et oriental)

Figure 07 : Carte du bassin algérien

Figure 08 : Baies et golfes de la cote algérienne

Figure 09 : carte de la bathymétrie de la marge continentale algérienne

Figure 10 : Circulation de l'eau de surface d'origine Atlantique (AW) dans le Bassin Occidental de la Méditerranée

Figure 11 : Circulation de la LIW dans le bassin de la méditerranée

Figure 12. Les principaux oueds Algériens

Figure 13 : Photo montre les classes de tailles du rouget de vase

Figure 14 : Photo Prélèvement des sous échantillons

Figure 15 : Les instruments de base pour la spectrométrie d'absorption atomique

Figure 16 : Cathode creuse source pour la spectrométrie d'absorption atomique

Figure 17: Méthode de traçage de la courbe d'étalonnage

Figure 18 : variation spatiale des teneurs moyennes en mercure ($\mu\text{g/g}$) du poids sec de chair, foie et gonade chez le rouget de vase.

Figure 19 : évaluation des concentrations moyennes en mercure ($\mu\text{g/g}$) du poids sec de la chair, foie et gonade chez le rouget de vase en fonction du sexe

Figure 20 : évaluation des concentrations moyennes en mercure ($\mu\text{g/g}$) du poids sec de la chair, foie et gonade chez le rouget de vase en fonction de la taille (mature, immature)

Figure 21 : distribution des concentrations en mercure en fonction des organes, chair, foie et gonade

Figure 22 : variation spatiale des teneurs moyennes en zinc ($\mu\text{g/g}$) du poids sec de chair, foie et gonade chez le rouget de vase.

Figure 23 : évaluation des concentrations moyennes en zinc ($\mu\text{g/g}$) du poids sec de la chair, foie et gonade chez le rouget de vase en fonction du sexe

Figure 24 : évaluation des concentrations moyennes en zinc ($\mu\text{g/g}$) du poids sec de la chair, foie et gonade chez le rouget de vase en fonction de la taille (mature, immature)

Figure 25 : distribution des concentrations de zinc en fonction des organes chair, foie et gonade.

Figure 25 : variation spatiale des teneurs moyennes en cuivre ($\mu\text{g/g}$) du poids sec du foie chez le rouget de vase.

Figure 26 : distribution des concentrations de cuivre en fonction des organes foie et gonade

Figure 27 : variation spatiale des teneurs moyennes en nickel ($\mu\text{g/g}$) du poids sec de chair, foie et gonade chez le rouget de vase.

Figure 28 : évaluation des concentrations moyennes en nickel ($\mu\text{g/g}$) du poids sec de la chair, foie et chez le rouget de vase en fonction du sexe

Figure 29 : évaluation des concentrations moyennes en zinc ($\mu\text{g/g}$) du poids sec de la chair, foie et gonade chez le rouget de vase en fonction de la taille (mature, immature)

Figure 30 : distribution des concentrations de nickel en fonction des organes chair, foie et gonade

Figure 31 : Distributions des teneurs moyennes en glucides, protéines et lipides au niveau de la chair, foie et gonades

Liste des abréviations

ETM : éléments en traces métalliques

Ppt : partie par trillion

FBC : facteur de bioconcentration

AW : Atlantique water

LIW : Levantine Intermediate Water

O.N.M : office national de météo

W.N.W: West- nord West

N.N.E : nord -nord est

ALDEM : Algérie démersale

CNRDPA : centre national de recherche et développement de la pêche et l'aquaculture

AIEA : agence international de l'énergie atomique

SAA : spectrophotométrie d'absorption atomique

Ppm : partie par million

ANS : absorbance non spécifique

FIAS: Flow Injection Atomic Spectrometry

MHS : mercury hydrure system

ENSSMAL : Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et d'Aménagement du Littoral

Liste des tableaux :

Tableau 01 : Principales sources de la pollution industrielle des wilayas littorales

Tableau 02 : Coordonnées géographiques des traits de pêche

Tableau 03 : teneurs moyennes en glucides, lipides et protéines dans la chaire,foie et gonade du rouget de vase

Sommaire

Remerciements	2
Liste des figures.....	3
Liste des abréviations	5
Sommaire.....	6
Introduction	9
I Généralités.....	12
I.1 Les métaux en milieu marin	12
I.1.1 Définition.....	12
I.2 Processus d'écotoxicologie	17
I.2.1 Toxicité.....	17
I.2.2 Bioconcentration.....	18
I.2.3 Bioaccumulation.....	18
I.2.4 Bioamplification	18
I.2.5 Biodisponibilité	18
I.2.6 Mécanismes de bioaccumulation des métaux-traces chez les organismes aquatiques.....	19
I.3 Le rouget barbet de vase comme bioindicateur	20
I.3.1 Choix de l'espèce	20
I.3.2 Présentation de l'espèce	21
I.3.3 Biologie et systématique.....	21
I.3.4 Habitat et répartition.....	22
I.3.5 Régime alimentaire.....	23
I.3.6 Pêche et utilisation.....	23
II Zone d'étude.....	25
II.1 Présentation de la mer Méditerranée	25
II.2 Description de la côte algérienne	25
II.2.1 Baies et golfes de la cote algérienne.....	26
II.2.2 Caractéristiques des fonds	27
II.2.3 Courantologie, Hydrologie et facteurs du milieu	28
II.2.4 Principales Caractéristiques climatiques	30
II.2.5 Réseau hydrographique	31
II.3 Biodiversité de la côte algérienne.....	32
II.4 Principales pressions anthropiques le long de la côte algérienne	32
III Matériel et méthodes	35

III.1	Travaux effectués en mer	35
III.1.1	Récolte des échantillons	35
III.1.2	Positionnement des stations.....	35
III.1.3	Traitement des échantillons	36
III.1.4	Prélèvement des organes (sous-échantillons).....	36
III.1.5	Conservation des sous-échantillons.....	37
III.2	Travaux effectués au laboratoire	37
III.2.1	Le dosage des métaux traces	37
III.2.2	Dosage des glucides, lipides et protéines	45
IV	Résultats et discussions	52
IV.1	Variations des concentrations des métaux traces analysés	52
IV.1.1	Le mercure.....	52
IV.1.2	Le zinc	54
IV.1.3	Le cuivre.....	57
IV.1.4	Le nickel	58
	Conclusion.....	63
	Bibliographie.....	66
	Annexes.....	71

Introduction

Introduction

Introduction

La majeure totalité des écosystèmes de la planète sont aujourd'hui affectées d'une manière ou d'une autre par le développement de la société humaine. Le milieu marin constitue de nombreux écosystèmes qui présentent une richesse importante pour l'homme, mais ce milieu subit des pressions anthropiques diverses.

La zone littorale du plateau continental correspond à un espace d'intenses activités économiques (industrielles, agricoles, domestiques etc....) et constitue de ce fait, le réceptacle de quantités importantes de substances d'origine naturelles ou anthropiques dont un grand nombre possède des propriétés toxiques. (Turkmen et *al*, 2005)

En Algérie, au cours des dernières décennies les zones côtières ont été le théâtre d'un développement accéléré et d'une pression démographique très importante. Environ 45% de la population est concentré sur une bande littorale très étroite, en particulier dans les zones industrielles et portuaires comme Alger, Oran, Annaba, Arzew et Skikda. Cette dernière augmente d'une année à l'autre et s'accompagne de répercussions sur l'environnement, en générale, et sur le milieu marin en particulier, entraînant ainsi des contaminations des écosystèmes aquatiques via l'introduction de nombreux produits chimiques comme les éléments métalliques rejetés par l'industrie, l'agriculture et les eaux usées. (Grimes, 2003).

Les métaux lourds sont des polluants dont la nocivité est liée à leur rémanence et à leur spéciation. Les métaux lourds sont peu métabolisés (à l'inverse des polluants organiques), ils peuvent donc être transférés dans le réseau trophique et s'accumuler dans la matière vivante (Dusquene, 1992)

Les métaux, qui sont des éléments à l'état de traces dans l'environnement, dits essentiels (rôle important dans les processus biologiques ex : Cuivre, Fer et Zinc) peuvent produire des effets toxiques comme ceux dits non essentiels (aucun rôle dans les processus biologiques ex : plomb et mercure) lorsque leurs concentrations dépassent un certain seuil d'acceptabilité (Chiffolleau et *al* 2001., Miquel, 2001).

L'interaction entre les contaminants et les barrières biologiques est d'un intérêt considérable pour la compréhension des phénomènes écotoxicologiques et l'interprétation de la bioaccumulation et des transferts à travers les chaînes trophiques. La biodisponibilité des contaminants dépend de nombreux facteurs physiques (granulométrie du sédiment et teneur en matière organique et des particules en suspension etc...), chimiques (solubilité et réactivité des composés) et biologiques (organismes utilisés, mode de contamination etc...) (Borgmann, 2000).

Goldberg (1975) a proposé de suivre à l'échelle internationale, les concentrations des contaminants dans les organismes vivants pour surveiller le milieu. Les organismes marins concentrent les contaminants, en relation avec les concentrations présentes dans l'écosystème. C'est le principe des « bio indicateurs quantitatifs »

Le suivi de la contamination côtière du bassin centre ouest algérien au niveau de la baie de Bou-Ismaïl, Mostaganem, Ghazaouet et Béni-Saf a été basé sur

Introduction

l'échantillonnage et la recherche d'une contamination métallique par le plomb, le mercure, le zinc et le cuivre, respectivement chez le rouget barbet de vase (*Mullus barbatus*)

Ce travail a pour objectif l'évaluation de la bioaccumulation des métaux traces chez le rouget de vase (*Mullus barbatus*) de la côte algérienne et d'étudier les variations de cette bioaccumulation en fonction de la taille et de sexe, et les différences de bioaccumulation entre trois organes de l'espèce (foie, chair et gonades), Comparer les teneurs en éléments traces métalliques dans les stations d'étude, définition des niveaux de contamination chez le rouget comme une espèce d'intérêt commerciale.

Le manuscrit s'articule autour de quatre chapitres :

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique des généralités concernant les métaux lourds et les processus de bioaccumulation ainsi de l'espèce bioindicatrice.

Il est divisé en trois parties : la première est consacrée à la prestation du comportement des métaux dans le milieu marin, ainsi leurs propriétés biologiques. La seconde partie décrit les processus d'écotoxicologie (bioaccumulation, bioconcentration, bioamplification,...etc.) dans les organismes marins. La troisième partie est un ensemble de généralités sur la biologie et l'écologie du rouget de vase.

Dans le deuxième chapitre on a présenté le littoral algérien avec ces différentes caractéristiques (hydrologie, climatique, sédimentologie,..) et un aperçu général sur les pressions anthropiques que la cote a subies.

Le troisième chapitre décrit la stratégie expérimentale pour laquelle nous avons utilisé pour atteindre l'objectif générale de l'étude. La présentation, le traitement et l'analyse des poissons sont développés dans la première partie ; dans la deuxième partie on a effectué la description, l'analyse et le traitement (minéralisation) des échantillons biologiques, ainsi qu'une analyse biochimique des échantillons.

Le quatrième chapitre regroupe les résultats obtenus, et argumentés par des discussions et des interprétations biologiques, écologiques, et environnementales.

Les résultats des teneurs métalliques dans le rouget de vase sont représentés sur des graphiques de comparaison entre les organes (chair, foie gonades), ainsi qu'entre les deux sexes, comme dans les différentes zones de prélèvement.

Une discussion des résultats et leurs interprétations permettront de vérifier le choix de l'espèce bioindicatrice de pollution et de quantifier les relations de bioaccumulation et l'état de contamination par les métaux du littoral algérien. A la fin, une conclusion générale permettra de dresser un bilan de l'état de santé du littoral entre ouest algérien, en matière de pollution métallique engendrée par les différents apports anthropiques, et de positionner cet espace dans un environnement global la mer Méditerranée.

Généralités

I Généralités

I.1 Les métaux en milieu marin

I.1.1 Définition

Un métal est un élément chimique, caractérisé par sa masse volumique élevée supérieure à 5 g/cm³. Les métaux sont des composants de l'écorce terrestre issus souvent des minerais et ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinent aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisés par l'homme depuis l'Antiquité (Miquel, 2001).

Selon Libes (2009) La classification des métaux est toujours discutée :

- Dans les sciences de l'environnement, les métaux lourds sont l'ensemble des métaux et métalloïdes à l'état traces sans prendre en compte la masse molaire.
- En géochimie, les éléments dont la concentration est inférieure à 100 µmol/kg sont appelés éléments traces par opposition aux éléments majeurs.

La plupart des scientifiques préfèrent à l'appellation métaux lourds, l'appellation "éléments en traces métalliques" -ETM- ou par extension "éléments traces".

Certains métaux sont souvent indispensables au déroulement des processus biologiques (oligo-éléments), mais peuvent être contaminants pour diverses formes de vie, lorsque leur concentration dépasse un certain seuil, C'est le cas du fer (Fe), du cuivre (Cu), du zinc (Zn), du nickel (Ni), du cobalt (Co), du vanadium (V), du sélénium (Se), du molybdène (Mo), du manganèse (Mn), du chrome (Cr), et du titane (Ti). (Miquel, 2001). D'autres éléments ne sont pas nécessaires à la vie et peuvent être même nuisibles comme le mercure (Hg), le plomb (Pb), le cadmium (Cd) et de l'arsenic (As) (Chiffolleau et al, 2001).

Les métaux traces sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, à la fois parce qu'ils sont naturellement présents (sources naturelles) ou parce que certaines activités de l'homme favorisent leur dispersion (source anthropique). De ce fait, ils présentent un danger potentiel pour le consommateur de produits marins du fait de leur possibilité de concentration dans les espèces marines, de leur élimination difficile ainsi de leur large répartition dans le milieu aquatique (Stankovic et Stankovic, 2013).

I.1.1.1 Présentation des principaux métaux étudiés

I.1.1.2 Le plomb :

- Cycles et sources naturelles et anthropiques

Le cycle biogéochimique naturel du plomb est essentiellement de nature sédimentaire, la majorité du plomb qui circule dans la biosphère est entraînée des continents vers l'océan par le cycle hydrologique, mais aussi une partie emprunte le compartiment atmosphère car le volcanisme et l'érosion éolienne amènent du plomb dans l'atmosphère sous forme particulière (Ramade 2011).

Généralités

Après la période industrielle, on parle de la perturbation du cycle biogéochimique du plomb, dont la source principale est l'utilisation du plomb comme adjuvants dans les carburants (essences) des moteurs des automobiles ; ce qui fait augmenter sa concentration dans l'atmosphère d'une manière spectaculaire (Cossa D, 2003).

Les échanges air-mer ainsi que les industries multiples comme la fabrication des peintures, la fabrication des batteries et d'autres utilisations technologiques du plomb qui déversent leurs rejets dans les différents cours d'eau dont la finalité est le cumul en mer. L'homme met en circulation des quantités de plomb de grandeurs supérieures à 16 fois celles mobilisées par le cycle hydrologique naturel (Ramade, 2011).

Dans l'eau de mer le plomb existe sous trois formes : dissoute, colloïdale et particulaire. Sous forme dissoute, les espèces dominantes dans l'eau de mer sont $PbCO_3$, $PbCl_2$, $PbCl^+$ sans prendre en compte la matière organique dissoute dont le plomb peut être méthylé par les bactéries dans le sédiment marin mais de moindre importance que le mercure. Aussi le plomb présente une affinité importante pour la matière particulaire, environ 10 % du plomb dans l'océan mondial se trouve sous cette forme (Cossa, 2003).

- Propriétés biologiques et toxicité

Parmi tous les métaux toxiques qui contaminent la biosphère, le plomb actuellement est le plus ubiquiste au même titre que le mercure et devant le cadmium ou l'arsenic (Ramade, 2011).

Le plomb dans le milieu marin est sous différentes formes, dont les formes organiques (composés alkyles, composés méthyles) sont les plus écotoxiques que les formes inorganiques qui inhibent la croissance du phytoplancton (Lampert, 2007).

La pénétration du plomb et sa bioaccumulation dans les organismes marins en particulier les poissons se fait principalement par la voie branchiale. L'exposition du poisson à des concentrations élevées du plomb perturbe l'osmorégulation par la diminution de l'activité Na^+/K^+ ATPase au niveau branchiale (Pelletier et al, 2004).

Chez l'homme le plomb est responsable de saturnisme qui se manifeste par des troubles qui affectent le système nerveux. Dans le cas d'intoxication moins sévère, on observe des troubles neurocomportementaux et une détérioration intellectuelle, mais si la dose est importante l'effet neurotoxique du plomb peut se traduire par une encéphalopathie pouvant aller jusqu'au décès (Dudermel, 2003).

Le plomb a des effets cancérigènes surtout chez les enfants en cas d'intoxication massive, et des effets sur la moelle osseuse et le sang ; il bloque plusieurs enzymes nécessaires à la synthèse de l'hémoglobine ce qui aboutit à une diminution du nombre des globules rouges ainsi que des problèmes au niveau rénal (Miquel, 2001).

I.1.1.3 Le mercure

- Cycle sources naturelles et anthropique

Généralités

Le mercure est l'un des éléments xénonotique liquide à température ambiante, s'évapore à basse température et passe facilement dans l'air sous forme de vapeur (Hg^0), il est aussi un bon conducteur d'électricité.

Dans la nature le mercure se trouve à des faibles concentrations, de l'ordre de 2 ppt dans l'atmosphère et moins de $2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ dans les zones marines non polluées (Miquel, 2001).

Le volcanisme et l'évaporation dans les roches mères constituent les sources naturelles du mercure dans l'atmosphère, mais en milieu marin les sources hydrothermales prédominent (Ramade, 2011).

La pollution par le mercure est essentiellement par l'extraction minière de ce métal pour différents usage telle que :

- Des alliages d'amalgame appelé en chirurgie dentaire plombage
- l'extraction d'or et de chlore ou il est utilisé comme catalyseur pour la libération de ce dernier des composés chloro-alkali.
- combiner a des composés organiques de synthèse comme un poison pour les insectes et les champignons dans l'agriculture
- d'autres utilisations dans l'industrie de l'électrochimie (Ramade, 2011).

Le mercure est très réactif dans la nature, de ce faite il passe dans les différents réservoirs géochimiques. Le mercure atmosphérique rejoint le cycle des milieux aquatique ou il est introduit principalement par les pluies acides sous formes de Hg^0 , $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$. Dans les sédiments du milieu littoral contenant de la vase et en pH légèrement acide le mercure minéral se transforme en Hg^{2+} en présence d' O_2 , en CH_3Hg^+ puis en $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ (figure 1) par les bactéries endogènes (sulfato-réductrice), ces molécules diffusent dans la colonne d'eau et se transfèrent ver les réseaux trophiques, ou s'évase vers l'atmosphère (Muresan B et al, 2007).

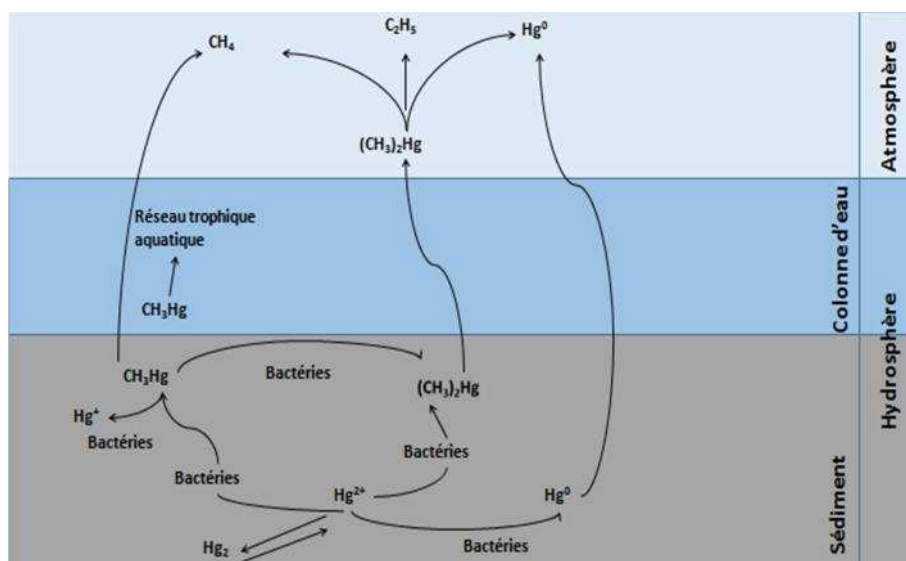


Figure 01 : Schéma général de la circulation et de la biotransformation du mercure dans l'hydrosphère.

