

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 DE MASTER EN SCIENCES
DE LA MER

OPTION : Environnement

Thème :

Bioaccumulation des métaux lourds chez *Patella sp* :
évaluation des risques potentiels sur la santé de l'homme

Présenté par :

Mlle. DERRADJI Chahinez

Soutenu le 24/11/2014 devant le jury suivant :

Mr R. SEMROUD	Professeur (ENSSMAL)	Président
Mr M. KADA	Assistant (ENSSMAL)	Promoteur
Mme F. HOUMA-BACHARI	Professeur (ENSSMAL)	Co-promoteur
Mme S. HAMDI-CHERNAI	Maitre de conférences A (ENSSMAL)	Examinatrice
Mr A. INAL	Attaché de recherche (CNRDPA)	Examineur

Promotion : 2014

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 DE MASTER EN SCIENCES
DE LA MER

OPTION : Environnement

Thème :

Bioaccumulation des métaux lourds chez *Patella sp* :
évaluation des risques potentiels sur la santé de l'homme

Présenté par :

Mlle. DERRADJI Chahinez

Soutenu le 24/11/2014 devant le jury suivant :

Mr R. SEMROUD	Professeur (ENSSMAL)	Président
Mr M. KADA	Assistant (ENSSMAL)	Promoteur
Mme F. HOUMA-BACHARI	Professeur (ENSSMAL)	Co-promoteur
Mme S. HAMDI-CHERNAI	Maitre de conférences A (ENSSMAL)	Examinatrice
Mr A. INAL	Attaché de recherche (CNRDPA)	Examineur

Promotion : 2014

REMERCIEMENT

Je remercie Allah de m'avoir donné le courage et la patience pour réaliser ce mémoire de fin d'étude.

J'adresse mes remerciements à mon promoteur Mr M. KADA et ma co-promotrice le professeur F. Houma-Bachari pour avoir accepté de diriger ce travail. Je les remercie très vivement pour leurs précieux conseils, leur disponibilité et leur confiance qu'ils m'ont témoignée tout au long de ce travail.

Je tiens à remercier monsieur le professeur R. SEMROUD de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma soutenance, qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

Je remercie également Madame S. HAMDI-CHERNAI et Monsieur A. INAL pour avoir accepté de faire partie du jury et examiner ce travail et dont les critiques me serviront sûrement plus tard.

Je remercie toute l'équipe du laboratoire de Sidi-Fredj, en particulier Mme F. OUNADI et Mme N. EDDALIA. Un grand merci pour votre aide, vos conseils et vos encouragements.

Mes remerciements s'adressent également à tout le personnel de la bibliothèque pour leur disponibilité, aide et gentillesse en particulier Fatima, et Mme BESSAOU.

Je tiens à exprimer ma gratitude à tous mes enseignants, depuis ma première année fondamentale, jusqu'à la cinquième année universitaire.

Mes vifs remerciements à ma grande sœur et mon grand frère, et spécialement à ma très chère maman ainsi que mon fiancé, qui m'ont soutenu et encourager durant la réalisation de ce modeste travail.

SOMMAIRE

REMERCIEMENT	2
SOMMAIRE	3
LISTE DES FIGURES.....	7
LISTE DES TABLEAUX	8
LISTE DES ACRONYMES	9
INTRODUCTION	11
1 GENERALITES	14
1.1 La pollution marine	14
1.1.1 Différents types de pollution.....	14
1.1.2 Pollution chimique	15
1.2 Les métaux lourds.....	16
1.2.1 Définition	16
1.2.2 Origine des métaux lourds.....	16
1.2.3 Classification des métaux lourds.....	17
1.2.4 Présentation des principaux métaux étudiés.....	18
1.2.5 Cycle biogéochimique des métaux.....	20
1.3 La Bioaccumulation.....	22
1.3.1 Définition	22

1.3.2	Conséquences de la bioaccumulation.....	22
1.4	Bioamplification	23
1.5	Présentation de la matrice biologique : <i>Patella sp</i>	23
1.5.1	Systématique	23
1.5.2	Habitat	23
1.5.3	Morphologie	24
1.5.4	Respiration	26
1.5.5	Nutrition	26
1.5.6	Reproduction	27
1.6	Impacts des métaux sur la santé humaine.....	28
2	MATERIEL ET METHODES.....	30
2.1	Travaux effectués en mer	30
2.1.1	Choix et localisation des stations de prélèvement.....	30
2.2	Echantillonnage	31
2.2.1	Récolte des patelles	31
2.2.2	Prélèvement des sédiments superficiels	32
2.3	Travaux effectués au laboratoire	32
2.3.1	Conditionnement du matériel utilisé	32
2.3.2	Prétraitement des patelles.....	33
2.3.3	Lyophilisation.....	33