- Propriétés biologiques et Toxicité

Le mercure est un élément xénobiotique très toxique pour les êtres vivants en raison de son non biodégradabilité dans l'environnement, de son extrême volatilité (puisqu'il peut être facilement respiré), de sa relative solubilité dans l'eau et les graisses (il peut être facilement transporté dans le corps), et de sa capacité à se lier avec d'autres molécules qu'il va modifier ou dont il va transformer les fonctions (Ramade, 2010).

Les biocénoses aquatiques sont particulièrement exposées aux phénomènes de la pollution par le mercure et de bioaccumulation en raison de diffusion du méthyle-mercure dans ces dernières, ainsi de la complexité des réseaux trophiques.

Ce phénomène de biomagnification représente le principal danger du méthyle-mercure, car à partir d'un milieu apparemment peu pollué, la concentration successive peut aboutir à des concentrations un million de fois supérieures à celle de départ, et devient donc, de ce fait, très toxique. Pour cela on observe des teneurs très élevées chez les poissons superprédateurs comme l'espadon et le thon (Miquel G, 2001 ; Ramade, 2010).

Chez l'homme dans le milieu Professionnel, l'intoxication par le mercure s'appelle l'hydrargie ou hydrargyrisme, caractérisée par des lésions des centres nerveux se traduisant par des tremblements, des difficultés d'élocution et des troubles psychiques. En dehors du milieu professionnel, le mercure est repéré comme un élément toxique, et plus particulièrement néphrotoxique, c'est-à-dire agissant sur les reins, et neurologique, c'est-à-dire agissant sur le système nerveux, dont les symptômes sont des troubles mentaux plus ou moins graves, une salivation excessive (ptyalisme), des douleurs abdominales, des vomissements, de l'urémie (accumulation d'urée liée à une insuffisance de la fonction rénale). (Miquel. G, 2001)

I.1.1.4 Le zinc

- Cycle sources naturelles et anthropiques

Le zinc est le deuxième oligoélément abondant, après le fer dans la plus part des vertébrés, essentielle à toute les cellules vivantes pour leur métabolisme (Wood et al, 2012).

Le cycle de zinc est de nature sédimentaire car il n'existe pas de formes volatiles dans les écosystèmes aquatiques et terrestres, dont l'érosion côtière et le lessivage des fleuves, ainsi que les précipitations ramènent le zinc atmosphérique adsorbé à des poussières des volcans. Les sources anthropiques sont essentiellement les minerais d'extraction de zinc, l'industrie métallurgique, corrosion des toitures et l'utilisation excessive des engrais phosphorés des terres agricoles qui peuvent renfermer plus 1000 ppm comme impuretés (Ramade, 2011).

Dans l'eau de mer les espèces inorganique du zinc sont : Zn^{2+} , les carbonates $ZnCO_3$, $ZnSO_4$, les hydroxydes de zinc : $Zn OH^+$ et $Zn (OH)_2$ et les chlorures de zinc. Le Zn^{2+} libre reste l'espèce le plus abondante, contribuant environ 30% à toute la

Généralités

concentration dissoute en Zn en eau de mer 33%. Dans la colonne d'eau la présence des espèces du zinc sont fonction du pH, le maximum de solubilité étant 7 à 8 (Wood et *al*, 2012).

- Propriétés biologiques et Toxicité

Le zinc est l'un des oligo-éléments le plus abondants chez l'homme (besoins 15 mg.jour⁻¹), il intervient à de nombreux processus biologiques de base comprenant le métabolisme des protéines, des acides nucléiques, des hydrates de carbone, et des lipides, et est également impliqué dans des fonctions plus évoluées, telles que le système immunitaire, la neurotransmission, de la signalisation de cellules, et de la reproduction. (Wood et *al*, 2012., Stankovic S et Stankovic A. R, 2013).

La bioaccumulation du zinc chez les poissons aquatiques est souvent par la prise diététique, mais aussi par la voie branchiale et même par les téguments

Le zinc a des concentrations relativement faibles exerce des actions toxiques, dont il inhibe la photosynthèse du phytoplancton et des algues macrophytes, il provoque des lésions tissulaires chez les invertébrés aquatiques et les poissons, retarde également la croissance et perturbe la reproduction mais aussi la respiration de ces dernier. (Ramade, 2011).

I.1.1.5 Le cuivre

- Cycle sources naturelles et anthropiques

Le cuivre est un constituant de la croûte terrestre, oligo-élément essentiel au métabolisme des êtres vivants, se trouve à l'état naturel dans les eaux de surfaces côtières entre 0,006 à 17µg L⁻¹ et 0,001 à 0,1 µg L⁻¹ dans les eaux océaniques.

Le transport par le vent des poussières de sol, les éruptions volcaniques, les décompositions végétales et les feux de forêts constituent les principales sources naturelles du cuivre dans l'atmosphère. (Filipović V et Raspor B, 2007).

Les sources anthropiques du Cu dans le sol, l'aire et l'eau sont variables avec ses différents usages et activités comme :

L'industrie en cuir, l'industrie électrique et électronique, les combustibles fossiles, l'industrie du bois, l'incinération de ordures ménagères, les engrais phosphatés et l'industrie du fer et de l'acier.

Dans le milieu marin le comportement du cuivre est influencé par plusieurs processus :

- Complexation avec les ligands organiques (surtout les groupes -NH et -SH, et dans une moindre mesure les groupes OH)
- Adsorption sur des oxydes métalliques, des argiles ou de matières organiques particulières
- Présence de cations de compétition (Ca²⁺, Fe²⁺, Mg²⁺), présence des sels (OH⁻, S²⁻, PO₄³⁻, CO₃²⁻).

Généralités

La spéciation inorganique du cuivre dans l'eau de mer est dominée principalement par CuCO_3 et $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, avec seulement une petite fraction de Cu étant présent en tant que Cu^{2+} , CuOH^+ , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Wood et *al*, 2012).

- Propriétés biologiques et toxicité

Le cuivre est un élément essentiel chez l'homme et l'animal. Il est impliqué dans de nombreuses voies métaboliques, notamment pour la formation d'hémoglobine et la maturation des polynucléaires neutrophiles. De plus, il est un cofacteur spécifique de nombreuses enzymes et métalloprotéines de structure intervenant dans un métabolisme oxydatif, la respiration cellulaire, la pigmentation. Il a une importance capitale dans l'entretien des processus biologiques.

Chez les mollusques, le sang renferme un pigment respiratoire à base de cuivre, l'hémocyanine (Filipović et Raspor, 2007).

La toxicité vis à vis des organismes marins dépend de la forme chimique du cuivre et de son état d'oxydation. Des études menées au laboratoire ont pu montrer des effets physiologiques sur des éla-smobran-ches comme des téléostéens dont on a observé des disfonctionnements du système sensoriel par la diminution de l'olfaction chez ces individus, la réduction de la capacité de détecter et éviter des prédateurs. Un déséquilibre d'osmorégulation et l'excrétion d'urée, inhibition de la pompe Na^+/K^+ ATPase des branchies des poissons (Filipović et Raspor, 2007., Wood, 2012).

I.2 Processus d'écotoxicologie

L'étude de l'interaction entre les contaminants et les barrières biologiques est d'un intérêt considérable pour la compréhension des phénomènes écotoxicologiques, particulièrement la bioaccumulation et les transferts à travers les chaînes trophiques. Les processus impliqués sont très complexes et sont influencés par le contaminant (taille molécule, spéciation chimique, etc.), l'organisme récepteur (propriétés membranaires, composition chimique, processus actifs, etc.) et l'environnement intra et extracellulaire (température, pH, etc.) (Gourlay-Francé et *al*, 2011)

I.2.1 Toxicité

Le terme toxique pendant longtemps a été identifié à celui de poison, donc des substances chimiques qui peuvent causer des problèmes de santé, voire une mort après avoir été ingérée (Ramade 2010).

Les éléments traces métalliques (ETM) sont des polluants importants pour les écosystèmes aquatiques à cause de leur toxicité et de leur capacité de s'accumuler dans les biotes ainsi de leur non biodégradabilité dans l'environnement. (Miquel, 2001).

I.2.2 Bioconcentration

Désigne le processus par lequel une substance se transfère vers l'être vivant depuis le biotope, dont la concentration du polluant augmente dans l'organisme. La bioconcentration est un cas particulier de la bioaccumulation quand le polluant passe du biotope dans la biomasse, quel que soit le niveau trophique de l'organisme concerné. Le facteur de concentration (FBC) peut être 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, 2010).

I.2.3 Bioaccumulation

La bioaccumulation le processus d'absorption par lequel les êtres vivants peuvent accumuler dans leur organisme des nutriments, toute autre substance naturellement dans l'environnement ou encore un polluant de synthèse avec différentes voies de pénétration dans l'organisme considéré.

Chez les organismes marins la bioaccumulation sera la somme des absorptions par contact et par ingestion, plus celle par voie transbranchiale (Ramade 2010).

Elle est mesurée par le dosage de la concentration d'une substance donnée dans l'organisme entier, dans un organe, ou dans un tissu. La concentration est souvent rapportée au poids sec de l'organe ou organisme analysé, ou à la masse de lipides quand il s'agit de molécules fortement lipophiles

I.2.4 Bioamplification

Phénomène dont les polluants cénobitiques qui sont pas biodégradables se bioconcentrent dans toute la chaîne alimentaire le long du quelle la concentration du toxique dans les êtres vivants s'élèvera à chaque niveau trophique dans tous les cas, ce seront les prédateurs, situés au sommet de la pyramide trophique qui présenteront les taux de contamination les plus élevés (Ramade 2010).

I.2.5 Biodisponibilité

La biodisponibilité d'un contaminant désigne sa capacité à pénétrer dans un organisme et atteindre des organes ou cellules en franchissant les différentes barrières. Elle peut être différente selon la structure chimique des micropolluants, en fonction de leur comportement dans le milieu où ils peuvent prendre différentes formes chimiques, et selon l'organisme cible. Un point crucial pour l'évaluation correcte du risque écotoxicologiques réside dans l'aptitude à prédire, non pas la concentration totale dans un milieu, mais surtout la concentration biodisponible de ces micropolluants (Gourlay-Francé et *al*, 2011).

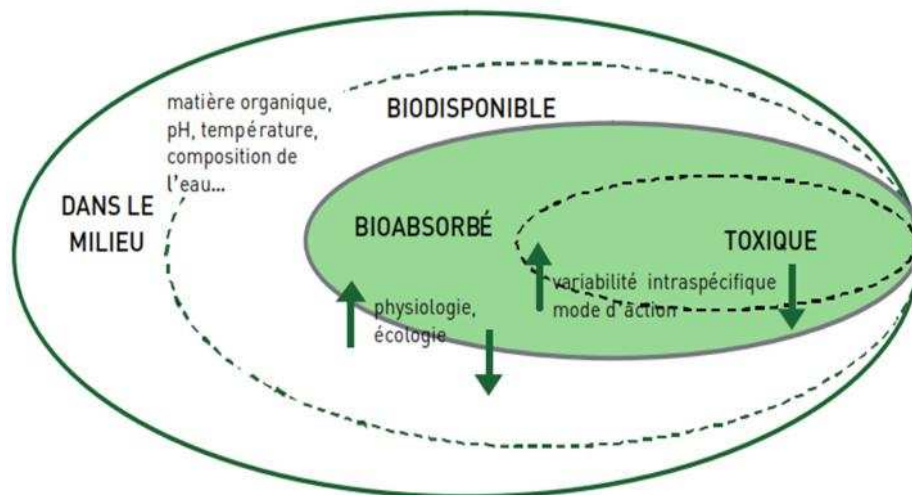


Figure 02 : Relation schématique entre la présence d'un contaminant dans le milieu, sa biodisponibilité, son absorption dans l'organisme et sa toxicité.

I.2.6 Mécanismes de bioaccumulation des métaux-traces chez les organismes aquatiques

Pendant tout processus physiologique d'échange avec le milieu environnant, les molécules exogènes pénètrent à travers les barrières biologiques séparant l'environnement interne de l'organisme du milieu externe. Quand la contamination se fait, ces barrières (cutanées et respiratoires pour la contamination directe, et intestinale pour la contamination trophique) montrent des propriétés biologiques liées à leur structure et aux conditions physico-chimiques de l'environnement (température, pH, électrolytes, etc.) (Casas, 2005).

La membrane plasmique est la structure primaire impliquée dans ces processus. Les métaux traces sont piégés par les organismes aquatiques par deux voies principales, à partir de l'eau (voie directe) et à partir de la nourriture (voie trophique). La pénétration des métaux traces nécessite donc le franchissement de structures biologiques spécifiques comme le revêtement extérieur et surtout l'épithélium branchial pour les contaminants présents dans l'eau, et l'ensemble du tractus digestif pour les métaux associés aux particules ou contenus dans les proies ingérées.

Toutes ces voies sont possibles pour un même métal et leur importance relative est fonction de la forme chimique sous laquelle le métal est dans le milieu. C'est la coexistence de ces mécanismes et la dynamique de la spéciation qui rend si complexe la notion de biodisponibilité. Les caractéristiques de l'interface Environnement - Organisme ont une influence importante sur la forme métallique accumulée. Cette interface est une membrane lipidique, non polaire, imprégnée de molécules qui vont intervenir dans le transport de substances polaires essentielles à travers la membrane (Gourlay-Francé et al, 2011).

I.3 Le rouget barbet de vase comme bioindicateur

Les poissons sont des bioindicateurs bien identifiés des changements environnementaux, y compris la pollution en métaux traces, notamment par leur capacité d'accumuler ces polluants chimiques. Certains organes de poissons telles les branchies, le foie, le rein et les muscles sont la plupart du temps utilisés pour des investigations en métaux toxiques (Stankovic et Stankovic, 2013).

I.3.1 Choix de l'espèce

Un bon indicateur biologique de pollution doit être choisi en fonction de sa distribution géographique, pour sa durée de vie (relativement longue de préférence), pour sa taille, et pour la facilité de son échantillonnage. Il faut également qu'il soit abondant et tolérant aux eaux saumâtres car ce sont les eaux côtières qui sont les plus susceptibles d'être polluées.

Pour ce travail nous avons choisi le rouget de vase (Figure 03) par sa position dans la chaîne trophique, sa répartition bathymétrique et géographique, et son importance économique et gastronomique notamment en Méditerranée. Elle nous renseigne donc sur la salubrité aussi bien du milieu que des produits halieutiques, fait l'objet des études de biomonitoring dans des programmes régionaux et nationaux comme Med Pol (programme méditerranéen) (Filipović et Raspor, 2007., Stankovic et Stankovic, 2013).

Dans le milieu marin, le rouget barbet de vase répond à la plupart de ces conditions :

- Par leur mobilité, ils sont représentatifs des perturbations à l'échelle de portions de bassin versant
- Présents dans le milieu assez longtemps pour fournir une image représentative de la qualité de ce dernier, elles ont des cycles de plusieurs années
- Ils ont un rôle clé dans de nombreux écosystèmes marins et sont également d'un intérêt croissant pour la pêche à travers le monde, consommés par les humains, leur utilisation comme bio indicateur permet l'évaluation de contaminants présents dans leurs tissus de leurs organes.



Figure 03 : rouget de vase (Photo personnelle)

I.3.2 Présentation de l'espèce

Le rouget est un poisson de la famille des Mullidés appelée *Mullus barbatus* Linnaeus, 1758 (figure 02).

En Algérie ce poisson est connu sous le nom rouget de vase.

Les Mullidés sont des poissons de petite taille avec un corps légèrement comprimé latéralement ; sa face ventrale est plate ; les yeux sont situés près du profil dorsal ; la bouche est petite ; dents excessivement fines sur les mâchoires.

La ligne latérale est bien marquée avec 31 à 35 écailles. Présence de deux nageoires dorsales bien séparées dont la première est entièrement épineuse, tandis que la seconde se trouve alignée à la nageoire anale, avec absence de la vessie gazeuse.

En Méditerranée, le genre *Mullus* regroupe deux espèces très abondantes avec une différence d'habitat : le rouget de roche pour *M. surmuletus* et le rouget de vase pour *M. barbatus*. En plus de cette différence de répartition, ces rougets se distinguent aussi morphologiquement (Fischer et al, 1987).

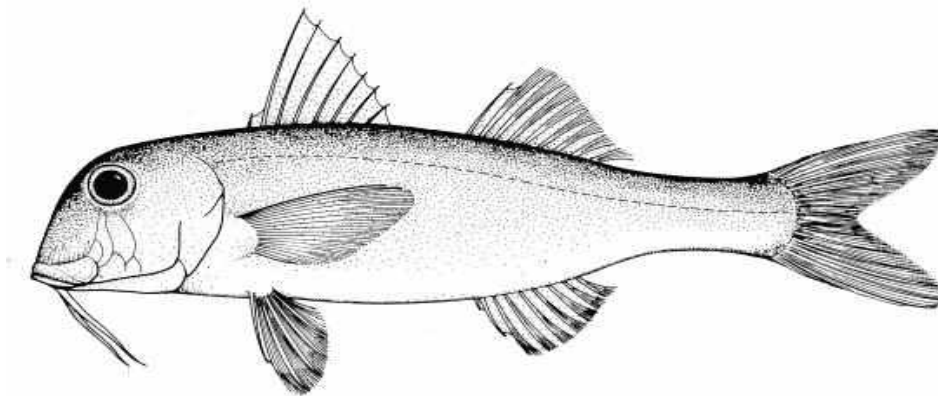


Figure 04 : Aspect générale du rouget barbet de vase *M barbatus*

I.3.3 Biologie et systématique

En Méditerranée, la ponte des femelles est observée au printemps et en début d'été ; les larves sont pélagiques et vivent au voisinage des côtes, les juvéniles gagnent le fond à une taille de 3 à 4 cm.

La première maturité sexuelle est de 14 à 15,5 cm chez les femelles et de 11 à 14 chez les mâles. Le régime alimentaire du rouget barbet de vase est très diversifié, principalement des invertébrés benthiques (crustacés, vers, échinodermes, mollusques, etc.) (Suquet et al, 2001., Louisy P, 2002).

Ce poisson vit souvent en groupe. En cas de danger, les mullets dressent leur première dorsale, probablement pour paraître plus gros et impressionner l'éventuel prédateur. Les barbillons sont alors repliés dans des encoches sous la tête. Le groupe entier s'enfuit. (Louisy P, 2002).

Généralités

L'espèce *Mullus barbatus* est définie par la place qu'elle occupe dans la classification zoologique Fisher et *al* (1987) comme suit :

Règne : Eukaryota

Sous-Règne : Metazoa

Phylum : Chordata

Sous-Phylum : Craniata

Embranchement : Vertebrata (vertébrés)

Super-Classe : Gnathostoma

Classe : Osteichthyes (poissons osseux)

Ordre : Les perciformes

Sous ordre : Percoïdes

Famille : Mullidae

Genre: Mullus

Espèce : *Mullus barbatus*

I.3.4 Habitat et répartition

Du point de vue géographique, *M barbatus* présente une large répartition (Figure 05) ; dans la partie est de l'océan Atlantique des côtes Sénégalaises jusqu'aux côtes Françaises ainsi dans toute la Méditerranée et la mer noir (Fischer et *al*, 1987).

En Méditerrané, cet espèce démersale vit sur les fonds de vase, de sable ou même de gravier à des profondeurs allant de 10 à 500m (Suquet et *al*, 2001).

En Algérie *M. barbatus* de la côte algérienne se rencontre, entre 20 et 200 mètres de profondeur, avec une forte abondance entre 20 et 50 mètres. Ce poisson fréquente essentiellement les fonds de vase à octocoralliaires et tolère de grandes variations de température (de 12° C à 24° C) (Aissat, 2010).



Figure 05 : Répartition géographique de *Mullus barbatus*.
(www.sealifebase.org)

I.3.5 Régime alimentaire

Le rouget de vase se nourrit de petits animaux, mollusques, vers et crustacés, vivant dans les interstices de la vase, qu'il repère grâce à ses barbillons et capture en fouillant vivement le sol meuble. Cette action laisse parfois des traces importantes au sol. Les larves planctoniques se nourrissent de zooplancton (Louisy P, 2002).

I.3.6 Pêche et utilisation

Pêche semi-industrielle, artisanale et sportive. La plupart des pays de la zone ne fournissent pas de statistiques par espèce (prises totales 29 337 t en 1983). Les experts consultés estiment les captures annuelles à 4 538 t en Turquie, 1820 en Algérie, 1 250 en Espagne, 340 en France, 270 en Yougoslavie, 241 au Maroc et 177 à Chypre. Engins: sennes de plage, chaluts et filets maillants de fond, verveux, lignes à main et pêche sous-marine

Régulièrement présent sur les marchés de Méditerranée, occasionnellement à rarement en mer Noire, est commercialisé frais, réfrigéré, congelé et salé.

Selon le dernier texte de l'Union Européenne, en date du 21/12/2006, la capture de tout individu de moins de 11 cm est interdite quelle que soit la technique utilisée (Sylvie et *al in* Doris, 2014).

Zone d'étude

II Zone d'étude

II.1 Présentation de la mer Méditerranée

La mer Méditerranée est un bassin fermé relié à l'océan Atlantique par le seuil étroit du détroit de Gibraltar (Figure 06). Elle couvre une superficie d'environ 2,5 millions de km², s'étend d'Est en Ouest sur approximativement 3 800 km et la distance Nord-Sud maximale entre la France et l'Algérie est d'environ 900 km.

Le détroit de Gibraltar est un seuil large de 14 km et profond de 300 m. La Méditerranée est aussi reliée à la mer Noire par le détroit des Dardanelles dont la largeur maximale n'est que de 7 km avec une profondeur moyenne de 55 m. La liaison avec la mer Rouge se fait par le canal de Suez.

La Méditerranée est divisée en deux bassins principaux, occidental et oriental, séparés par le canal de Sicile d'environ 150 km de large avec une profondeur maximale de 400 m. La mer Adriatique peut être également considérée comme une zone séparée située au nord du détroit d'Otrante (Fredj et Menardi, 2001).



Figure 06 : La Région méditerranéenne et ces deux bassins (Occidental et oriental)
(SeaWiFS Project, 2006)

II.2 Description de la côte algérienne

Le bassin algérien est localisé au Sud du bassin occidental méditerranéen à une latitude de 35° à 40° Nord pour une longitude de 2° Ouest à 7° 45' Est. Il est situé à l'Est de la Mer d'Alboran, entre l'Algérie au Sud, les îles Baléares au Nord-Ouest et la Sardaigne au Nord Est.

Zone d'étude

L'Algérie dispose d'une large façade maritime qui se situe au cœur de la Méditerranée. Partie intégrante du sous-continent Nord-Africain, et s'étend sur une superficie de 2 381 741 km², longue d'Est en Ouest la Méditerranée sur 1 622 km et s'étire du Nord vers le Sud sur près de 2000 km. Du point de vue écologique, le littoral algérien est riche et diversifié.

Sa façade maritime longue alterne rivage rocheux, plages sablonneuses et zones humides. Ce littoral est caractérisé par un plateau continental réduit à l'exception de la région de Ghazaouet (wilaya de Tlemcen) à l'extrême Ouest, et la région d'El Kala (wilaya d'El Taref) à l'extrême Est (Benzohra et Millot, 1995).

Ainsi la côte algérienne peut se diviser en trois grands secteurs (figure 07) :

- le secteur occidental (A) : de la frontière algéro-marocaine à l'Ouest jusqu'à Ténès à l'Est
- le secteur central (B) : de Ténès à Dellys
- le secteur oriental (C) : de Dellys à l'Ouest jusqu'à la frontière Algéro-tunisienne à l'Est

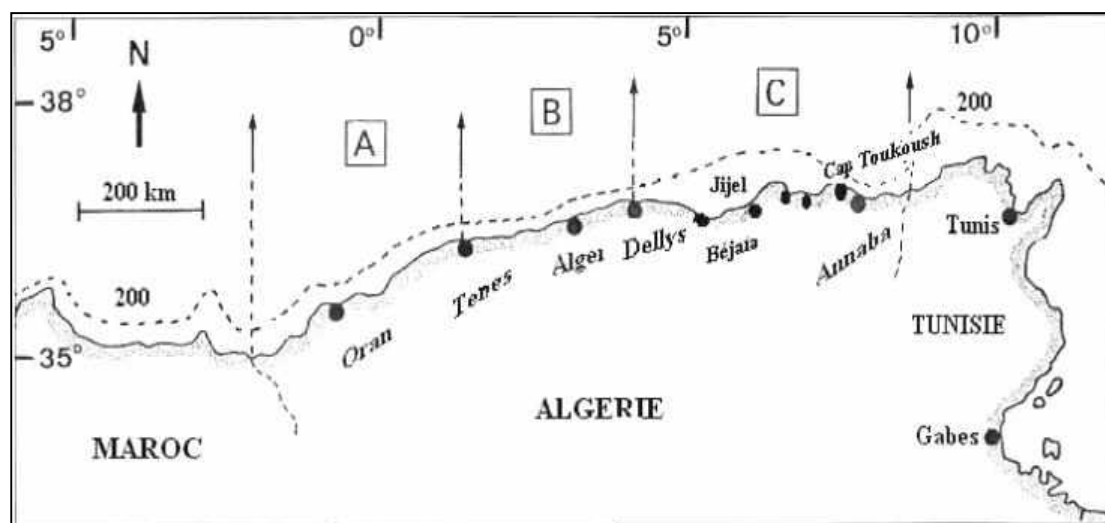


Figure 07 : Carte du bassin algérien (A : région Ouest ; B : région Centre ; C : région Est)

La superficie maritime sous juridiction nationale offre environ 10 millions d'hectares aux activités de pêche, mais la majeure partie de la flottille exploite seulement le plateau continental (Lalami, 1979).

II.2.1 Baies et golfes de la cote algérienne

La cote algérienne, elle se présente comme une succession de baies et de golfes plus au moins ouverts séparés par des régions très escarpées (figure 08). Les hautes falaises qui bordent en générale cette côte sont naturellement soumises à des érosions marines et éoliennes (Grimes, 2010), et selon Refes (2011), ces falaises forment des

Zone d'étude

abris efficaces contre les vents d'Ouest et du Nord-Ouest, en conséquent, les baies et golfes algériens sont généralement plus protégés à l'Ouest qu'à l'Est.

Allant d'Ouest en Est, les baies et golfes se présentent comme suit : golfe de Ghazaouet ; golfe d'Oran ; golfe d'Arzew ; baie de Bou-Ismaïl ; baie d'Alger ; golfe de Bejaïa ; baie de Jijel ; golfe de Skikda ; golfe de Annaba ; cote d'El Kala.

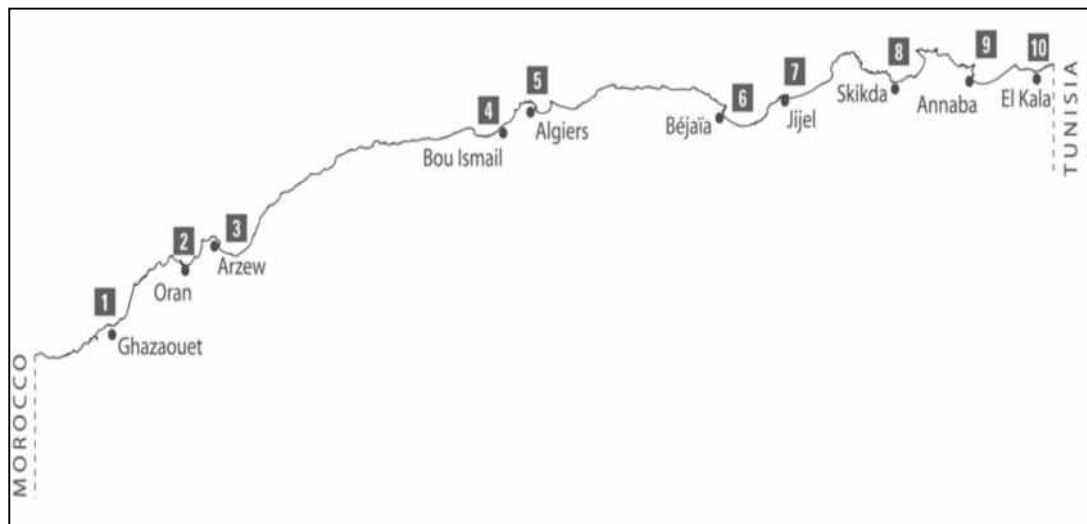


Figure 08 : Baies et golfes de la cote algérienne

II.2.2 Caractéristiques des fonds

La côte algérienne se caractérise par une nature essentiellement rocheuse. De petites chaînes de montagne séparent certaines plaines (comme la Mitidja et la plaine d'Annaba) du rivage. La topographie sous-marine correspond à celle de la côte :

- une succession de baies d'importance inégale présentent un fond à substrat meuble, favorable aux arts traïnants. Ces fonds s'étendent en pente douce jusqu'à l'isobathe 800m bien que souvent interrompus de vallées sous-marines ;
- des fonds rocheux avec des fosses profondes, correspondant aux zones littorales montagneuses.

Les différents secteurs de la côte sont caractérisés par un plateau continental très réduit, voire absent. Le talus continental est très étroit ; sa largeur est d'environ 10 milles marins. Les fonds de 100 m sont situés à moins de 5 milles marins des côtes (Lalami, 1979).

Cette marge continentale se distingue, aussi, par la présence de vallées sous-marines et de canyons (canyon d'Arzew ; canyon de Mostaganem ; canyon de Khadara ; canyon de Guelta ; canyon de Tarzouf ; vallée des Dahra ; canyon de Zemmouri ; canyon de Bejaïa ; canyon de Skikda ; canyon de Annaba), qui coïncident avec le réseau hydrographique actuel ou ancien (Vanney et Genesseeux, 1979).

Sur la cote algérienne tout comme le bassin méditerranéen la bathymétrie détermine la répartition et l'abondance des ressources biologique marine avec des tranches de 50m

Zone d'étude

(0 à 200m), de 100m (200 à 500) et de 1000m dans les grandes profondeurs dont les premières tranches correspondantes au plateau continental (Figure09).

(Fredj et Menerdi, 2001)

II.2.3 Courantologie, Hydrologie et facteurs du milieu

Circulation des eaux le long des côtes algériennes

- Les eaux de surface

En méditerranée la circulation de l'AW (Atlantic Water) à l'échelle du bassin décrit des gyres avec un écoulement le long du plateau et dans le sens cyclonique (inverse des aiguilles d'une montre) qui peuvent subdiviser dans des veines ou former des branches. Dans le sud de chaque bassin, occidental et oriental, les parties de ces gyres sont nettement instables et sont identifiées comme le Courant Algérien et le Courant Libyo-égyptien, respectivement (Doglioli A.M, 2010)

La circulation générale le long de la côte algérienne est dominée par la circulation de l'eau d'origine atlantique (AW) (figure 10). C'est une branche du grand tourbillon anticyclonique de la partie orientale de la mer d'Alboran, qui quitte la côte espagnole aux environs d'Almeria pour rejoindre la côte algérienne à l'est d'Arzew vers 0° sous forme d'une veine structurée et il prend la dénomination de courant algérien, générant des tourbillons anticycloniques et des «événements» (events) qui se propagent vers l'est (en aval), à une vitesse de quelques km par jour (soit quelques cm/s) et elles peuvent également rester stationnaires pendant des semaines ou des mois (Millot et Taupier-Letage, 2005)

La grande taille de deux de ces structures présentes à ce moment au large de l'Algérie et leur efficacité dans la diffusion vers le large de l'AW, dans ce cas principalement vers les îles Baléares, Comme les événements sont grands et profonds, l'élargissement des plateaux tunisien et sarde les empêche de continuer à travers le Canal de la Sardaigne, de sorte qu'ils dérivent vers le large, guidés par la topographie. Ils se séparent du courant qui les a générés et deviennent des « tourbillons du large » (open-sea eddies) et resteront piégés dans le sous-bassin Algérien. . Quelques tourbillons peuvent se propager plus ou moins directement dans l'ouest algérien. (Millot et Benzohra, 1995).

Zone d'étude

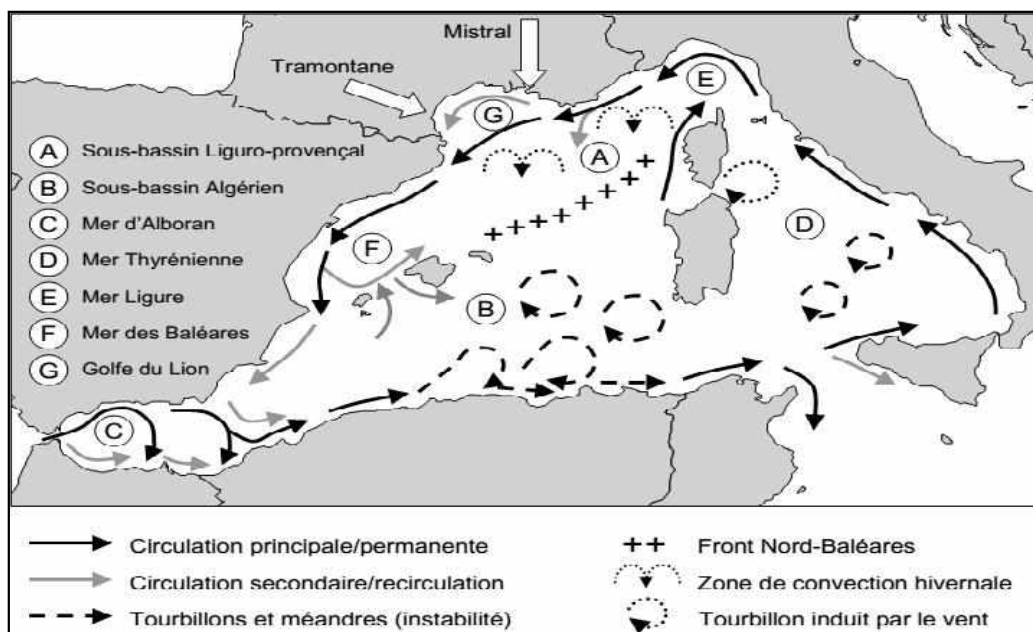


Figure 10 : Circulation de l'eau de surface d'origine Atlantique (AW) dans le Bassin Occidental de la Méditerranée (d'après (Millot C. et Taupier-Letage I, 2005))

- Circulation des eaux intermédiaires et profondes

La LIW(Levantine Intermediate Water) est l'eau méditerranéenne produite en plus grande quantité, plusieurs sites ont été proposés comme possibles lieux de formation de cette eau (figure11), compris les tourbillons anticycloniques présents toute l'année dans le sud-Levantine, mais elle se forme principalement au sud sud-ouest de l'île de Rhodes Dans la partie nord du sous-bassin Levantine en période hivernale. En prenant le chemin de l'ouest, dans le Tyrrhénien la LIW circule à une profondeur entre 200 et 600 m. Une veine traverse le canal de Corse qui a un seuil de 400 m, tandis que le reste continue à tourner dans le sous-bassin et sort dans la partie nord du canal de Sardaigne. Quand cette veine entre dans le sous-bassin algérien, une partie de la LIW peut être entraînée vers le large par les tourbillons algériens (Doglioli A.M, 2010)

Benzohra et Millot (1995) ont montré également que les eaux intermédiaires levantines, après avoir fait le tour de l'ensemble de la Méditerranée occidentale, circulent vers l'est d'une manière relativement continue le long de la pente algérienne

La circulation de l'eau profonde le long de la côte algérienne, où elle dépend des courants de moyenne échelle liés aux vieux tourbillons anticycloniques du large.

Cette eau profonde se forme en surface en période hivernale dans la partie nord du bassin occidental, où elle coule en profondeur le long du plateau continental (Millot. et Taupier-Letage, 2005).

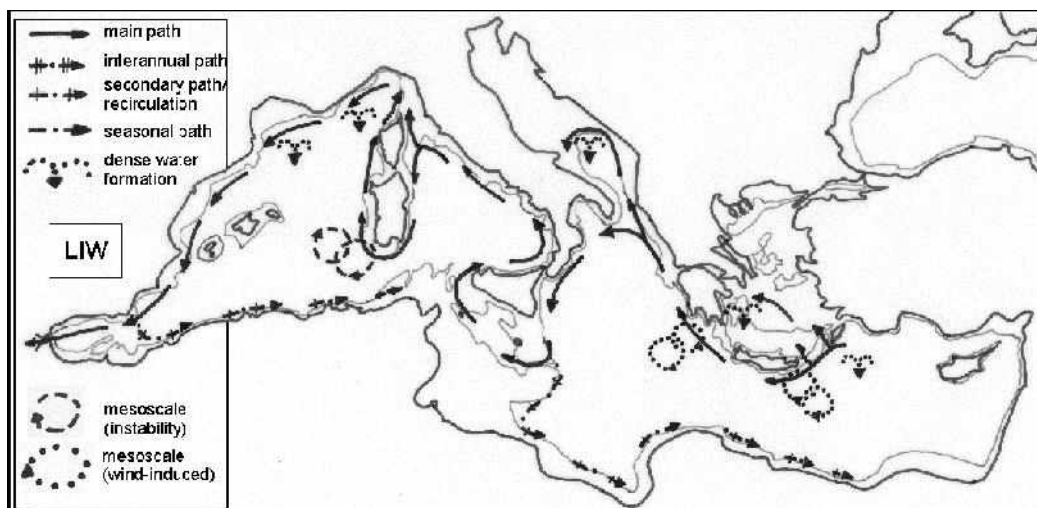


Figure 11 : Circulation de la LIW dans le bassin de la méditerranée (Millot et Taupier-Letage, 2005). L'isoligne représente les 500 m de profondeur

Température et salinité des eaux littorales

Les courants constituent les mouvements les plus puissants et les plus continus qui affectent les eaux marines. En surface, l'eau du courant algérien est présente tout le long de la côte algérienne et se caractérise par une température moyenne de $20,50^{\circ}\text{C}$ et une salinité inférieure à $37,10\text{‰}$ (Millot, 1985).

Selon le même auteur, au niveau de 20 m, le taux de salinité accuse une diminution très nette. Au niveau de 50 m et 100 m, le courant algérien s'éloigne sensiblement du littoral en raison de son instabilité, le taux de salinité est alors de $36,8\text{‰}$ dans le secteur Ouest et 37‰ dans le secteur Est. Les températures maximales des niveaux 50 et 100 m varient entre $15,50^{\circ}$ et $16,27^{\circ}\text{C}$.

II.2.4 Principales Caractéristiques climatiques

Le littoral algérien à l'instar de l'ensemble de la région méditerranéenne est caractérisé par son climat typique ; chaud et sec en été, doux et relativement humide en hiver. Ces conditions sont dues à l'alternance de brise de mer fraîche et humide et de brise de terre chaude et sèche.

Température

Les régions côtières sont caractérisées par un climat modéré. Généralement, sur le littoral algérien la température minimale de l'air ne s'abaisse pas au-dessous de 0°C et la maximale ne dépasse pas 4°C . La moyenne annuelle de température est de 20 , avec des moyennes mensuelles extrêmes de 28 à 35°C en mois d'août et 23°C en avril (Boutiba, 2004)

Les précipitations

Les précipitations du nord de l'Algérie sont liées principalement à l'influence de l'arrivée de fronts dépressionnaires du nord nord-ouest, souvent de l'Atlantique.

Zone d'étude

Des variations spatiotemporelles sont mises en évidence dans le littoral algérien, avec une diminution de considérable de ma cote vers l'intérieur de pays ; à une trentaine de kilomètres de la mer au sud le pic de janvier est déjà réduit d'environ 30%, ainsi la saison des pluies est essentiellement en hiver.