2.3.4	Broyage	33
2.3.5	Homogénéisation.....	33
2.4	Extraction des métaux lourds	33
2.4.1	Principe de la digestion ou la minéralisation	33
2.4.2	Le protocole expérimental.....	34
2.5	Analyse des métaux lourds	35
2.5.1	La spectrophotométrie d’Absorption Atomique	35
2.5.2	Principe de la Spectrophotométrie d’Absorption Atomique	36
2.5.3	La loi de Beer – Lambert.....	36
2.5.4	Appareillage	37
2.6	Conditions expérimentales	38
2.6.1	Calcul des concentrations des métaux lourds.....	38
2.6.2	Détermination de la concentration au niveau des échantillons	39
2.7	Détermination des indices étudiés	40
2.7.1	Normes et Indice de contamination du sédiment	40
2.7.2	Facteur d’Accumulation Biote-Sédiment (FABS)	41
2.7.3	La Dose Journalière d’Exposition « DJE »	42
2.7.4	Le quotient du risque cible « THQ ».....	42
3	RESULTATS ET DISCUSSIONS	45
3.1	Interprétations des teneurs en métaux traces dans les sédiments	45

3.1.1	Cuivre	45
3.1.2	Zinc.....	46
3.1.3	Plomb	47
3.1.4	Calcul des indices de contamination	47
3.1.5	Facteur d'Accumulation Biote-Sédiment (FABS)	48
3.2	Interprétations des indices d'expositions aux métaux lourds	49
3.2.1	La Dose Journalière d'Exposition « DJE »	49
3.2.2	Le quotient du risque cible « THQ ».....	50
	CONCLUSION	53
	REFERENCE BIBLIOGRAPHIES	55
	ANNEXES	60

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Classification de la pollution marine (Galaf et Ghannam, 2003).....	15
Figure 2 : Schéma des différents transferts de métaux lourds dans les milieux aquatiques (Devallois, 2009).....	21
Figure 3 : Habitat écologique de <i>Patella sp</i> (Photo Derradji, 2014).....	24
Figure 4 : Morphologie externe de <i>Patella rustica</i>	25
Figure 5 : Morphologie interne de <i>Patella sp</i>	26
Figure 6 : Microscopie électronique de la radula de <i>Patella sp</i> (Nakhlé, 2003).....	27
Figure 7 : Positionnement des stations de prélèvement au niveau de la baie de Bou-Ismaïl..	31
Figure 8 : Spectrophotométrie d'Absorption Atomique Perkin Elmer AAnalys 700.....	38
Figure 9 : Variation du Cuivre au niveau des stations dans le sédiment.....	45
Figure 10 : Variation du Zinc au niveau des stations dans le sédiment.	46
Figure 11 : Variation du Plomb au niveau des stations dans le sédiment.	47
Figure 12 : Port de Bouharoune.	61
Figure 13 : Front de Mer de Bou-Ismaïl.	61
Figure 14 : Anse de Koali.....	61
Figure 15 : Prétraitement des Patelles.	61
Figure 16 : Lyophilisation des échantillons.	62
Figure 17 : Broyage des échantillons.	62
Figure 18 : Minéralisation des échantillons.	62

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I : Classification de <i>Patella sp</i> (Lincoln et al., 1998).	23
Tableau II : Effets des métaux sur la santé humaine.	28
Tableau III : Interprétation de l'état de pollution par l'Indice de contamination (IC).	41
Tableau IV : Valeurs seuils des métaux lourds dans les sédiments marins (P.N.U.E., 2000).	41
Tableau V : Résultats de l'Indice de contamination.....	48
Tableau VI : Résultats du Facteur d'Accumulation Biote-Sédiment.	48
Tableau VII : Résultats de la Dose Journalière d'Exposition (mg/jr) calculé pour chaque métal.	49
Tableau VIII : Résultats du Quotient du Risque Cible calculé pour chaque métal.....	50

LISTE DES ACRONYMES

A.I.E.A : Agence Internationale de l'Energie Atomique.

A.B.R.M.C : Agence du Bassin Rhône – Méditerranée – Corse.

EC : European Commission.

FAO : Food and Agriculture Organization.

OMS : Organisation Mondiale de la Santé.

P.A.C : Programme d'Aménagement Côtier.

P.N.U.E : Programme des Nations Unies pour l'Environnement.

UNESCO : United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization.

ONEDD : Observatoire National de l'Environnement et du Développement Durable.

US FDA : Food and Drug Administration in United State.

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les métaux lourds sont des micropolluants qui peuvent affecter la salubrité du milieu marin, puisqu'ils ne subissent pas de dégradation biologique ou chimique. Ils peuvent de ce fait s'accumuler dans les différents maillons des chaînes trophiques à des concentrations toxiques dans les organismes marins (**Neathery et Miller, 1975**).

Seuls quelques métaux avec la nature dangereuse s'avère être complètement exclu dans les aliments pour la consommation humaine. Ainsi, seulement trois métaux, le plomb (Pb), le cadmium (Cd) et le mercure (Hg) ont été inclus dans les règlements de l'Union européenne pour les métaux dangereux (**EC, 2001**), tandis que la FDA a inclus deux autres métaux, le chrome (Cr) et le nickel (Ni) dans la liste (**US FDA, 1993 a, b**).