La région de l'est la côte algérienne est caractérisée par un climat méditerranéen à caractère sub-humide avec une pluviométrie moyenne de 900 mm par an, dont la période d'octobre à avril représente 75 % de la pluviométrie moyenne annuelle avec des précipitations maximales au mois de décembre. (O.N.M, 2010)

Dans la région occidentale plus de 60% du total annuel des pluies est enregistré pendant la seule saison hivernale. Le mois de janvier enregistre 30% de la pluie littorale annuelle, tandis que le mois de décembre enregistre 10 % (Bouras D., et al, 2007)

Régime des vents

Dans la région orientale du littoral algérien Les observations réalisées par les stations météorologiques d'El Kala, d'Annaba, de Skikda, de Jijel et de Bejaïa entre 2000 et 2005 indiquent la prédominance absolue des vents du nord-ouest, particulièrement en période hivernale, où on remarque une légère diminution de la fréquence des vents en printemps et en été. Cette diminution de la fréquence des vents de secteur nord-ouest est compensée par une augmentation des vents du nord-est en période estivale (O.N.M, 2005 in Refes).

Les observations marines côtières et les données axées sur 30 ans montrent que les vents du secteur ouest algérien sont dominants pendant les saisons automnales et hivernales, avec une direction presque perpendiculaire, par endroit à la côte, varie entre 0 et 80 Km/h Signons, la présence du vent chaud (Siroco) en provenance du Sud (Bouras D., et al, 2007).

Les effets de houles ont été étudiés pendant plus de deux ans le long du littoral algérien par Leclair (1972). Cet auteur a pu caractériser le régime saisonnier de ces houles par une rose annuelle avec deux directions principales :

- La première direction est représentée par 80 % de ces houles de direction W.N.W. (300°) qui se produisent l'hiver et qui dure en moyenne de 8 à 10 s.
- La deuxième direction est N.N.E. (20 - 40°) dont la majorité se produit pendant l'été.

II.2.5 Réseau hydrographique

Le réseau hydrographique aboutissant en mer compte 31 oueds (Figure12), dont les plus importants sont les oueds Tafna, Chelliff, Mazafran, El Harrach, Soummam, Sebaou, Isser, El Kebeir, Saf Saf, Seybouse. Ce réseau alimente le milieu marin en apports terrigènes. Les oueds constituent des collecteurs de tous les polluants issus des activités humaines, agricoles et industrielles. (Grimes, 2010).

Zone d'étude

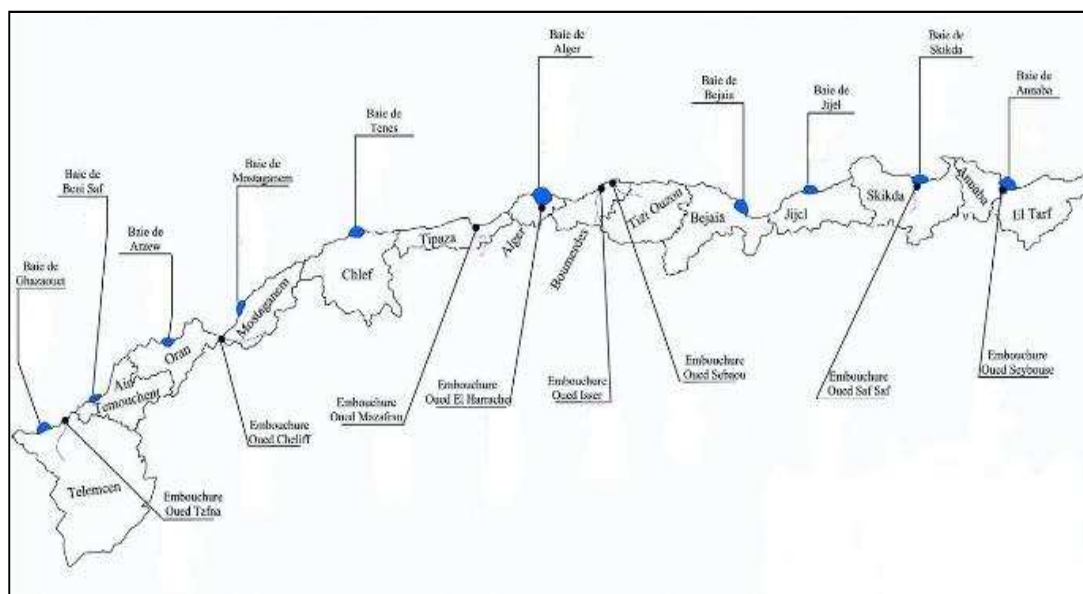


Figure 12 : Les principaux oueds Algériens (Grimes, 2010)

II.3 Biodiversité de la côte algérienne

Les inventaires systématiques de la faune et de la flore sous-marine ne sont pas encore achevés, mais ils montrent que le bassin algérien est d'une remarquable richesse spécifique en termes d'invertébrés, des végétaux et de poissons.

Comme tout le pourtour Méditerranéen, la côte algérienne présente un « hot spot » de la biodiversité marine, dont on recense 6488 espèces marines sur la base de travaux réalisés depuis 1893 à nos jours sur l'ensemble de la côte algérienne avec espèces d'algues 1297, 4 phanérogames, 4753 d'invertébrés, 422 poissons, 3 tortus et 9 mammifères ; mais seulement 3793 qui sont confirmés (Refes, 2011).

II.4 Principales pressions anthropiques le long de la côte algérienne

La population du domaine exclusivement littorale présente une densité très élevée, soit près de 800 hab/km², très loin de la moyenne nationale. Cette forte pression humaine, qui le plus souvent s'explique par des considérations socio-économiques, génère de fortes pollutions multiformes (organique, chimique, thermique, bactérienne...).

L'industrie algérienne dominée par les activités pétrochimique, chimique, sidérurgique et aujourd'hui agroalimentaire s'est concentrée dans la bande littorale où l'on recense plus de 50 % des unités industrielles nationales. La zone algéroise concentre à elle seule 38 % des unités industrielles du pays.

Les zones côtières les plus affectées par la pollution hydrique, sont adjacentes aux grandes métropoles (Alger, Oran, Annaba) ou bien voisines des complexes industrialo-portuaires (Ghazaouet, Mostaganem, Arzew, Béjaia, Skikda). Ces zones sont le réceptacle de diverses sources de pollution :

Zone d'étude

(i) Les rejets domestiques des grandes villes maritimes ; Alger, Annaba et Oran sont les villes les plus exposées aux conséquences de la pollution organique.

(ii) Les rejets des industries chimiques et pétrochimiques ; même s'il est difficile d'être exhaustif et sans les hiérarchiser on retrouve : **les métaux lourds**, les hydrocarbures et les composés organiques, l'acide sulfurique, les matières fibreuses et les substances chromiques, les éléments basiques, les composés azotés, les cyanures, les catalyseurs usagés et les goudrons, la soude, les pesticides, les détergents les organo- chlorés.

(iii) Les rejets des centrales thermiques : les eaux de refroidissement des unités de SONELGAZ augmentent la température des eaux marines et leur teneur en chlore (Marsat El Hadjadj, Alger, Cap Djinet).

(iv) Le lessivage des sols des grands périmètres agricoles (littoral centre et plaine d'Annaba surtout) élève la teneur en éléments nutritifs des zones marines voisines (rejets dû à la fabrication des fertilisants agricoles à Annaba) (Grimes, 2010).

Tableau 1 : Principales sources de la pollution industrielle des wilayas littorales (Grimes, 2010).

Wilayas littorales	Sources de pollution industrielle
Tlemcen	ALIZINC
Béni Saf	Ciment, Ferphos Sablière Targa
Oran	Pétrochimie, ENGI, Alzofer, EMB, Fertlage
Mostaganem	Soachlore, Giplait, Megisserie, Papier, Sucre, Agroalimentaire
Chlef	PMI-PME, Alufer, Alumetal, Papier, verrerie
Tipaza	PMI-PME, Alufer, Alumetal, Papier, verrerie
Alger	Corps gras, Agroalimentaire, Papier, cosmétique, centrale électrique, Tannerie hydrocarbures
Boumerdès	Laiterie, Agroalimentaire, Aluminium, Médicaments, centrale électrique
Tizi-Ouzou	Abattoirs, Agroalimentaire, Laiterie, huileries, Electronique, industries Cotonnière
Bejaïa	Agroalimentaire, Corps gras, Emballage, hydrocarbures, Naphtal
Jijel	Conserverie, Agroalimentaire, Verre, Central électrique, Tennarie
Skikda	Pétrochimie, Centrale électrique, Gaz industriel
Annaba	Agroalimentaire, Ferphos, Ferroviaire Arcelor Mittal, centrale électrique, engrais azotés et phosphatés
El Kala	Conserverie, Agroalimentaire, Galvatube, Aciérie, Centre d'enfutage

*Matériel et
méthodes*

III Matériel et méthodes

III.1 Travaux effectués en mer

III.1.1 Récolte des échantillons

L'échantillonnage a été effectué à bord du navire de recherche « Grine Belkacem » lors de la campagne d'évaluation des ressources démersales (ALDEM 2013) réalisée par le CNRDPA. Ceci nous permet d'être sûrs de leur état de fraîcheur, de connaître la date de leur capture et de leur lieu de pêche. Toutes ces informations sont précisées dans une fiche d'échantillonnage ci-dessous.

III.1.2 Positionnement des stations

Les dates, les horaires, les coordonnées géographiques, correspondant à la position du navire scientifique en début et en fin de chaque pêche réalisées sont regroupées et présentées sous forme de tableau. Les différents traits de pêche réalisés ont été cartographiés (Cartes 01, 02, 03, en annexe).

Le paramètre de stratification retenu est la profondeur, avec les limites bathymétriques suivantes: strate A (20-50m), strate B (51-100m), strate C (101-200 m), strate D (201–500m) et strate E (501-800m).

Tableau 02 : Coordonnées géographiques des traits de pêche

N°	Wilaya	Date	Strate	Début de filtrage		Fin de virage	
				Latitude	Longitude	Latitude	Longitude
41	Tipaza	20/06/2013	B	36° 37,753N	002° 36,376E	36° 37,378N	002° 32,670E
43	Tipaza	21/06/2013	C	36° 46,554N	002° 39,330E	36° 44,469N	002° 35,353E
46	Mostaganem	22/06/2013	B	36° 02,004N	000° 03,097W	36° 03,376N	000° 00,276W
67	Mostaganem	22/06/2013	C	36° 02,004N	000° 03,097W	36° 03,376N	000° 00,276W
54	AinTenuent	24/06/2013	C	35° 40,195N	001° 14,507W	35° 37,640N	001° 16,969W
63	Tlemcen	25/06/2013	C	35° 12,093N	001° 55,546W	35° 11,327N	001° 59,621W
67	Tlemcen	28/06/2013	D	35° 17,806N	001° 45,094W	35° 19,566N	001° 41,494W

III.1.3 Traitement des échantillons

Après avoir le chalut de pêche à bord, on sépare le rouget pour le traité avant de prélever les organes à analysés.

Le traitement des poissons du rouget de vase, consiste à la séparation des poissons en fonction de classes de tailles (mature, immature) (figure 13), ensuite faire la détermination du sexe à partir des gonades



Figure 13 : Photo montre les classes de tailles du rouget de vase

III.1.4 Prélèvement des organes (sous-échantillons)

Dans le cadre de ce travail on a prélevé 3 organes (chaire, foie et gonades).

Les couteaux, les lames et pinces sont en inox inoxydable, lavés au détergent puis à l'eau distillée, séchés et stérilisés.

Les piluliers utilisés ont subi un traitement spécifique. Les couvercles en plastique neufs sont rincés à l'eau du robinet puis à l'eau distillée. Ils sont alors séchés à l'étuve dans des sachets plastiques ouverts. Les sachets sont ensuite fermés et réservés en attendant que les piluliers soient disponibles.

Les cavités abdominales du rouget se vase sont ouvertes (figure 14) afin d'y déterminer le sexe qui se fait directement par l'observation macroscopiques des gonades, puis les prélevés avec le foie et la chaire comme des sous-échantillons à analysés et les mettre dans les piluliers fermés et étiquetés



Figure 14 : Photo Prélèvement des sous échantillons

III.1.5 Conservation des sous-échantillons

Les sous-échantillons sont à congélation à -18°C , afin de stopper toutes réaction enzymatiques et chimiques dans le but de conserver les métaux que contient chaque prélèvement.

III.2 Travaux effectués au laboratoire

III.2.1 Le dosage des métaux traces

Le dosage d'éléments métalliques en trace dans le milieu marin nécessite un contrôle rigoureux et permanent des différentes étapes, car il existe des risques de contamination des échantillons du moment de prélèvement qu'à celui de l'analyse finale. Pour cela, un soin particulier a été apporté aux prélèvements et aux méthodes de dosage des métaux (AIEA, 2001).

➤ Réactifs et matérielles

- Acide Nitrique 65%
- Eau ultra pure (conductivité égale à $0,0054\mu\text{S}/\text{Cm}$)
- Verrerie (Fioles jaugées classe A, béccher classe A, Pipettes jaugées Classe A)
- Balance analytique (précision : 0.001g)
- Purificateur d'eau
- Four à micro-ondes (1000W)
- Plaque chauffante
- Etuve

Nettoyage des instruments

Afin d'éviter les contaminations, tout instrument utilisés sont minutieusement nettoyés et conditionnés selon le protocole suivant :

- Lavage aux détergents commerciaux ;

Matériel et méthodes

- Rinçage à l'eau courante (eau du robinet) ;
- Rinçage à l'eau bidistillée obtenue sur système Milli Q (Millipore) et ayant une résistivité de 18M ;
- Séchage à l'étuve à 70° C pour le matériel en Téflon et à environ 40° C matériel en polyéthylène (tels que les tubes coniques) ;
- Rinçage à l'eau acidulée (100ml pour 1000ml, 10%) préparée à partir d'acide nitrique (HNO₃) concentré à 68% pour analyse ;
- Rinçage à l'eau bi distillée ;
- Séchage à l'étuve.

Ces opérations doivent être effectuées impérativement avant chaque utilisation du matériel.

Lyophilisation

La détermination des concentrations en éléments traces nécessite une lyophilisation. La lyophilisation est le procédé de déshydratation par sublimation (Munsch et al, 2005). C'est à dire que l'eau contenue dans l'échantillon passe directement de l'état solide à l'état gazeux sans passer par l'état liquide, ce qui permet à l'échantillon de maintenir ses propriétés chimiques initiales.

Les échantillons congelés sont immédiatement mis à sécher dans le lyophilisateur à environ -60° C et sous vide (10-1bar) pendant 48 h par un lyophilisateur (modèle CHRIST BETTA 1-8)

Broyage

Les échantillons lyophilisés sont broyés le 20.05.2014 à l'aide d'un mixeur et quelques-uns effrités à la main jusqu'à l'obtention d'une poudre fine. Cette étape permet d'éviter les problèmes de granulométrie lors de l'analyse. Les échantillons en poudre sont récupérés dans les piluliers étiquetés. (Figure 04, en Annexe)

Homogénéisation

Avant chaque pesée, on effectue une homogénéisation manuelle des échantillons ceci dans le but d'avoir une répartition homogène des particules dans l'échantillon.

Extraction des métaux traces

III.2.1.1.1 Minéralisation ou combustion par voie humide

Dans le cas des échantillons biologiques, la minéralisation sera pratiquement similaire que l'on ait à faire à des matières fraîches ou des matières sèches. La méthode de minéralisation retenue dépendra de l'appareillage d'absorption atomique que l'on possède et surtout de la correction des absorbances non spécifiques. Ainsi si l'on dispose d'une correction à effet Zeeman, une simple dilution dans l'acide nitrique sera dans la plupart des cas suffisant.

La température de minéralisation a une grande importance pour les éléments volatils notamment Hg, Se, Cd, Pb, ... ou des pertes non négligeables sont détectables dès

Matériel et méthodes

100°C. Le recours aux réacteurs fermés en téflon et aux fours à micro-ondes peuvent être dans certains cas indispensables (Amiard, 1994).

➤ Principe

La minéralisation est nécessaire avant la mesure des métaux. Elle a pour but de détruire la matière organique et de mettre les éléments à analyser dans leur état ionique le plus oxydé (Andral, 2002).

III.2.1.1.2 Minéralisation à blanc

Cette étape doit permettre l'élimination des matières minérales et des matières organiques tout en rendant la matrice moins ou plus volatile, par l'utilisation d'une température de minéralisation optimisée et contrôlée améliore notablement la sensibilité, ou en utilisant des composés oxydants comme certains gaz (oxygène ou air) et/ou des réactifs chimiques oxydants (acide nitrique, nitrates d'ammonium, de magnésium, ...). La stabilisation de l'élément à doser est obtenue en le transformant en ses formes les plus stables thermiquement (Amiard, 1994).

➤ Pratique

Mettre 5 ml d'acide nitrique (HNO_3) concentré à 65 % dans chaque godet à téflon, puis fermer hermétiquement, et poser sur plaque chauffante à 120° C pendant 2:30 heures. Laisser refroidir les godets, verser l'acide dans un récipient en travaillant sous hotte puis rincer les godets à l'eau bidistillée et sécher à l'étuve à environ 70°C pendant 20 minutes.

III.2.1.1.3 Minéralisation des sous-échantillons

Selon le protocole décrit par le PNUE MED POL (2003 et 2004), la minéralisation a lieu sous hotte aspirante.

➤ Pratique

Dans un godet en téflon, peser environ 0,5 g d'échantillon lyophilisé. Y ajouter 5 ml d'acide nitrique (HNO_3) concentré à 65%, puis fermer hermétiquement. Laisser les échantillons agir à température ambiante pendant une nuit (minéralisation à froid) afin d'éviter un début de réaction trop brusque, puis les mettre sur plaque chauffante à 120° C pour le cadmium, le plomb, le zinc, le chrome et le cuivre et à 90° C pour le mercure pendant 2,30 à 3 heures.

Une fois le temps écoulé et après refroidissement, ouvrir délicatement les godets, et rincer les parois au minimum trois fois avec de l'eau bidistillée puis récupérer les rinçages dans des tubes en polypropylène de 50ml. Dans le cas du mercure, on a ajouté 1 ml de bichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 5%) (50g pour 500ml à 10%).

Pour chaque série de minéralisation on réserve un godet pour témoin (le blanc) et un godet pour l'échantillon d'intercalibration. (Figure 05 en annexe)

Les tubes, bien étiquetés, sont ensuite conservés au réfrigérateur à + 4° C jusqu'au moment du dosage afin d'éviter toute perte et contamination.

III.2.1.1.4 Analyse des métaux traces

Sur la base de l'évaluation de la qualité des produits de la mer Méditerranée par référence à leur teneur en métaux traces faites par le PNUE MED POL (2003 et 2004), et l'AIEA (2004), la méthode indiquée est la spectrophotométrie d'absorption atomique SAA.

III.2.1.1.5 Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)

La spectrométrie d'absorption atomique (AAS) est une technique décrite pour la 1^{ère} fois par Walsh (1955). AAS étudie les absorptions de lumière par l'atome libre. C'est une des principales techniques mettant en jeu la spectroscopie atomique dans le domaine UV-visible utilisée en analyse chimique. Elle permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques (métaux et non-métaux). Les applications sont nombreuses étant donné qu'on atteint couramment des concentrations inférieures au mg/L (ppm).

➤ Principe :

L'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. Le spectre d'absorption atomique d'un élément est constitué d'une série de raies de résonance, tous originaires de l'état électronique fondamentale et finissent dans différents états excités.

En général, la raie de la transition entre l'état fondamental et le premier état excité définit la plus forte capacité d'absorption, et c'est la raie habituellement utilisée. Les transitions entre l'état fondamental et l'état excité se produisent uniquement lorsque le rayonnement incident, provenant d'une source lumineuse, est exactement égale à la fréquence d'une transition spécifique. Une partie de l'énergie de la radiation incidente I est absorbée. Le rayonnement émis est donné par I . (Patnaik P, 2004).

Loi de Beer – Lambert : L'intensité de l'absorption dépend directement du nombre de particules absorbant la lumière selon la loi de Beer-Lambert. D'après cette dernière, la densité optique d'une solution d'une substance absorbante dans un solvant transparent est proportionnelle à l'épaisseur de la solution traversée et à la concentration des substances absorbantes de la solution (Audigie et al, 1985).

$$I = I_0 \cdot e^{-K.L.C}$$

La lecture s'effectue en absorbance (A) ou en densité optique (DO) :

$$A = DO = \log I_0/I = \epsilon.L.C$$

Où :

I : Intensité de l'énergie lumineuse transmise (émergente).

I_0 : Intensité de l'énergie lumineuse émise (incidente).

Matériel et méthodes

ϵ : Coefficient d'absorption atomique (constante).

L : Longueur du trajet optique (constante).

C : Concentration de l'élément absorbant (analyte).

La proportionnalité entre l'absorbance et la concentration permet de calculer les teneurs dans les échantillons. La formation d'atomes neutres peut être réalisée de deux manières différentes :

- Par vaporisation et atomisation dans une flamme (SAA flamme) ;
- Par pyrolyse et atomisation dans un four en graphite (SAA sans flamme ou Four).

Le premier procédé (SAA flamme) est moins sensible et est employé pour déterminer les teneurs en Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn dans la matière vivante. La seconde technique (SAA sans flamme) est utilisée pour le Cd dont les teneurs sont beaucoup plus faibles en règle générale (Perez et al, 2000).

➤ Appareillage

L'appareil employé pour le dosage des éléments métalliques est un spectrophotomètre Perkin Elmer AAnalyst 700 , type correction de l'absorbance non spécifique (ANS) par utilisation de l'effet Zeeman. Cet appareil est principalement constitué de : Source d'atomisation, source de radiation, système de miroirs, brûleur, four à graphite, monochromateur, détecteur relié à un amplificateur, dispositif d'acquisition.

Les instruments de base pour la spectrométrie d'absorption atomique comportent quatre parties principales: Le faisceau lumineux issu de la source (1) traverse la chambre d'absorption (flamme ou four) (2) dans laquelle l'élément se trouve porté à l'état atomique, avant d'être focalisé sur la fente d'entrée d'un monochromateur (3) qui sélectionne un intervalle très étroit de longueurs d'onde. Le trajet optique se termine sur la fenêtre d'entrée du détecteur (4) (Patnaik P, 2004)

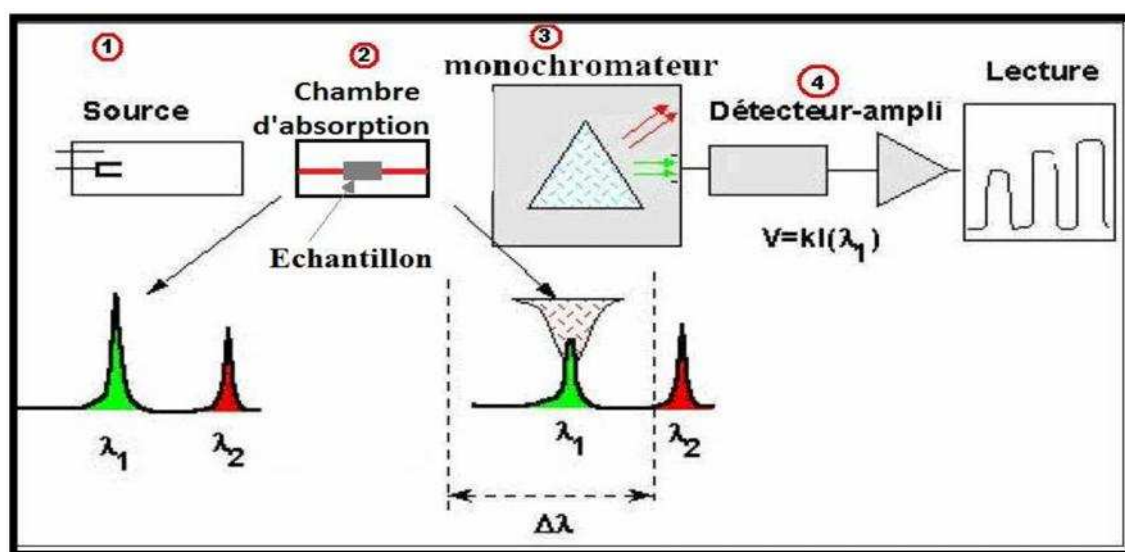


Figure 15 : Les instruments de base pour la spectrométrie d'absorption atomique

III.2.1.1.5.1 Source lumineuse

Elle consiste à émettre une radiation de résonance par l'élément même qu'on veut doser. Les sources d'émission doivent être stables dans le temps, présenter une luminance élevée pour le spectre de l'élément avec un fond continu faible et enfin avoir une durée de vie assez longue. Elles sont généralement constituée de lampe à cathode creuse ou lampe à décharge électronique (Pinta M, 1979).

➤ Les lampes à cathode creuses

Elle existe pratiquement pour tous les éléments métalliques, notamment les métaux lourds. Dans une lampe à cathode creuse commerciale (figure 16), la cathode possède une forme cylindrique creuse, fermée sur un côté. La lampe est scellée et contient un gaz rare (Argon ou Néon) à une pression de quelques mbar. Pour une intensité électrique de 10 mA (à environ 500 V) on a : Une émission d'électrons hautement énergétiques à la cathode qui provoque une ionisation du gaz de remplissage (Argon ou Néon), les cations formé bombardent ensuite la cathode ce qui provoquera éjection d'un atome de métal excité, le retour à l'état fondamental de ce dernier s'accompagnera d'une émission d'énergie sous forme d'une radiation spécifique. (Brokaert., José A. C, 2005)

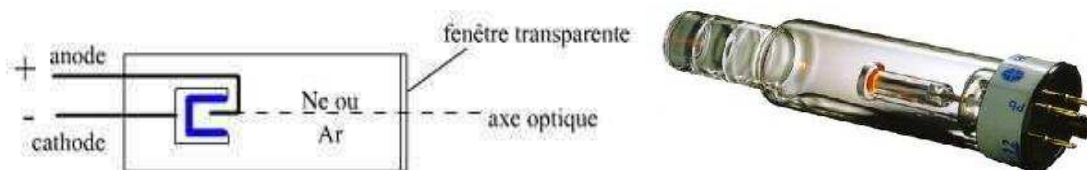


Figure 16 : Cathode creuse source pour la spectrométrie d'absorption atomique

➤ Les lampes à décharge électronique

Les lampes à décharge ont été surtout utilisées pour l'analyse des éléments alcalins et volatils. Elles sont remplacées, à l'heure actuelle, par les lampes à cathode creuse ou les lampes sans électrode (Lynch J, 2001)

III.2.1.1.5.2 Introduction des échantillons en solution

- **Nébuliseur pneumatique :** En général, les échantillons destinés à une analyse par spectrométrie atomique sont pour la plupart dissouts en milieu aqueux et introduit dans l'atomiseur par un nébuliseur, celui-ci aspire l'échantillon liquide à travers un capillaire par un flux de gaz à haute pression qui s'écoule autour de l'extrémité du tube (effet Bernoulli). Ce mécanisme de transport du liquide est appelé aspiration. La vitesse très élevée du gaz provoque la rupture du liquide en fines gouttelettes de dimension variées, qui sont alors entrainées dans l'atomiseur. (Skoog et al, 2003).

III.2.1.1.5.3 Chambre d'absorption

Les chambres d'absorption les plus utilisées en spectrométrie sont la flamme et le four graphite qui sont capables, à partir d'éléments présents en solution, de fournir des atomes libres en proportion suffisante pour utiliser la technique d'absorption.

Il existe également la méthode FIAS (Flow Injection Atomic Spectrometry) et FIAS Hydrures/Mercure dans certains cas particuliers

➤ La flamme (atomiseur)

En SAA par flamme, les solutions d'échantillon sont généralement nébulisées grâce à un capillaire et un venturi dans une chambre de pulvérisation et l'aérosol produit est conduit, accompagné de la combustion résultant du mélange gaz et oxydant, dans un brûleur approprié. Il faut noter que seulement 10% de la solution se retrouvent dans la flamme et qu'après des phénomènes complexes de vaporisation, dissociation, recombinaison, on obtient une proportion plus ou moins forte d'atomes libres susceptibles d'absorber le rayonnement. (Brokaert., José A. C, 2005).

C'est pour cela que l'on est obligé de préparer des étalons ayant une composition (une matrice) aussi voisine que possible que celle des échantillons afin de maîtriser au mieux les phénomènes physico-chimiques (nébulisation, vaporisation, réactions chimiques) qui interviennent dans l'obtention des atomes libres à l'état fondamental.

➤ Atomiseur électrothermique (four graphite)

Après insertion de l'échantillon sur une plate-forme montée dans l'atomiseur électrothermique, une séquence de chauffage est initiée, le tube est chauffé par effet Joule. Le procédé d'atomisation se déroule en trois étapes

- Séchage où l'échantillon est chauffé pendant 20 à 30 s à 110 ° C afin d'évaporer les solvants ou des composant très volatile de la matrice.
- La décomposition s'effectue à une température intermédiaire (souvent 500 ° C) pour la volatilisation des composants réfractaire de la matrice ainsi que la pyrolyse des composés organiques (les graisses et les huiles). La température de calcination ne doit pas être trop élevée ou maintenue trop longtemps, sinon il y a risque de perdre l'analyte.
- Dans l'atomisation, la puissance maximale est appliquée pour monter la température du four aussi rapidement que possible à la température d'atomisation sélectionnée. Le résidu analyte se volatilise et se dissocie en atomes libres qui absorbent la lumière de la source SAA. Le signal d'absorption transitoire doit être mesuré rapidement

L'atomiseur électrothermique offre plusieurs caractéristiques intéressantes par rapport à la flamme :

- Une faible quantité d'analyte de l'ordre de (10^{-6} à 10^{-8} g) est nécessaire.

Matériel et méthodes

- Les phases solides peuvent être analysées directement, très souvent, sans prétraitement.
- Le niveau de bruit de fond est très bas.
- Augmentation de la sensibilité car la production d'atomes analytes libres est plus importante que dans la flamme. (Patnaik P, 2004).

➤ Vapeur froide (hydrure)

Technique utilisée pour la détermination de la teneur en traces du mercure (Hg) par le système MHS10 (mercury hydrure system). C'est la réduction chimique du mercure (Hg) sous forme d'hydrure à l'aide d'une solution réductrice de baohydrate de sodium (NaBH₄) préparé à partir de 3g de (NaBH₄) et de 1g de (NaOH) qui est le principe



Le mode opératoire est comme suit : dans un flacon en polyéthylène contenant l'échantillon et à l'aide d'un gaz vecteur (Argon) sous une pression de 2,8 bars, amène le (NaBH₄). L'hydrogène libéré, réduit les ions métalliques en hydrures volatiles dans une cellule e quartz à partir de laquelle l'adsorption du métal est mesurée.

III.2.1.1.6 Détecteur et dispositif de mesure

Dans les méthodes physiques d'analyse, l'appareil utilisé fournit un résultat qui sera le plus souvent un signal électrique représentatif de la grandeur à mesurer : le détecteur est donc un "transformateur" qui fournit un courant ou une tension à partir d'une caractéristique physico-chimique. En spectrophotométrie d'absorption, la grandeur physique observée est le flux lumineux reçu par un détecteur de photons. Il existe trois types de détecteurs :

- Les détecteurs thermiques
- Les détecteurs pyroélectriques
- Le photomultiplicateur (Audigie C et al, 1992).

Etalonnage

Pour chaque élément à doser on prépare une gamme d'étalons à différentes concentrations (en fonction du type de métal), à partir d'une solution mère de 1000 ppm, dans des tube de 50 ml en complétant le volume avec la solution de dilution 1% d'acide Nitrique. Les concentrations des standards de chaque métal et leurs absorbances sont indiquées dans les tableaux 01, 02, 03, 04 (en annexe).

Détermination de la concentration au niveau de l'échantillon

La concentration du métal dans l'organisme est calculée selon la formule suivante (Asso, 1982).

$$\text{Cps} = (\text{Cc} / \text{Pc}) \cdot \text{V}$$

Où :

Matériel et méthodes

Cps : Concentration du métal en poids sec ($\mu\text{g/g}$ ou ng/g).

Cc : Concentration du métal présent dans l'analyte ($\mu\text{g/ml}$).

Pc : Poids sec corrigé de l'échantillon biologique minéralisé (g).

V : dilution ou le volume de la solution finale après minéralisation (50 ml).

III.2.1.1.7 Calcul du poids corrigé de l'échantillon

- Calcul de taux d'humidité

Le calcul se fait par l'application de la formule suivante (A.I.E.A., 2001)

$$A\% = ((P1-P2)/P1) \times 100$$

Où

A : Taux d'humidité (%).

P1 : Poids de la coupelle vide + le poids de l'échantillon dans la coupelle (g)

P2 : Poids de l'échantillon dans la coupelle après 24 heures à 105 °C (g).

- Correction du poids

La correction se fait grâce à l'expression :

$$Pc = P - ((A\%/100) \times P)$$

Où :

Pc : Poids de l'échantillon corrigé (g).

P : Poids de l'échantillon pesé pour la minéralisation (g).

A : Taux d'humidité (%).

III.2.2 Dosage des glucides, lipides et protéines

Le dosage des glucides, lipides et protéines a été réalisé au laboratoire de chimie et de biochimie de l'ENSSMAL « Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et d'Aménagement du Littoral ».

On a pris 6 échantillons d'organes différents (chaire, foie, gonade), ainsi de sexe et âge différents. (Tableau 05 en annexe)

Dosage des glucides

Le dosage des sucres totaux solubles est réalisé par la méthode de Dubois et al. (1956), Méthode au phénol-sulfurique.

III.2.2.1.1 Présentation de la méthode

Les oses totaux sont dosés selon Dubois et al. (1956) : 2 ml de la solution à doser sont mis dans un tube à essai avec 1 ml de phénol (à 5% dans l'eau).

5 ml H₂S₄ sont ajoutés rapidement sans les faire couler le long des parois et le mélange est agité immédiatement. Une coloration jaune se développe, stable durant plusieurs heures. Les tubes sont placés au bain-marie à 25-30°C pendant 20 minutes

Matériel et méthodes

puis refroidis sous eau à 20°C. L'absorbance est mesurée à 485 nm. Les teneurs sont déterminées en référence à une gamme étalon de glucose.

➤ Principe

La méthode de Dubois et al (1956) permet de doser les oses en utilisant le phénol et l'acide sulfurique concentré, en présence de ces deux réactifs, les oses donnent une couleur jaune-orange dont l'intensité est proportionnelle à la concentration des glucides, la densité optique est déterminée entre 450 à 550 nm.

III.2.2.1.2 Mode opératoire

- **Préparation des solutions étalons :** Introduire 87.5mg du glucose dans 500ml d'eau distillée ; dans une série de tubes à essai, des étalons : S0 (blanc), S1, S2, S3, S4 a des concentrations respectives de glucose (solution mère de glucose 1 mg/ml) de 0, 2.5, 5, et 7.5 ml sont préparés et complétés d'eau distillée a 10ml. Ajouter 1ml de phénol (5%) et 5ml d'acide sulfurique H₂SO₄ et mettre au bain marie pendant 30mn. (tableau 06 en annexe)

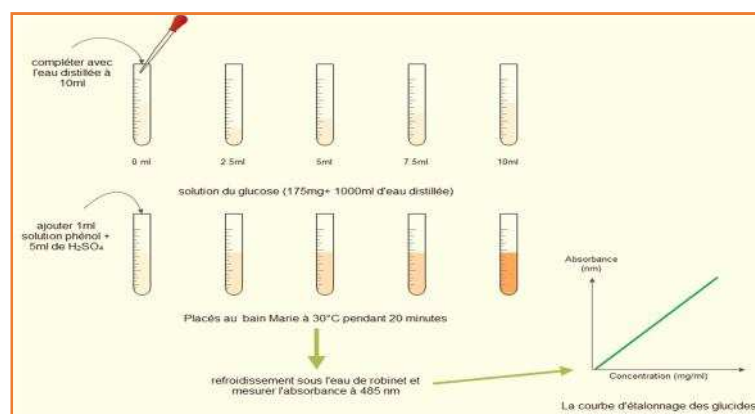


Figure 17 : Méthode de traçage de la courbe d'étalonnage

- **Préparation des échantillons :** peser 0.1g de chaque échantillons (6 échantillons) dans des fioles de 50ml et compléter d'eau distillée. Prendre 10ml de chaque solution, mettre dans des tubes à essai, ajouter 1ml de phénol et 5ml d'acide sulfurique H₂SO₄ et mettre au bain marie pendant 30mn. (figure 07 en annexe)
- Après Refroidissement des séries étalons et échantillons au réfrigérateur, la densité optique (absorbance) des solutions étalons et les six échantillons est mesurée à 485nm contre le blanc de la série étalon par spectrophotométrie. (figure 08 en annexe). Les résultats des taux des glucides sont indiqués dans le tableau 08 en annexe.

Dosage des lipides

Les lipides sont insolubles dans l'eau et très solubles dans les solvants organique, tel que l'éther éthylique. La plupart des méthodes de dosage des lipides, exploitent ces propriétés physiques pour extraire les lipides des aliments dans le but de mesurer leur concentration.

L'extraction des lipides est réalisée par la méthode de **Soxhlet**. (Figure 09 en annexe)

III.2.2.1.3 Présentation de la méthode

La méthode Soxhlet est la méthode de référence utilisée pour la détermination de la matière grasse dans les aliments solides déshydratés. C'est une méthode gravimétrique, puisqu'on pèse l'échantillon au début et la matière grasse a la fin de l'extraction.

➤ Principe

L'aliment solide est pesé et placé dans une capsule de cellulose (cartouche). L'échantillon est extrait en continu par l'éther éthylique a ébullition (P.E. 35° C) qui dissout graduellement la matière grasse. Le solvant contenant la matière grasse retourne dans le ballon par déversements successifs causés par un effet de siphon dans le coude latéral.

Le solvant peut s'évaporer de nouveau, la matière grasse s'accumule dans le ballon jusqu'à ce que l'extraction soit complète. Une fois l'extraction terminée, l'éther est évaporé, généralement sur un évaporateur rotatif, et la matière grasse est pesée.

III.2.2.1.4 Mode opératoire

L'appareil de Soxhlet « Behr Labor-Technik » est équipé de quatre postes de travail, d'une plaque chauffante, de ballons, des matras et un réfrigérant.

- On allume d'abord le réfrigérant « Huber minichiller » pour atteindre la température de 2° C ;
- Ensuite on pèse chaque ballon vide, soit P_0 ce poids ;
- On met chaque échantillon lyophilisé et broyé dans une cartouche tarée et on pèse, soit m ce poids ;
Fig balance + cartouche
- On place les ballons vides et pesés sur la plaque chauffante, et les cartouches dans les matras ;
- On verse environ 150 à 200ml d'éther éthylique dans chaque matras et on ferme ;
- On chauffe progressivement jusqu'à l'ébullition du solvant, on maintient la même température de sorte a maintenir l'ébullition de solvant stable. On garde le même rythme pendant 5h 30min qui correspond a 34 cycles (un cycle dure en moyenne 10 min) ; afin de dissoudre tous les lipides présents dans l'échantillon (annexe) à la fin de l'extraction, on laisse les ballons refroidir ;

Matériel et méthodes

- On met chaque ballon contenant le solvant et l'extrait (lipides) dans un rot à vapeur « Buchi Rotavapeur R.210 » à 40° C et à une vitesse de rotation de 6 à 7 tours/mn, pour concentrer l'extrait et récupérer le solvant ; (figure 10 en annexe).