Par conséquent, une détermination des concentrations des métaux dans les organismes doit faire partie de toute évaluation et suivi de la zone côtière. L'utilisation des ressources marines pour la consommation humaine a augmenté rapidement dans le monde entier. En 2004, environ 75% (105,6 millions de tonnes) de la production mondiale de poisson a été estimé pour la consommation humaine direct (**FAO, 2007**).

Les sédiments marins peuvent être un indicateur sensible pour la surveillance des tendances spatiales et temporelles des contaminants dans l'environnement marin (**Larsen et Jensen, 1989 ; Kennish, 2001**).

Ils sont souvent étudiés comme réservoirs ou puits de nombreux polluants chimiques (**Yao et al., 2009**). C'est pour ces différentes raisons qu'ils ont été étudiés par plusieurs auteurs dans le cadre des recherches sur la qualité des cours d'eau, lagunes, lacs et zones côtières (**Chouti et al., 2010**).

La santé n'est plus, depuis longtemps, une affaire réservée aux professionnels, et l'environnement, fort heureusement, cesse d'être une préoccupation réservée aux seuls militants. Le lien entre environnement et santé est désormais noué, et est au centre du débat politique quotidien. Ce sera vraisemblablement le cas pour le siècle en cours (**Miquel, 2001**).

Le présent travail s'inscrit dans le cadre d'un suivi sur l'effet de la pollution par les métaux traces au niveau de la santé humaine, les métaux recherchés dans cette étude sont le Zinc (Zn), le Cadmium (Cd), le Plomb (Pb) et enfin le Cuivre (Cu).

Ce travail a pour objectif :

- ✓ D'évaluer les concentrations en métaux lourds chez *Patella sp* et dans le sédiment marin au niveau du Port de Bouharoune, Bou-Ismaïl et Anse de Koâli.
- ✓ D'estimer le taux de bioaccumulation chez *Patella sp* en comparaison avec le sédiment marin via la détermination du facteur d'accumulation biote-sédiment (FABS).
- ✓ D'évaluer les risques sur la santé humaine de la contamination par les métaux lourds après consommation des patelles.

Ce mémoire est organisé en trois chapitres ; dont le premier fait l'objet d'une description générale des polluants métallique dans le milieu marin et leurs impacts sur l'homme ainsi que la présentation de la matrice biologique.

Dans le second chapitre, une présentation des sites d'échantillonnage au niveau de la baie de Bou-Ismaïl est donnée ainsi que la méthodologie appliquée.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus et leurs discussions.

Enfin, une conclusion générale clôture ce mémoire.

GENERALITES

1 GENERALITES

1.1 La pollution marine

La pollution marine résulte de tous les produits rejetés dans les mers et les océans, en conséquence de l'activité humaine. Elle comprend la pollution de l'eau, des biotes et celle des sédiments, plus généralement toutes les atteintes aux écosystèmes marins causées par les rejets de substances nuisibles par leurs natures ou leurs quantités.

Plusieurs définitions ont été proposées pour le terme « pollution marine », parmi lesquelles, on note la définition adoptée par la Commission Océanographique Internationale de l'**UNESCO** comme étant : « l'introduction par l'homme, directement ou indirectement de substances ou d'énergie dans l'environnement marin pouvant entraîner des effets délétères, tels que dommages aux ressources biologiques, dangers pour la santé humaine, entraves aux activités maritimes , y compris la pêche, détérioration des qualités de l'eau de mer pour son utilisation, et réduction des possibilités dans le domaine des loisirs ».

1.1.1 Différents types de pollution

Il existe deux principaux critères utilisés pour classer les polluants en milieu marin (**Galaf et Ghannam, 2003**) (figure 1).