On sèche les ballons dans l'étuve à 37° C, puis on les laisse refroidir dans un dessiccateur et on pèse (ballons remplis), soit **P** ce poids. (Tableau 08 en Annexe)

La quantité des lipides est déterminée selon la formule suivante : (Salghir, 2004).

$$\% \text{ lipides} = \frac{M}{m} * 100$$

M : quantité des lipides (P – P₀) en g

P : poids du ballon rempli de lipides en g

P₀ : poids du ballon vide en g

m : poids de l'échantillon en g

Dosage des protéines

III.2.2.1.5 Présentation de la méthode

La méthode de Kjeldahl est la méthode de référence pour la détermination des protéines dans les aliments. Il existe deux versions de la méthode qui utilisent le même principe : la méthode macro-Kjeldahl et la méthode micro-Kjeldahl. Elles diffèrent seulement par l'appareillage utilisé et les quantités d'échantillons : la masse d'échantillon analysée par la méthode macro-Kjeldahl est environ 5 fois plus élevée que celle analysés par la méthode micro-Kjeldahl

➤ Principe

La détermination des protéines par la méthode micro-Kjeldahl s'effectue en trois étapes :

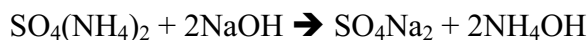
Etape 1 : Digestion ou minéralisation de l'échantillon

Pendant l'étape de la digestion, l'azote protéique est transformé en azote ammoniacal par oxydation de la matière organique dans l'acide sulfurique concentré à haute température, en présence d'un catalyseur et d'un sel :

- l'acide sulfurique H₂SO₄ concentré a pour but d'oxyder la matière organique et de transformer l'azote protéique en ammoniac NH₃. Il sert également à piéger l'ammoniac gazeux sous la forme de sulfate d'ammonium, par action de la base avec l'acide.
- l'addition du sel de sulfate de potassium K₂SO₄ a pour but d'élever le point d'ébullition de solution pour accélérer la réaction de minéralisation de la matière organique.
- le catalyseur utilisé est le sulfate de cuivre CuSO₄.
- La réaction chimique est la suivante : H₂SO₄ + N (aliment) → SO₄(NH₄)₂.

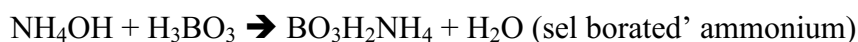
Etape 2 : Distillation de l'ammoniac

Avant de distiller l'ammoniac à la vapeur d'eau, on doit le libérer par l'addition d'une solution concentrée de NaOH en excès. La transformation chimique est :

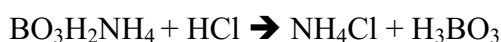


L'ammoniac est ensuite distillé par la vapeur d'eau et piégé dans une solution d'acide borique. L'ammoniac réagit avec l'acide borique pour former des sels de borates d'ammonium.

La transformation chimique est :



Etape 3 : Titrage de l'ammoniac



III.2.2.1.6 Mode opératoire

➤ Minéralisation

La minéralisation permet de dénaturer les protéines (casser les liaisons) et de libérer les acides aminés, ensuite transformer l'azote organique en azote minéral.

Elle est effectuée à l'aide d'un appareil de minéralisation « Inkjel. M, Behr labor-technik GmbH » équipé : d'une plaque chauffante, un porte matras, un collecteur de fumée et un thermostat. Tout le système est relié à une pompe à vide qui est relié à un piègeur de fumée.

Dans un matras de Kjeldahl, on met :

- 0.5g de l'échantillon de poisson lyophilisé, 3.5g de sulfate de potassium K_2SO_4 , une pincée de sulfate de cuivre CuSO_4 et 1ml d'eau oxygénée, 10ml d'acide sulfurique H_2SO_4 concentré ;
- On agite et on place le matras dans le dispositif de minéralisation ;
- On chauffe doucement et progressivement jusqu'à l'apparition des fumées noires ;
- On poursuit le chauffage durant 30 à 45 minutes jusqu'à l'obtention d'une couleur limpide. A la fin de la minéralisation, on laisse les matras refroidir

➤ Filtration et dilution du minéralisât

Après refroidissement des matras, on filtre chaque minéralisât dans un erlenmeyer. On lave le matras et on filtre aussi l'eau de rinçage.

On ajuste à 100ml, avec l'eau distillée. On transvase les minéralisât dilués et filtrés dans des erlenmeyers colorés en brun, à bouchon. On étiquette les erlenmeyers et on les conserve au réfrigérateur à 4° C.

➤ Distillation

On prélève dans un matras de Kjeldahl 20ml du minéralisât filtré et dilué pour la distillation. Ensuite, on place le matras dans l'appareil de distillation « Behr, Labor-Technik ».

A l'aide d'un bouton on ajoute 40ml de la soude NaOH à 40% dans le matras et on débute la distillation. On recueille le distillat (ammoniaque entraîné à la vapeur d'eau) dans un erlenmeyer de collecte, contenant 20ml d'acide borique à 4% dont le pH a été préalablement déterminé.

On continue la distillation jusqu'à obtenir 100ml de solution (acide borique + ammoniaque entraîné à la vapeur d'eau), l'opération dure 5 à 10 min. On relève de nouveau la valeur du pH.

➤ Le titrage

On ajoute au distillat obtenu, 10 gouttes de la solution d'indicateur « Tashiro » (figure 11 en annexe)

On titre directement la solution obtenue par une solution d'acide chlorhydrique HCl à 0.2N jusqu'à l'obtention du pH initial de la solution d'acide borique.

III.2.2.1.7 Expression des résultats : (tableau 09 en annexe)

Soit : 1ml de HCl → 2.803 mg N (azote)

Le taux des protéines est calculé selon l'équation suivante :

$$\% \text{ de protéine} = X * F = (2.803 * V * 100) / (1000 * m) * F$$

X : quantité d'azote dans 100g de chair.

F : facteur dépendant du type d'aliment analysé = 100/16 = 6.25 (protéine animale)

V : volume d'HCl

m : le poids de l'échantillon en g

*Résultats
et discussions*

IV Résultats et discussions

IV.1 Variations des concentrations des métaux traces analysés

IV.1.1 Le mercure

Les teneurs en mercure, analysées selon la zone de prélèvement, le sexe, la taille (mature, immature) et l'organe cible sont représentés ci-dessous.

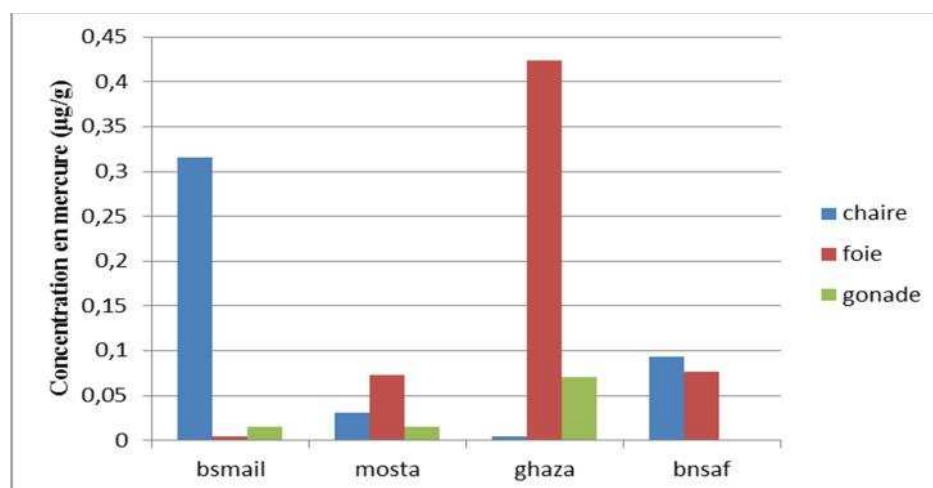


Figure 18 : variation spatiale des teneurs moyennes en mercure ($\mu\text{g/g}$) du poids sec de chair, foie et gonade chez le rouget de vase.

bsmail = Bou Ismail, mosta = Mostaganem, ghaza = Ghazaouet, bnsaf = Beni Saf

Les concentrations en mercure chez le rouget de vase sont relativement élevées en général, certaines valeurs sont autour de 0,2 à 0,42 $\mu\text{g/g}$ (figures 18)

Les concentrations relativement élevées en mercure chez le rouget de vase, peuvent être liées aux propriétés toxicologiques du mercure (diffusion du méthyle-mercure via les barrières biologiques), ainsi que son mode de vie (poisson démersale) et son régime alimentaire (invertébrés benthiques).

D'après nos résultats : les concentrations du mercure en fonction des sites d'échantillonnage sont variables, les concentrations les plus importantes sont retrouvées au niveau de la baie de Ghazaouet (0,424 $\mu\text{g/g}$) dans le foie et Bou Ismail (0,316 $\mu\text{g/g}$) dans la chair du rouget de vase. Alors que les plus faibles sont aux mêmes endroits dans la chair et le foie respectivement (0,004 $\mu\text{g/g}$).

Ceci peut s'expliquer par les types des rejets au niveau de ces zones, ainsi que les types d'activités industrielles présentes ; dans la baie de Bou Ismail les rejets sont d'origines multiples, domestique, industrielles (Alumetal, Papier) et agricoles qui charrient des quantités importantes de mercure. Au niveau de la baie de Beni Saf et Mostaganem les rejets sont moins importants avec des activités industrielles essentiellement d'origine agroalimentaire.

Résultats et discussions

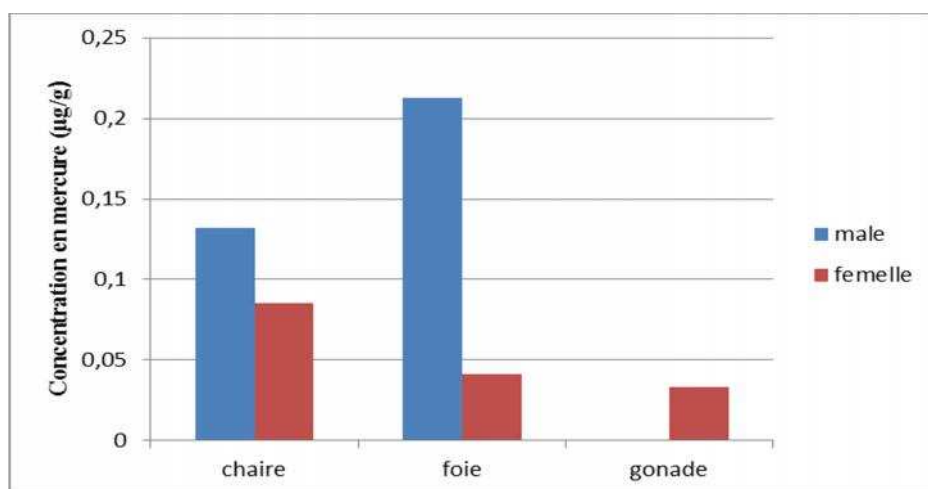


Figure 19 : Evaluation des concentrations moyennes en mercure ($\mu\text{g/g}$) du poids sec de la chair, foie et gonade chez le rouget de vase en fonction du sexe

Les males présentent des teneurs moyennes en mercure supérieure à celles des femelles, au niveau du foie ainsi qu'au niveau de la chair.

Ces résultats pourraient être liées à la période d'échantillonnage effectué au mois de Juin qui coïncide avec la période de reproduction (ponte) du rouget de vase ou les réserves sont en phase d'épuisement ; donc relargage du mercure.

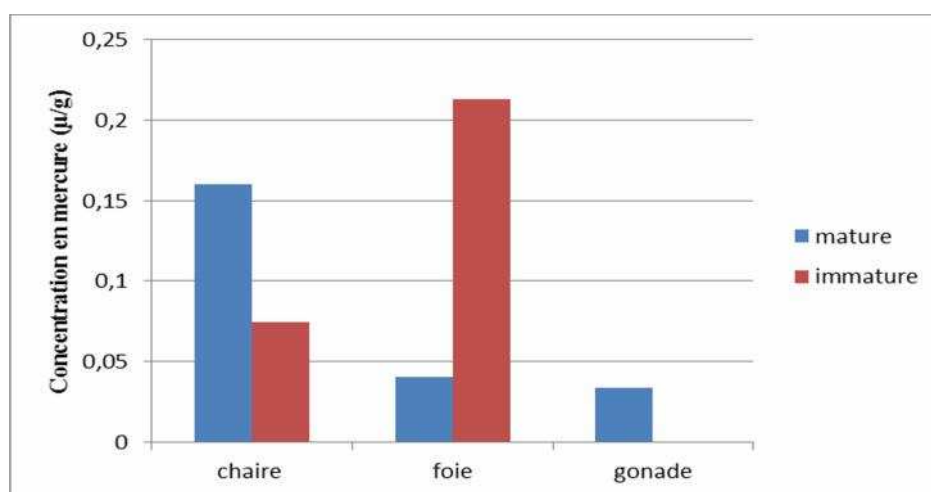


Figure 20 : évaluation des concentrations moyennes en mercure ($\mu\text{g/g}$) du poids sec de la chair, foie et gonade chez le rouget de vase en fonction de la taille (mature, immature)

Les individus matures ont tendance à accumuler le mercure plus que les immatures au niveau de la chair, alors que les individus immatures accumulent plus dans le foie.

Le phénomène de détoxification est plus important chez les individus matures qu'immatures au niveau du foie, ainsi que les immatures sont en phase de croissance qui impose aux individus un régime très riche. Mais les individus matures présentent

Résultats et discussions

un temps d'expositions (muscle) au mercure supérieur par rapport aux individus immatures.

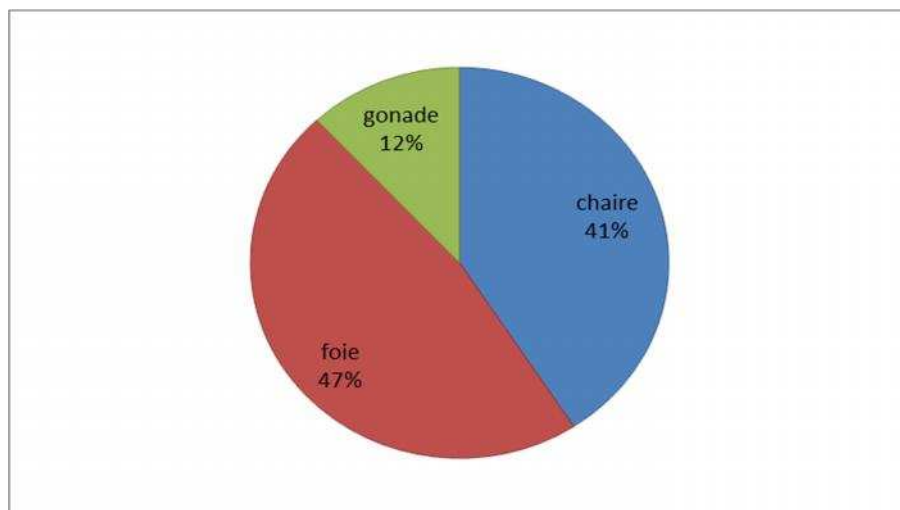


Figure 21 : distribution des concentrations en mercure en fonction des organes, chair, foie et gonade

Les concentrations moyennes en mercure ont été répartir comme suit : 47% constaté au niveau du foie, 41% au niveau de la chair et 12% pour les gonades.

Cette distribution est due éventuellement au rôle du foie qui est l'organe de stockage ce qui lui permet d'accumuler les éléments toxiques non biodégradable comme le cas du mercure.

IV.1.2 Le zinc

Les teneurs en zinc mesurés selon la zone de prélèvement, le sexe, la taille (mature, immature) et l'organe cible sont représentés ci-dessous.

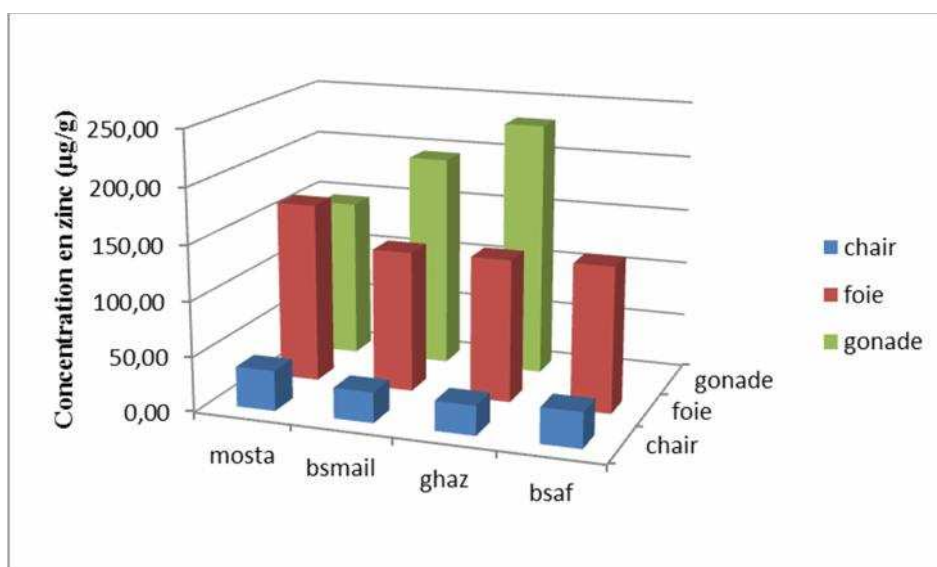


Figure 22 : variation spatiale des teneurs moyennes en zinc (µg/g) du poids sec de chair, foie et gonade chez le rouget de vase.

Résultats et discussions

Les concentrations en zinc trouvées sont nettement élevées, ceci est dû peut être à son essentialité ; zinc est un oligo-élément qui rentre dans le métabolisme des organismes, ce qui peut expliquer les valeurs trouvés (élevées).

Les résultats montrent que les teneurs moyennes en zinc au niveau des quatre zones de prélèvement sont légèrement homogènes au niveau du foie du rouget de vase, la baie de Ghazaouet présente le maximum de concentration avec 231,46 $\mu\text{g/g}$ au niveau des gonades. Les valeurs minimales sont observées au niveau de la chair de rouget de vase à Ghazaouet et Bou Ismail avec respectivement des concentrations de 26,77 et 27,69 $\mu\text{g/g}$. l'explication probable est : La zone de Ghazaouet est caractérisée par la présence d'ALZINC : (Entreprise de production de Zinc et d'acide sulfurique), qui rejette des quantités importantes en déchets non traités dans la région.

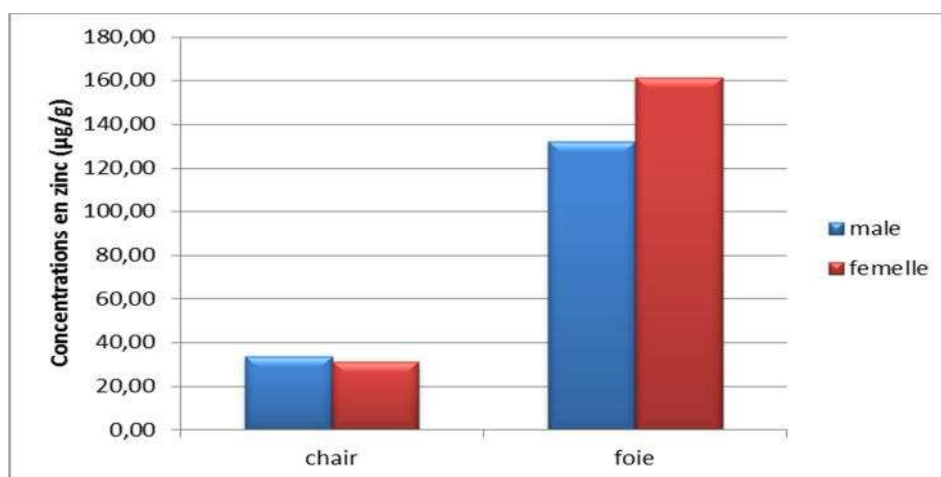


Figure 23 : Evaluation des concentrations moyennes en zinc ($\mu\text{g/g}$) du poids sec de la chair, foie et gonade chez le rouget de vase en fonction du sexe

Les teneurs moyennes en zinc chez les mâles et femelles du rouget de vase sont similaires au niveau de la chair, et supérieur chez les femelles au niveau du foie.

Dans le période de reproduction les activités métaboliques sont importantes chez les femelles, ce qui peut expliquer les teneurs en zinc nécessaire aux processus de reproduction.