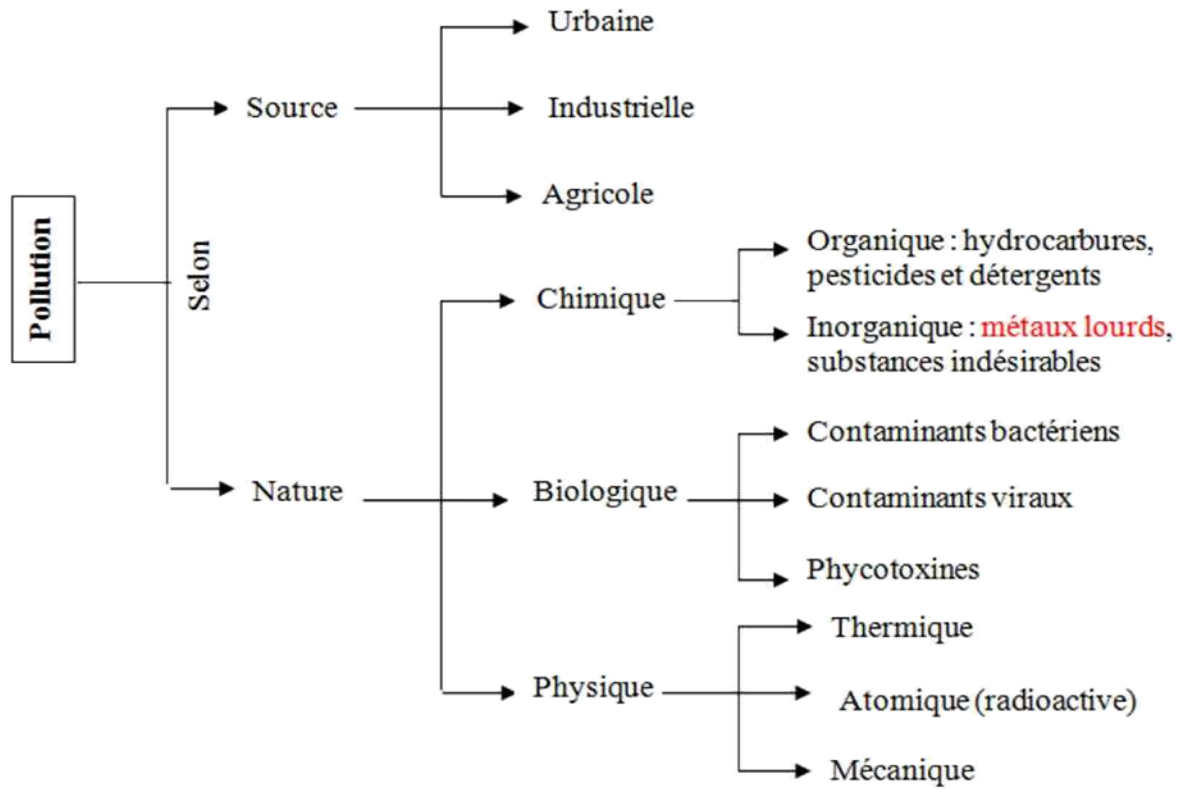


Figure 1: Classification de la pollution marine (Galaf et Ghannam, 2003).

1.1.2 Pollution chimique

La pollution chimique est l'une des modalités possibles de la perturbation anthropiques des milieux marins qui comprend aussi la pollution bactériologique, la pollution thermique, les effets liés à des apports de macro déchets, de matières sédimentaires ou l'introduction d'espèces allochtones.

Parmi les polluants chimiques déversés dans le milieu marin et représentant une sérieuse menace pour les organismes vivants, figurent les métaux lourds. Ainsi ces métaux sont souvent solubles dans la colonne d'eau ou liés aux particules du sédiment et peuvent s'accumuler dans les organismes vivants à des concentrations supérieures à celles présentes dans l'eau (Ramade, 1995 ; Van Der Oost et al., 2003).

1.2 Les métaux lourds

1.2.1 Définition

Un métal est un élément chimique d'un aspect brillant (réflectivité élevée pour la lumière), bon conducteur d'électricité et de la chaleur, qui entre habituellement dans des réactions chimiques comme ion positif (cation) (**Lacoue-Labarthe, 2007 ; Luoma et Rainbow, 2008**).

On appelle en général métaux lourds les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à 5 g/cm³.

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles, à l'état de traces (**Miquel, 2001**). Le terme "métaux traces" est utilisé pour inclure les métaux et les métalloïdes qui partagent une suite commune des comportements chimiques, biologiques et physiques, qui ont le potentiel d'être toxiques à la faune et la flore marine ou biote (**Luoma et Rainbow, 2008**).

1.2.2 Origine des métaux lourds

Les métaux traces sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, que ce soit naturellement ou issus de certaines activités humaines favorisant leurs dispersions (**Casas, 2005**).

Les métaux lourds ont plusieurs sources qui les acheminent vers l'eau de mer. La source naturelle, produite par la lixiviation lente à partir du sol ou de roches à arroser, est habituellement aux niveaux bas, n'entraînant aucun effet sérieux sur la santé de l'homme (**Zhou et al., 2008**).

Les sources anthropiques, variées et ponctuelles, sont les principales sources des métaux lourds dans l'environnement marin. Elles résultent des effluents domestiques et urbains dont principalement les ordures ménagères, les boues de stations d'épuration ainsi que les résidus des eaux usées.

Les apports diffus de métaux lourds dû aux usages agricoles sont essentiellement les engrais phosphatés, les pesticides et les traitements phytosanitaires (Arsenic, Zinc, organo-mercuriels, Cuivre dans la bouillie bordelaise...), ainsi que les additifs alimentaires utilisés en élevage (**Amiard, 2011**).

Les utilisations spécifiques de métaux lourds présentent aussi des sources non négligeables, comme l'argent dans la photographie, le plomb (sous forme tétraéthyle) dans la fabrication de carburants (essence), le Cuivre dans les peintures anti-salissures (**Amiard, 2011**). Ces métaux peuvent s'accumuler dans les organismes marins et persistent dans l'eau et le sédiment marin (**Sevcikova et al., 2011**).

1.2.3 Classification des métaux lourds

Parmi les métaux, certains sont essentiels à la vie, car ils ont un rôle physiologique tandis que d'autres seront toxique à très faible doses comme le cadmium qui est cancérigène ou le plomb qui est neurotoxique (**Luoma et Rainbow, 2008**).

Les plus importants des métaux lourds du point de vue de la pollution de l'eau sont : Zinc, Cuivre, Cadmium, Plomb, Mercure, Nickel et Chrome (Zn, Cu, Cd, Pb, Hg, Ni et Cr respectivement).

Certains de ces métaux comme le cuivre, le nickel, le chrome et le zinc sont des métaux traces essentiels à la vie des organismes marins, mais peuvent devenir toxique à des concentrations plus élevées. Alors que d'autres comme le plomb, le mercure, l'arsenic, et le cadmium sont des éléments toxiques, qui n'ont aucune fonction biologique. Ces métaux ne se dégradent pas, par conséquent ils s'accumulent le long de toute la chaîne alimentaire (**Waykar et Deshmukh, 2012 ; Markovice, 2012**).

L'environnement marin avec sa qualité d'eau est considéré comme le facteur principal commandant l'état de santé chez l'homme et le biote (**Markovice, 2012**).

1.2.4 Présentation des principaux métaux étudiés

1.2.4.1 Plomb

Le plomb existe sous trois formes essentielles :

- dissoute, les espèces dominantes sont les carbonates de Plomb (PbCO_3), les chlorures de Plomb (PbCl_2) ou PbCl^+ ;
- colloïdale ;
- particulaire.

Dans l'environnement, le plomb est majoritairement présent dans le compartiment atmosphérique et provient des fonderies, des industries de la métallurgie, de la combustion du charbon, de l'incinération des déchets et des gaz d'échappement des véhicules. Les rejets aquatiques les plus importants proviennent de la sidérurgie (**Amiard, 2011**).

Les doses létales du plomb, sous la forme de sel minéral, sont souvent supérieures à sa limite de solubilité dans l'eau de mer, c'est-à-dire 4 mg/l. Le plomb inorganique peut donc être considéré comme hautement toxique (concentration létale de 1 à 10mg/l) ou modérément toxique (concentration létale de 10 à 100mg/l) (**Casas, 2005**).

La principale voie d'absorption du plomb par l'organisme est digestive, par le lait, l'eau ou les boissons. Une fois dans l'organisme, le plomb se distribue dans le sang, les tissus et surtout l'os dans lequel il s'accumule, pouvant y rester stocké très longtemps et être re-largué progressivement.

Les effets sanitaires du plomb varient selon la gravité de l'intoxication, mais sont essentiellement **neurologiques**. La toxicité causée à long terme par ce métal est appelée « **saturnisme** », lorsque la plombémie (taux de plomb dans le sang) est supérieure ou égale à 100 $\mu\text{g/l}$ chez l'enfant mineur. Elle peut avoir des effets sur les systèmes nerveux, hématopoïétique et cardio-vasculaire. A forte dose, le plomb provoque des troubles neurologiques, hématologiques et rénaux. Il peut entraîner chez l'enfant des troubles du développement cérébral, avec des perturbations psychologiques et des difficultés d'apprentissage scolaire (**Maherou et al., 2013**).

Des études faite par la Direction Générale de la santé française (**DGS, 2002**), ont montré des excès discrets mais significatifs des cancers gastriques, broncho-pulmonaires et des voies urinaires chez les travailleurs exposés au plomb ; toutefois, les facteurs de confusion éventuels (tabagisme, co-expositions...) n'étaient généralement pas pris en compte dans les études analysées. En raison des données expérimentales, le Centre International de Recherche sur le Cancer (**CIRC**) a classé le plomb et ses dérivés inorganiques parmi le groupe 2B (peut-être cancérigène pour l'homme).

1.2.4.2 Cuivre

Le cuivre est un élément qui existe à l'état natif, principalement extrait de minerais de cuivre. Il s'agit d'un métal "essentiel" intervenant dans les processus métaboliques (**Erdogan, 2009**). Existe sous forme particulaire, colloïdale et dissoute. Les caractéristiques physico-chimiques du milieu agissent sur le degré de dissociation entre les formes métalliques et ioniques du cuivre (**Chiffolleau, 2001**).

La toxicité du cuivre en milieu marin est en fonction de sa forme chimique et son état d'oxydation. Des inhibitions de croissance du phytoplancton ont été observées à partir de 4 µg de cuivre par litre (**Chiffolleau, 2001**) et les sédiments fortement pollués présentent des teneurs de 200 µ g/g (**Erdogan, 2009**).

L'absorption du cuivre peut se faire par voie respiratoire et digestive, la voie cutanée étant négligeable. Ce composé est stocké principalement dans le foie et dans les reins. Une intoxication aigüe par inhalation peut entraîner l'irritation des muqueuses respiratoires et oculaires, des congestions des muqueuses nasales et du pharynx, ainsi que des ulcérations voire des perforations du septum nasal (**Maherou et al., 2013**).