Résultats et discussions

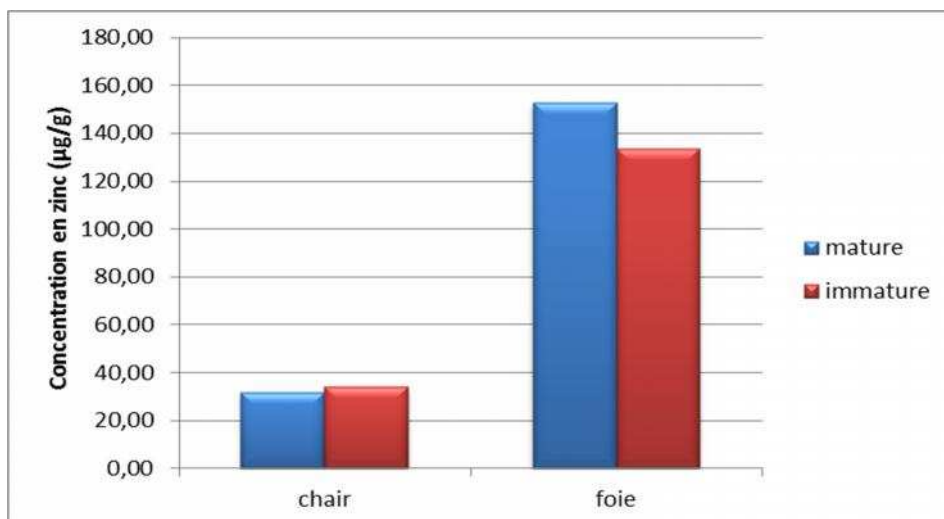


Figure 24 : évaluation des concentrations moyennes en zinc ($\mu\text{g/g}$) du poids sec de la chair, foie et gonade chez le rouget de vase en fonction de la taille (mature, immature)

Les individus matures et immatures présentent des concentrations similaires en zinc, au niveau de la chair, alors que les individus matures accumulent plus au niveau du foie. Ces résultats s'expliquent peut-être comme suit :

Les individus immatures sont en phase de croissance, donc les réserves au niveau du foie sont utilisées pour les réactions énergétiques de croissance. Ou le zinc rentre comme un cofacteur enzymatique.

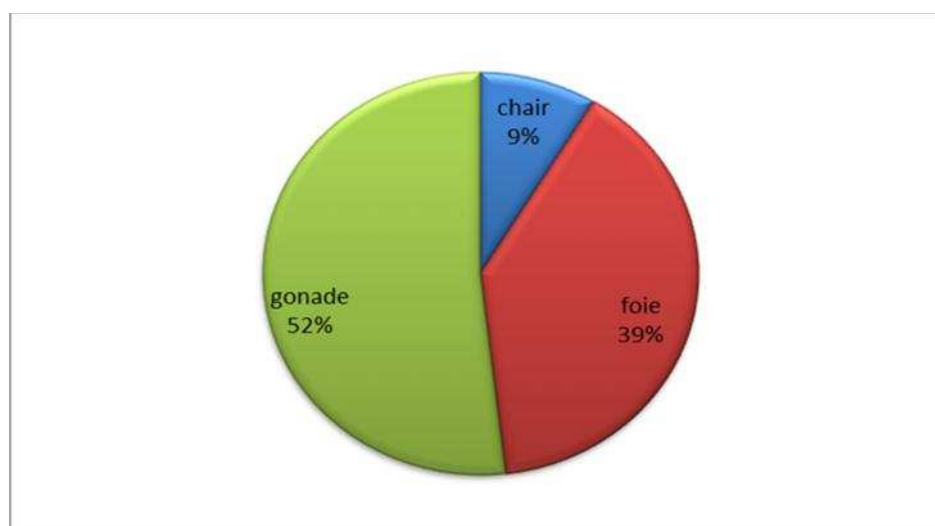


Figure 25 : distribution des concentrations de zinc en fonction des organes chair, foie et gonade.

La répartition des concentrations moyennes en zinc au niveau de la chair, foie et gonades sont respectivement à des taux de 9%, 39% et 52%.

Les gonades en période de reproduction augmentent leurs métabolismes en utilisant le zinc comme cofacteurs dans les réactions enzymatiques et en division cellulaire.

Résultats et discussions

IV.1.3 Le cuivre

Les teneurs en cuivre mesurés selon la zone de prélèvement, le sexe, la taille (mature, immature) et l'organe cible sont représentés ci-dessous.

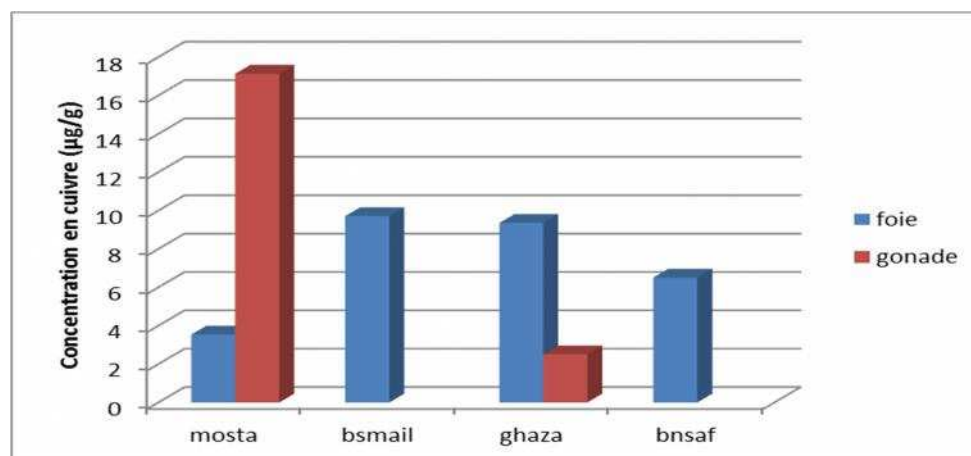


Figure 25 : variation spatiale des teneurs moyennes en cuivre ($\mu\text{g/g}$) du poids sec du foie chez le rouget de vase.

Les résultats obtenus de l'analyse du cuivre au niveau de la chair du rouget de vase montrent des teneurs qui sont inférieures à la limite de détection (indétectables).

Les concentrations en cuivre faibles (non détectables) au niveau de la chair et élevées dans le foie ainsi que les gonades (figure 25), s'expliquent probablement par le rôle du cuivre chez les poissons comme un cofacteur spécifique (exemple la respiration), formation d'hémoglobine. La voie d'accumulation du cuivre par l'alimentation chez le rouget de vase explique éventuellement les valeurs élevées au niveau du foie et gonade (invertébrés marin riche en l'hémocyanine).

Les teneurs moyennes en cuivre selon des zones d'échantillonnages sont différentes, dont le maximum de concentration est observé au niveau de la baie de Bou Ismail avec $9,72\mu\text{g/g}$ dans le foie, alors le minimum est à Mostaganem avec $3,54\mu\text{g/g}$. Au niveau de Ghazaouet et Beni Saf les valeurs sont $9,39$ et $6,51$ respectivement.

La morphologie de la côte de Bou Ismail et Ghazaouet sous forme de baie, ainsi que les pressions de pollutions multiples qu'elles subissent, expliquent peut-être les valeurs élevées en cuivre chez le foie du rouget de vase.

Résultats et discussions

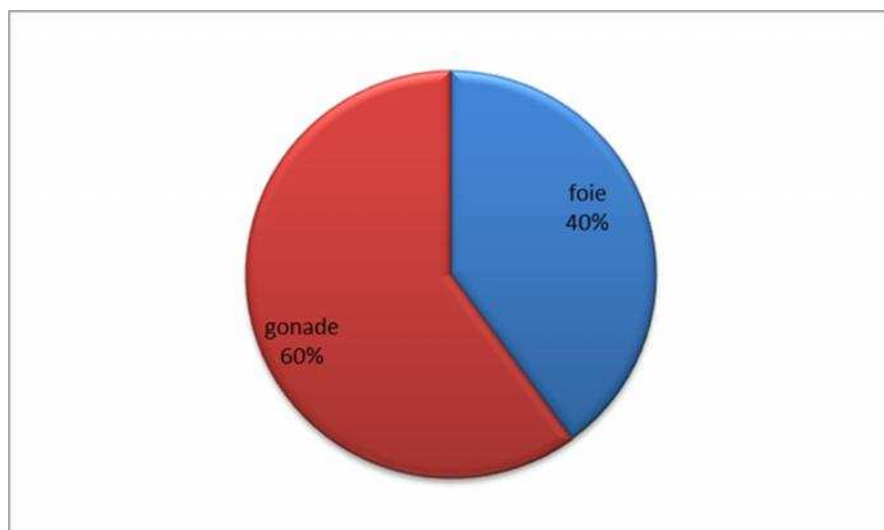


Figure 26 : distribution des concentrations de cuivre en fonction des organes foie et gonade.

Au niveau des gonades du rouget vase, les teneurs en cuivre sont supérieures à celles du foie avec 60% et 40% respectivement.

IV.1.4 Le nickel

Les concentrations en nickel mesurées selon la zone de prélèvement, le sexe, la taille (mature, immature) et l'organe cible sont représentées ci-dessous.

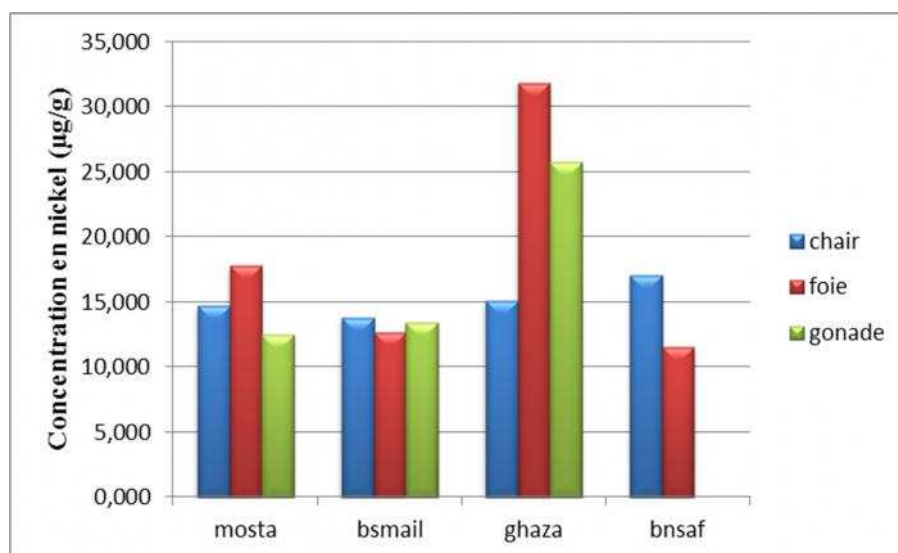


Figure 27 : variation spatiale des teneurs moyennes en nickel ($\mu\text{g/g}$) du poids sec de chair, foie et gonade chez le rouget de vase.

Les teneurs en nickel selon les zones de prélèvement sont relativement homogènes (entre 11 et $15\mu\text{g/g}$) au niveau de la baie de Bou Ismail, Beni Saf et Mostaganem. Dans la baie de Ghazaouet, la concentration en nickel est maximale avec $21,85\mu\text{g/g}$ au niveau du foie.

Résultats et discussions

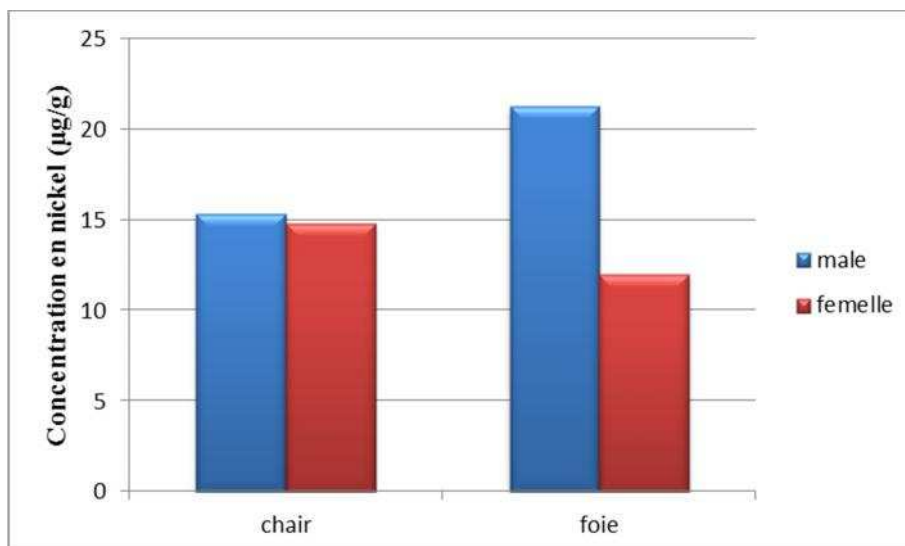


Figure 28 : évaluation des concentrations moyennes en nickel ($\mu\text{g/g}$) du poids sec de la chair, foie et chez le rouget de vase en fonction du sexe

Chez les deux sexes du rouget de vase, les concentrations en nickel sont similaires au niveau de la chair, alors qu'au niveau du foie les males accumulent plus que les femelles.

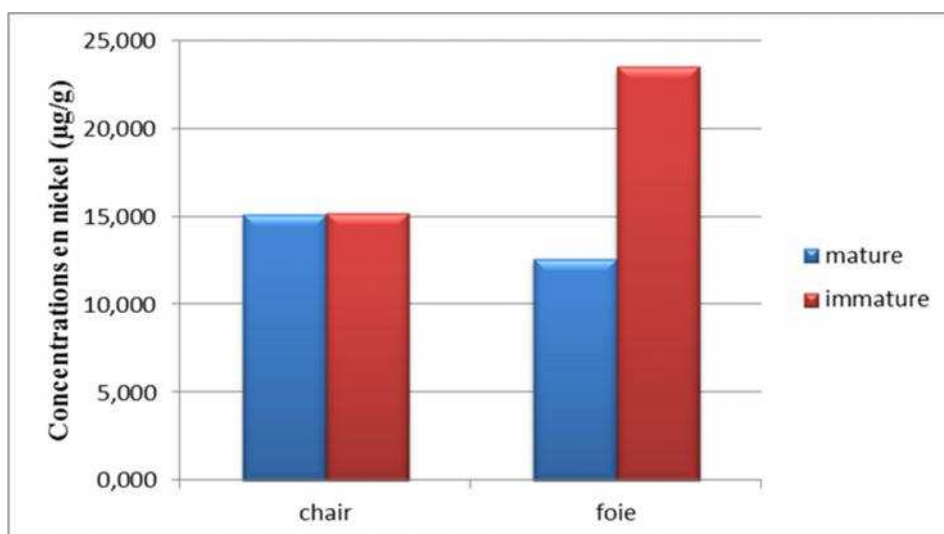


Figure 29 : évaluation des concentrations moyennes en zinc ($\mu\text{g/g}$) du poids sec de la chair, foie et gonade chez le rouget de vase en fonction de la taille (mature, immature)

Les concentrations en nickel chez les individus matures et immatures sont homogènes au niveau de la chair et supérieurs chez les males en niveau du foie.

Résultats et discussions

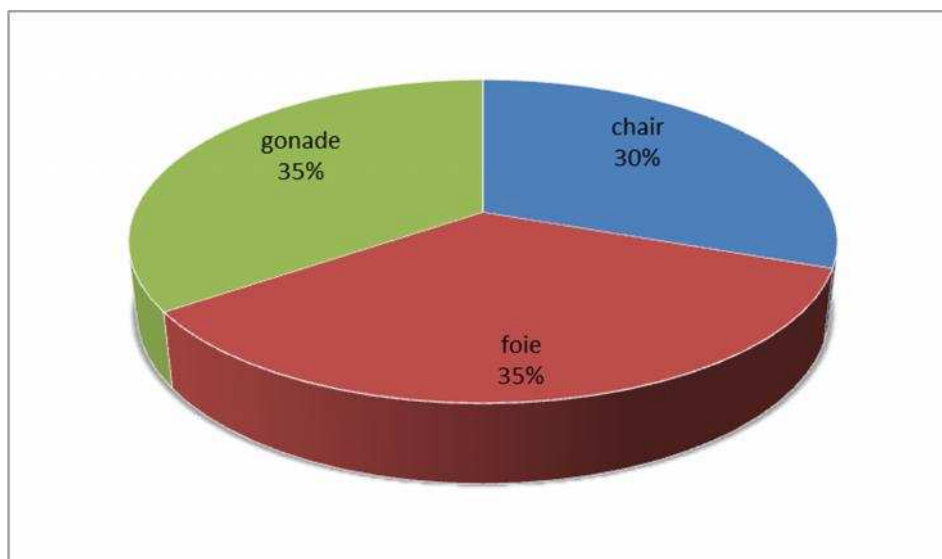


Figure 30 : distribution des concentrations de nickel en fonction des organes chair, foie et gonade

La répartition des concentrations moyennes en nickel au niveau de la chair, foie et gonades sont respectivement à des taux de 30%, 35% et 35%.

Partie analyse biochimique

Les résultats obtenues des analyses biochimiques (glucides, lipides et protéines) au niveau de la chair, foies et gondes du rouget de vase sont représentées dans le tableau et le graphe ci-dessous :

Tableau 2 : teneurs moyennes en glucides, lipides et protéines dans la chair, foie et gonades

	Chair	foie	gonade
% glucides	0,697	2,95	2,64
% lipides	36	20,05	32,49
% protéines	13,62	9,41	3,85

Résultats et discussions

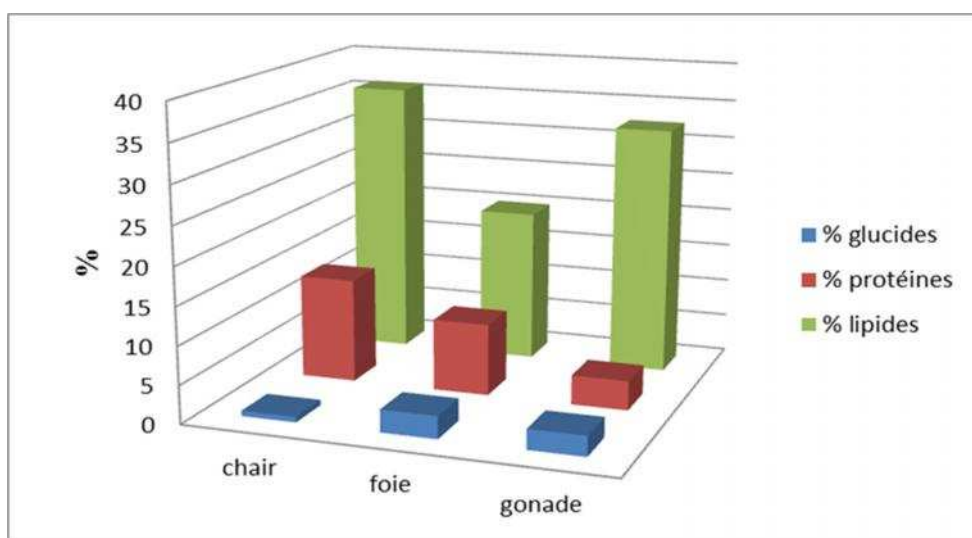


Figure 31 : Distributions des teneurs moyennes en glucides, protéines et lipides au niveau de la chair, foie et gonades

Le pourcentage en glucides est différent, dont le maximum est observé au niveau du foie avec 2,95% et le minimum est aux gonades avec 0,97%.

Au niveau de la chair du rouget de vase, les pourcentages en protéines sont les plus élevés par rapport au foie et gonades avec un taux de 13,62%. Le plus pourcentage est observé dans les gonades 3,85%.

Le pourcentage maximum des lipides est observé au niveau de la chair avec 36% suivi par les gonades avec 32,49% puis le foie avec 20,05%.

Donc les lipides et protéines se concentrent plus dans la chair, tandis que les glucides se concentrent plus dans le foie et gonades.

Conclusion

Conclusion

Conclusion

Au terme de ce travail, essentiellement consacré à l'utilisation du rouget de vase (*Mullus barbatus*) comme bioindicateur de la pollution métallique par les quatre éléments (Hg, Zn, Cu, Ni) le long de la cote algérienne, ce qui permet d'évaluer la situation actuelle du domaine côtier en terme de pollution métallique.

Suite à l'analyse des métaux traces (Hg, Zn, Cu, Ni), la consommation de chair du rouget de vase pêché dans la cote centre ouest algérienne ne peut pas avoir un danger sur la santé humaine par les métaux traces malgré les pressions anthropiques qu'à subie l'ensemble du littoral algérien.