L'absorption d'une dose unique d'un dérivé du cuivre par ingestion donne lieu à des douleurs épigastriques, des céphalées, des nausées, des étourdissements, des vomissements, de la diarrhée, de la tachycardie, des difficultés respiratoires, de l'anémie, et une insuffisance hépatique et rénale aboutissant à la mort. Une exposition au cuivre à long terme peut provoquer une irritation au nez, à la bouche et aux yeux et peut provoquer des maux de tête, des maux d'estomac, des vertiges, des vomissements et des diarrhées (**Maherou et al., 2013**).

1.2.4.3 Zinc

Le Zinc est un oligo-élément nécessaire au métabolisme des êtres vivants, essentiel pour de nombreux métallo-enzymes et les facteurs de transcription qui sont impliqués dans divers processus cellulaires tels que l'expression des gènes, transduction du signal, la transcription et la réplication (**Pichard, 2005**).

Le Zinc est moins toxique et les problèmes de carence sont plus fréquents et plus graves que ceux de toxicité. Les risques tératogènes, mutagènes et cancérigènes sont pratiquement nuls aux doses ingérées par l'homme. Si les signes digestifs aigus n'apparaissent qu'à une dose élevée, une anémie sévère par interaction avec le Cuivre peut survenir avec des doses peu supérieures aux apports recommandés (**Pichard, 2005**).

Chez l'homme, les besoins en zinc s'élève à 15 mg/j et permettent de maintenir certaines activités enzymatiques. Par contre, la déficience en zinc entraîne le nanisme (**Chiffolleau, 2001**).

1.2.5 Cycle biogéochimique des métaux

C'est le cheminement des métaux par divers processus physiques, chimiques et biologiques à travers les principales matrices du milieu marin (**Figure 2**).

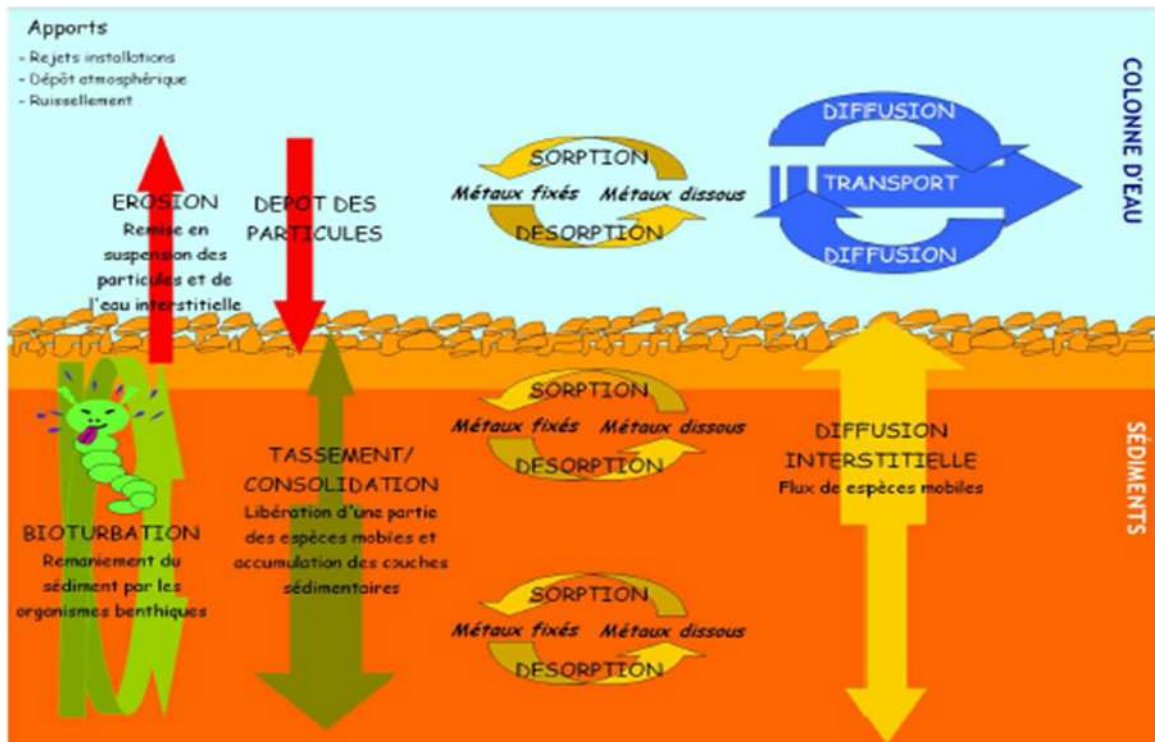


Figure 2 : Schéma des différents transferts de métaux lourds dans les milieux aquatiques (Devallois, 2009).

Les éléments traces métalliques sont déposés à la mer par différents apports : atmosphérique, industriels, volcaniques et par ruissellements. Ils sont transférés dans la colonne d'eau et le sédiment sous deux formes :

- Dissoute dans la colonne d'eau et l'eau interstitielle du sédiment, c'est la forme la plus mobile et donc la plus biodisponible pour les populations aquatiques ;
- Fixés sur les particules des sédiments ou en suspension dans la colonne d'eau qui peuvent s'accumuler dans le compartiment sédimentaire formant ainsi des stocks de polluants (Devallois, 2009).

Leur déroulement semble s'effectuer selon deux grandes étapes :

- Une première consisterait en un piégeage des polluants métalliques par les particules en suspension, la biomasse marine et le sédiment en fonction des conditions physico-chimiques du milieu marin et cela par : précipitation, absorption, adsorption et sédimentation ;
- Une deuxième étape inverse à la première consisterait à un relargage de ces polluants par désorption, diffusion ou propagation dans le milieu marin, décomposition des matières organiques, dissolution et parfois même par une redistribution par l'activité des organismes marins (bioturbation).

1.3 La Bioaccumulation

1.3.1 Définition

C'est un processus par lequel un organisme vivant absorbe une substance à une vitesse plus grande que celle avec laquelle il l'excrète ou la métabolise (**Ramade, 2010**).

La bioaccumulation décrit l'accumulation nette d'un métal dans les tissus d'un organisme en raison de la prise de toutes les sources (nourriture et eau). Elle est influencée par la chimie du métal spécifique, et de la réaction du métal avec son environnement et la physiologie spécifique de l'espèce (**Ramade, 2010**).

La bioaccumulation est souvent une bonne mesure intégratrice d'expositions aux métaux lourds des organismes marins dans des écosystèmes pollués. Elle est de valeur particulière pour les métaux parce qu'ils ne sont pas biodégradables (**Luoma et Rainbow, 2008**).

1.3.2 Conséquences de la bioaccumulation

Une des principales conséquences de la présence des métaux lourds dans l'eau de mer est leur passage dans la biomasse. Ce transfert peut entraîner des toxicités directes, qui se manifestent rapidement par voie direct ou indirect, qui sont liées à l'accumulation progressive de ces métaux par les organismes. Il semble logique de penser que les phénomènes de toxicité ou de bioaccumulation sont liés à la teneur en métal dans l'eau de mer environnante (**Gaujous, 1995**).

1.4 Bioamplification

La bioamplification est le résultat du transfert des contaminants le long des différents niveaux de la chaîne alimentaire, ce qui implique leur concentration (**Kaiser, 2001; Amiard, 2011**).

Beaucoup de polluants se concentraient dans les organismes vivants (bioconcentration). Une partie de ces polluants seront transférés aux niveaux des chaînes trophiques successifs et à l'homme, consommateur final de chaînes alimentaires courtes ou longues (**Amiard, 2011**).

1.5 Présentation de la matrice biologique : *Patella sp*

1.5.1 Systématique

La classification des patelles (**Lincoln et al., 1998**) est résumée dans le tableau ci-dessous :

Tableau I : Classification de *Patella sp*.

	Termes scientifiques	Termes en français
Embranchement	<i>Mollusca</i>	Mollusques
Classe	<i>Gastropoda</i>	Gastéropodes
Sous-classe	<i>Prosobranchia</i>	Prosobranches
Ordre	<i>Archaeogastropoda</i>	Archéogastéropodes
Famille	<i>Patellidae</i>	Patellidés
Genre	<i>Patella</i>	

1.5.2 Habitat

Patella sp est un animal benthique sédentaire qui habite les rochers éclairés de l'étage médiolittoral où elle forme des populations denses (**Figure 3**), (**Neal et Skewes, 2004 ; Rozič et al., 2014**). Elle s'est adaptée à cet écosystème par son amélioration d'organisation, sa fixation très solide à la manière d'une ventouse très puissante, grâce à son pied musclé adhérent, pour résister à la fois à la dessiccation et aux chocs des vagues (**Nakhlé, 2003 ; Boudouresque, 2005 ; Rozič et al., 2014**). Elle peut vivre plus de 10 ans (**Nakhlé et al., 2006**).

Dans les substrats tendres comme la roche calcaire, elle creuse grâce à une sécrétion acide des cavités appelées cupules dans lesquelles elles s'encastrent pour mieux résister à l'assaut des vagues (**George et George, 1980**).

Bien qu'elle soit sédentaire, la patelle se déplace à marée haute pour se nourrir, et regagne son gîte à marée basse tout en épousant parfaitement la forme du rocher afin de réduire les pertes d'eau par évaporation (**Nakhlé, 2003 ; Nakhlé et al., 2006**).