Suite à ces analyses qu'on a obtenues dans ce travail, le zinc est considéré comme l'élément à des teneurs les plus élevées (231,46µg/g). En fait, le rouget de vase est une source importante en zinc pour l'alimentation.

Pour le zinc, le nickel et le cuivre, la bioaccumulation se fait préférentiellement dans les gonades du rouget de vase. Le mercure se bioaccumule essentiellement au niveau du foie.

L'ordre général de la bioaccumulation des métaux analysés (Hg, Zn, Cu et Ni) dans les différents organes (muscle, foies et les gonades) du rouget de vase est comme suit :

Chair Zn> Ni> Hg> Cu

Foie Zn> Ni> Cu> Hg

Gonade Zn> Ni> Cu> Hg

Pour les quatre métaux étudiés (Hg, Zn, Cu, Ni), les concentrations les plus élevées sont au niveau de la baie de Ghazaouet et Bou Ismail, par contre les plus faibles sont observées au niveau de Mostaganem et Beni Saf.

Les baies de Bou Ismail et de Ghazaouet peuvent être qualifiées comme zones pollués en contaminants métalliques.

Par rapport à la taille des individus (mature, immature), la classe des immatures semble être la plus contaminé, ce facteur est intimement lié à la croissance qui exige un régime alimentaire très diversifié. Ce régime est de type carnivore, ce qui augmenterait potentiellement le risque de bioaccumulation.

Concernant le sexe, les teneurs en mercure (élément toxique) sont faibles chez les femelles du rouget de vase en phase de ponte (relargage des réserves stockés dans le foie).

Mullus barbatus pourrait être considéré un bon indicateur biologique de la qualité chimique des écosystèmes aquatiques (espèce sentinelle). En effet, le recours à cette espèce qualifie sentinelle semble un moyen efficace et performant pour évaluer la qualité de l'environnement.

Conclusion

A l'image des conclusions énoncées dans ce travail, nous recommandons :

D'envisager d'autres études et approches analytiques en parallèles avec ce travail qui peuvent accroître la compréhension des phénomènes écotoxicologiques globaux :

- ✚ Le comportement du bioindicateur doit choisi devrait être étudié vis-à-vis d'autre composants chimiques incluant d'autres éléments traces et substances organiques ;
- ✚ L'étude de la contamination en ETM, à différents niveaux trophique permettra de suivre l'évolution verticale de cette contamination.
- ✚ L'étude de la spéciation de différentes formes de répartition des métaux traces à l'échelle de l'écosystème et à l'échelle cellulaire.
- ✚ L'étude des effets toxicologiques (histologique, biochimique) et l'identification des mécanismes de détoxification par certains protéines (les metallothioneins).
- ✚ L'étude de de l'effet cancérigènes de certains métaux dite toxique, ainsi les doses limites.
- ✚ L'étude des effets physiologiques comme les hormones de stresses et de reproduction.

Bibliographie

Bibliographie

Bibliographie

A.I.E.A (2001) : The performance study for MED POL : determination of trace elements and methylmercury in estuarine sediment sample,64p.

A.I.E.A (2004). Gestion des déchets radioactifs avant stockage définitif et le déclassé. 35p.

AISSAT (2010) : Ecologie, biologie et exploitation du rouget de vase de la région algéroise thèse de magistère. Faculté des sciences biologique. USTHB.60 p.

AMIARD, J.C. (1994) : Les problèmes liés à l'échantillonnage et à la détection des éléments traces en écotoxicologie. Actes du Symposium « Pollution, Bioconversion, Toxicologie » (Monastir, Avril 1993), Vol. 1, N° spécial. 172-195p.

ANDRAL, B. (2002) : Evaluation de la contamination chimique basée sur l'utilisation de stations artificielles de moules. Guide méthodologique. RINBIO en Méditerranée. Ifremer. 21p.

AUDIGIE, C. DUPONT, G. ET ZONZAIN, F. (1985) : Principes des méthodes d'analyse biochimique. Ed. Doin, Tome1, 190p.

AUDIGIE, C. DUPONT, G. ZONZAIN, F. (1992) : principe des méthodes d'analyse biochimique tome 2. 3eme Edition, Doin editeur, France, 1992. ISBN : 2-7040-0684-9. 174p.

BENZOHRRA , M. & MILLOT, C. (1995): Characteristics and circulation of surface and intermediate water masses off Algeria. Deep-sea recheach I. Vol. 42, 10, 1803-1830.

BORGMANN, U. (2000): Accumulation, regulation and toxicity of copper, zinc, lead and mercury in *Hyaella azteca*. *Hydrobiologia* 259: 79-89p

BOURAS, D. MATALLAH, A. MOUFFOK, S. BOUTIBA, Z. (2007) : évolution bioclimatique et actions de développement sur le littoral occidental algérien. Laboratoire Réseau de Surveillance Environnementale, Département .de Biologie, Faculté des. Sciences, Université d'Oran. BP 1524, Es Senia, Oran 31000, Algérie.

BOUTIBA, Z. (2004) : Quid de l'Environnement Marin. Edit : Dar El Gharb, 273p.

BROKAER, T. JOSÉ, A.C. (2005): Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas. Deuxième édition revue et augmentée. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim (Federal Republic of Germany), 414p. ISBN: 978-3-527-31282-5.

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

Bibliographie

CHIFFOLEAU, J.F. CLAISSE, D. COSSA, D. FICHT, A. GONZALEZ, G. GUYOT, T. MICHEL, P. MIRAMAND, P. OGER, C. PETIT, F. (2001) : La contamination métallique, Programme scientifique Seine-Aval.

COSSA, D. (2003) : Le plomb en milieu marin : biogéochimie et écotoxicologie p 16 19.

DOGLIOLI A, M. (2009) : Notes du Cours Circulation Générale en Méditerranée, Centre d'Océanologie de Marseille, Université de la Méditerranée, Marseille, France.

DUBOIS, M. GILLES, K.A. HAMILTON, J.K. REBERS, P.A. SMITH, F. (1956): Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. *Anal. Chem.*, 1956, 28 (3), pp 350–356.DOI: 10.1021/ac60111a017.

DUDERMEL, P.M. (2003) : Métaux lourds dioxine dans les produits de la pêche.

DUSQUENE, S. (1992) : Bioaccumulation métallique et métallothioneines chez trois espèces de poissons du littoral Nord-Pas De Calais. Thèse de Doctorat en Biologie et Santé. Université des Sciences et Techniques de Lille.263 p

FILIPOVIĆ, V. RASPOR, B. (2007): Metallothionein in intestine of red mullet, *Mullus barbatus* as a biomarker of copper exposed in the coastal marine areas. Science Direct. Marine pollution bulletin.

FISCHER, W. BAUCHOT, M.L. SCHNEIDER, M. (1987) : FICHES F.A.O : d'identification des espèces pour les besoins de la pêche. Méditerranée. Mer noire (Révision 1. Zone de pêche 37).Vertébrés. F.A.O, 2 : 761-1530.

FREDJ, H. MENARDI, M. (2001) : Manuel de description des données MEDIFAUNE

GOLDBERGE, D. (1975): The “Mussel Watch” Mar. Pollut. Bull. 6: 111-113

GOURLAY-France, C. VINCENT, F. TUSSEAU, M. SANCHEZ, W. GEFFARD, A. LEVI, Y. OZIOL, L. THERY, S. (2011) : Le risque écotoxicologiques dans le bassin de Seine. Comprendre et diagnostiquer l'impact de la contamination sur les organismes. Programme Interdisciplinaire de Recherche sur l'Environnement. ISBN : 978-2-918251-11-8.

GRIMES, S. (2010) : peuplements benthiques des substrats meubles de la cote algérienne- Taxonomie, structure et statut écologique. Thèse de doctorat. Université d'Oran.290 P.ISBN 10 : 2743009446. 618P.

LALAMI, Y. (1979) : Etude biologique et halieutique du Rouget de vase (*Mullus barbatus* L.) des côtes algériennes. Thèse Doctorat Sciences (Sciences Naturelles) Univ. Sc Tech. Languedoc, Montpellier : 510p.

LAMPERT, L. (2007) : Suivi de la contamination métallique et Organique au port de Goury et à l'Anse des Moulinets (Manche) rapport. IFREMER ; Direction des Ressources Vivants ; Laboratoire Environnement Ressources de Normandie (LERN).

Bibliographie

LECLAIRE, F. (1972) : La sédimentation holocène sur le versant méridional du bassin algéroléaéres (précontinent algérien). Mémoire Museum National Histoire Naturelle, Paris. Série C, 24, 391p.

LIBES, S.M. (2009) : Introduction to biogeochemistry 2^{iem} edition Academic Press 928P.

LOUISY, P. (2002) : Guide d'identification des poissons marins, Europe et Méditerranée, ed. Ulmer, 430p.

LYNCH, J. (2001) : Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels, manuel pratique de caractérisation. Edition Technip. Paris, 2001. 336p. ISBN : 2-7108-0750-5.

MILLOT, C. (1985): Some features of the Algerian current. J. geophy. Res., 90 (C4): 7169-7176.

MILLOT, C. TAUPIER-LETAGE, I. (2005): Handbook. Antenne du Laboratoire d'Océanographie et de Biogéochimie, Université de la Méditerranée et Centre National de la Recherche Scientifique.

MIQUEL, G. (2001) : les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Rapport. Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques P 261.

MURESAN, B. COSSA, D. JÉZÉQUEL, D. PRÉVOT, F. KERBELLEC, S. (2007): The biogeochemistry of mercury at the sediment water interface in the Thau lagoon. 1. Partition and speciation. IFREMER. Laboratoire de Géochimie des Eaux (LGE).

O.N.M, (2005) : office national de météorologie

O.N.M, (2010) : office national de météorologie

P.N.U.E MED POL (2003): Élaboration d'indicateurs de l'état écologique et de réduction du stress pour la région Méditerranéen. Prog. Acti. Stra. Lignes directrices. 83p.

P.N.U.E MED POL (2004) : Lignes directrices pour l'élaboration d'indicateurs d'état écologique et de réduction du stress. Rapports techniques du PAM. No 154. 106p

PATNAIK, P. (2004): Dean's Analytical Chemistry Handbook (McGraw-Hill Handbooks). Second edition. 1114 p. ISBN: 0071410600

PELLETIER, E. PETER G.C. CAMPBELL, S. DENIZEAU, F. (2004) : Ecotoxicologie moléculaire. Principes fondamentaux et perspectives de développement. Presse de l'université de Québec (Canada).

PEREZ, T. SARTORETTO, S. SOLTAN, D. CAPO, S. FOURT, M. DUTRIEUX, E. VACELET, J. HARMELIN, J.G. REBOUILLON, P. (2000):

Bibliographie

Etude bibliographique sur les bioindicateurs de l'état du milieu marin. Système d'évaluation de la Qualité des Milieux littoraux – Volet biologique. Rapport Agences de l'Eau, 4 fascicules, 642 pp. + 1 Cd-rom

PINTA, M. (1979) : Spectrométrie d'absorption atomique Tome 1, Problèmes généraux. Masson, Paris, 696 p. ISBN: 2-225-64020-3

RAMADE, F. (2010) : Introduction à l'écotoxicologie. Éditions tec et doc / Lavoisier 618 P.

RAMADE, F. (2011) : Introduction à l'écochimie. Edition Lavoisier p 585.

REFES, W. (2011) : Contribution à la connaissance de la biodiversité des fonds chalutables de la côte algérienne : les peuplements ichtyologiques des fonds chalutables du secteur oriental de la côte algérienne. Thèse de doctoral. Université d'Annaba. 221 P

SKOOG, HOLLER, NIEMAN (2003) : Principe d'analyse instrumentale, fifth edition. Edition de Boeck université. Paris, 938p. ISBN : 2-7445-0112-3.

STANKOVIC, R. STANKOVIC, A.R. (2013): Bioindicators of Toxic Metals. Department of Analytical Chemistry, Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Serbia.

SUQUET M et al, (2001) : Les rougets barbet (*Mullus barbatus*, *Mullus surmuletus*) : biologie, pêche, marché et potentiel aquacole .IFREMER.

SYLVIE, D. LAMARE, V. PASTOR J in DORIS (2014): *Mullus barbatus* Linnaeus, 1758 http://doris.ffessm.fr/fiche2.asp?fiche_numero=579

Turkmen, A. Turkmen, M. Tepe, y. Akyurt, I. (2005): Heavy metals in three commercially valuable fish species from Iskenderun Bay, Northern East Mediterranean Sea, Turkey. Food Chemistry 91: 167-172

VANNEY, J.R. GENNESSEAU M (1979) : Propositions relatives à la toponymie marine de la Méditerranée occidentale. Annales Institut Océanographique.

WOOD, C.M. (2012): homeostasis and toxicology of essential metals. Ed: ELSEVIER. Vancouver, British Columbia Canada. ISBN: 978-0-12-37863664

Annexes

Annexes

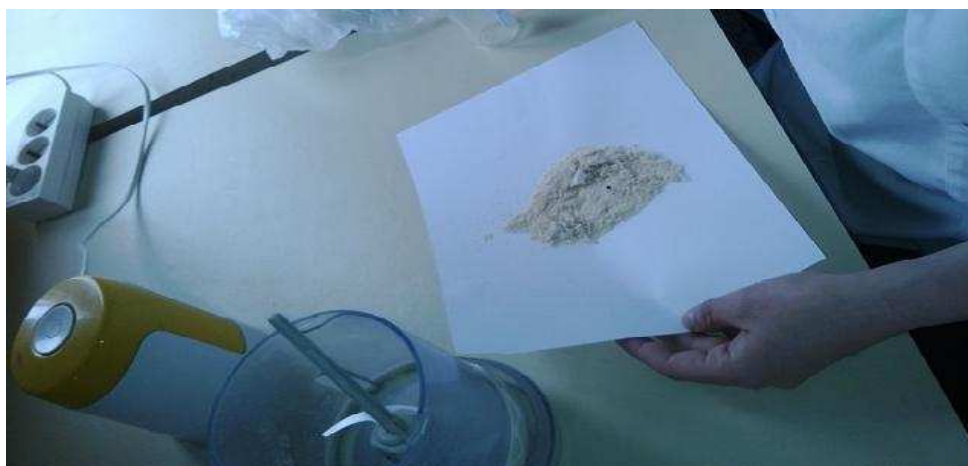


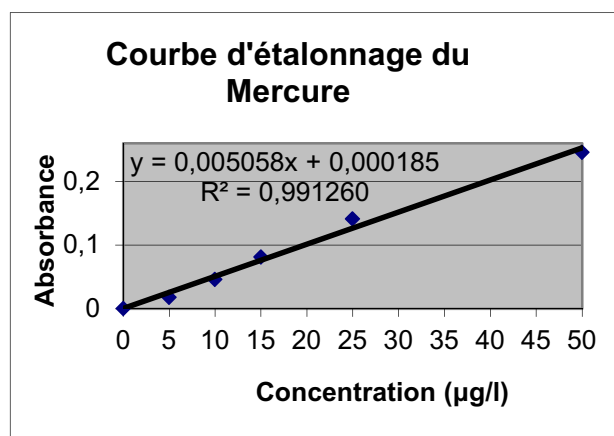
Figure 04 : Les échantillons lyophilisés sont broyés en poudre fine



Figure05 : Minéralisation des sous échantillons

Tableau 01 absorbances des standards du Hg et sa courbe d'étalonnage

N° STD	Absorbance	Concentra µgHg/l.
Blanc	0	0
STD1	0,018	5
STD2	0,0458	10
STD3	0,0812	15
STD4	0,1412	25
STD5	0,246	50



Annexes

Tableau 05 : des échantillons à analyse

Biochimique

N° échantillon	Code
1	T37 Alg ♀ > 20 G
2	T67 Gaz ♂ < 14 C
3	T63 Gaz ♀ < 21 C
4	T37 Alg ♀ > 20 F
5	T37 Alg ♀ > 20 C
6	T46 Most ♂ < 13 F

Tableau 06 : les solutions étalons et leurs absorbances

Volume	0	2,5	5	7,5
[C]mg/L	0	0,435	0,875	1,313
ABS	0	0,06	0,08	0,114

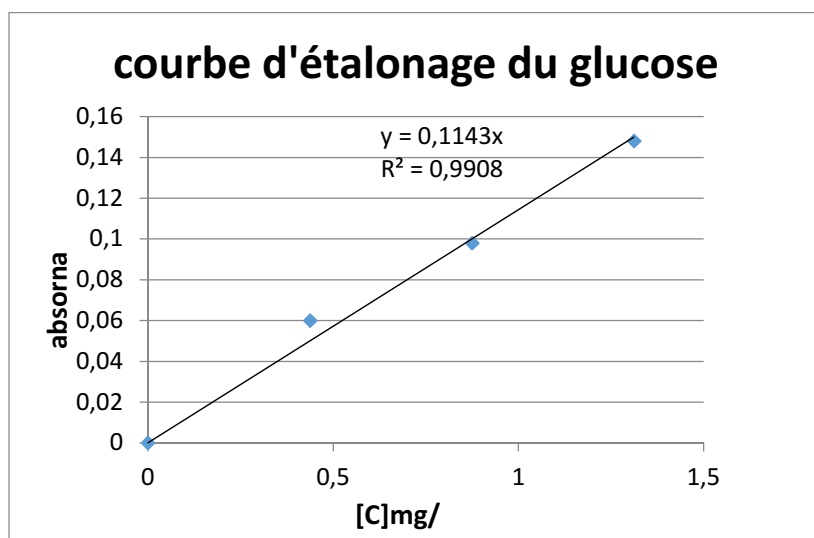


Figure 06 la courbe d'étalonnage des solutions du glucose



Figure 07 : Préparation des étalons et échantillons

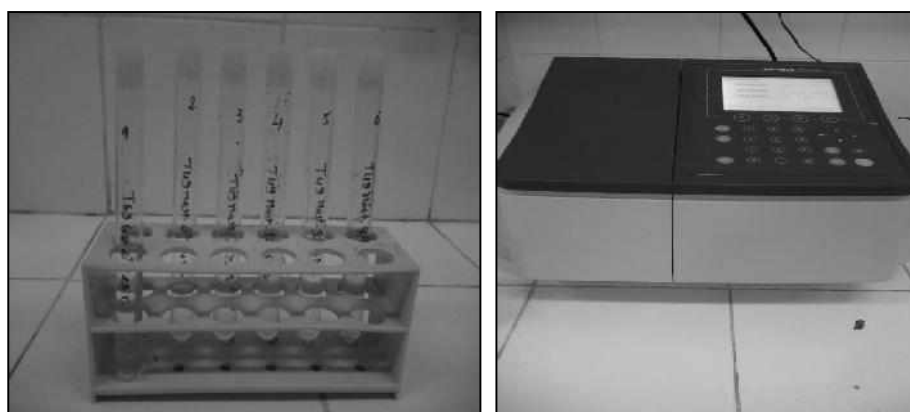


Figure 08 : Les solutions échantillons et le spectrophotomètre

Tableau 07 : les teneurs en glucides

N° échantillons	Poids pesé	ABS	[C]mg/ml
1 G	0,1009	0,076	2,64
2 C	0,1098	0,058	0,5
3 C	0,1043	0,087	0,76
4 F	0,1002	0,113	1,97
5 C	0,1132	0,096	0,83
6 F	0,1002	0,045	3,93

Annexes

Tableau08 : les échantillons et teneurs des lipides

N° échantillons	Poids prélevé	P lipides	M (%) lipides
1	0.5016	0,163	32,49
2	0,5008	0,103	20,56
3	0,5081	0,202	39,75
4	0,5016	0,118	23,52
5	0,501	0,239	47,7
6	0,5001	0,083	16,59



Figure 09 : Le réfrigérant et Appareil de Soxhlet



Figure 10: Le rot à vapeur

Annexes



Figure11 : Echantillons après minéralisation et filtration, titrage, Tashiro et pH mètre

N° d'échantillon	Poids échant	V HCl (ml)	% protéines totaux
1	0,5004	1,1	3,85
2	0,5010	4,5	15,73
3	0,5035	3,7	12,87
4	0,5003	2,5	8,75
5	0,5010	3,5	12,23
6	0,5040	2,9	10,08

Tableau 09 : pourcentages des protéines totaux