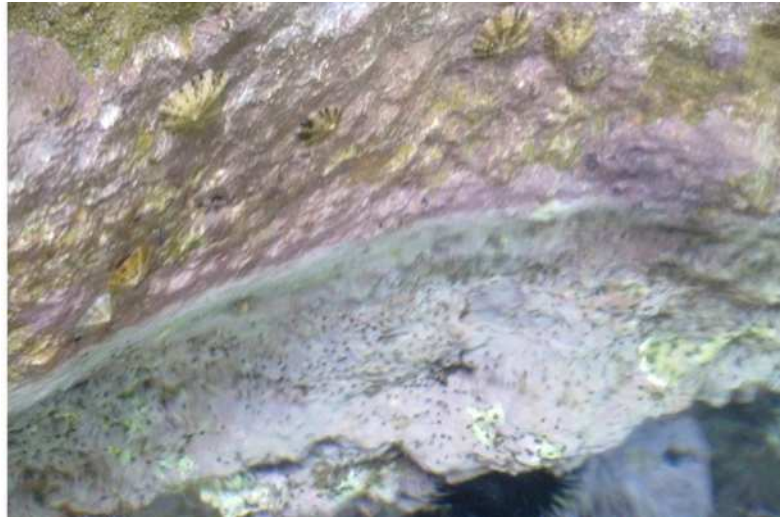


Figure 3 : Habitat écologique de *Patella sp* (**Photo Derradji, 2014**).

1.5.3 Morphologie

La patelle, petit gastéropode en forme de chapeau chinois, a une coquille conique à une seule valve à sommet central ou assez antérieur (**Figure 4**), à ouverture ovale ou polygonale, de taille moyenne ou assez grande avec des lignes radiales et concentriques (**Rozič et al., 2014**). Sa hauteur dépend des conditions hydrodynamiques environnantes : bombée en mode battu et plus aplatie en mode calme ou en profondeur. Cette coquille est élaborée à partir d'éléments de l'eau de mer et de gaz carbonique issus du métabolisme et transformés en grande partie en calcaire (**Le Roux, 2005**). L'accroissement de la coquille répond à deux rythmes distinct : saisonnier et selon l'endroit pour mieux s'adapter aux conditions environnantes (**Nakhlé, 2003**).

A l'intérieur de la coquille, à mi-distance entre le sommet et le bord de l'ouverture, on observe l'empreinte musculaire qui est une bande étroite et terne en forme de fer à cheval ouverte vers l'avant (Harvey, 2009), c'est la trace de l'insertion du muscle qui relie les parties molles de l'animal à sa coquille (Le Roux, 2005).



Figure 4 : Morphologie externe de *Patella rustica*.

La figure ci-dessous (**Figure 5**) illustre les différents compartiments du corps de la patelle à savoir :

- La tête avec une bouche plus ou moins ventrale et deux tentacules portant à leur base deux petits yeux ;
- Le pied composé d'une masse musculuse, lui permet à la fois de se déplacer et d'adhérer au substrat faisant office de ventouse ;
- Le manteau (lieu de sécrétion de la coquille) situé derrière la tête, double la coquille entre le rebord et le pied ;
- La cavité palléale qui est le siège d'indispensables courants respiratoires, alimentaires ou de rejet de déchet ;
- La masse viscérale enroulée en hélice dans la coquille, comprend les appareils digestif, respiratoire, circulatoire, excréteur et reproducteur.

Organisation générale des patelles

1. Tête
2. Pied
3. Masse viscérale
4. Manteau
5. Coquille
6. Lèvre entourant la bouche
7. Tentacules
8. Œil
9. Branchie
10. Cavité palléale
11. Papille sensible

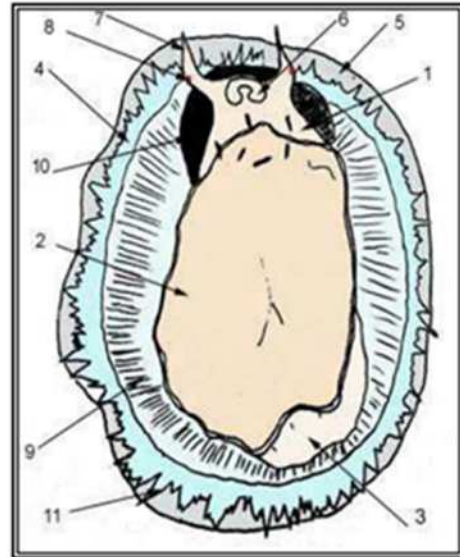


Figure 5 : Morphologie interne de *Patella sp.*

1.5.4 Respiration

Dans la sous-classe des prosobranches, les branchies se situent dans la cavité palléale, et ont une forme de cercle continu situé sous le rebord du manteau. Quand les patelles sont baignées par les vagues, elles soulèvent leur coquille pour emprisonner l'eau puis la baissent afin qu'elle adhère parfaitement au rocher. Grâce à cette réserve d'eau, la patelle peut respirer, en y tirant de l'oxygène, et résister à l'émersion (**Marshall et Mc Quaid, 1989**).

1.5.5 Nutrition

La patelle est un brouteur herbivore qui consomme des micro-algues et les débris divers qu'elle racle sur les rochers environnants avec sa radula (**Nakhlé, 2003 ; Rozič et al., 2014**), puis retourne à sa place pour les digérer (c'est le comportement de "homing") (**Boudouresque, 2005**). La jeune larve se nourrit généralement d'algues microscopiques jusqu'à sa métamorphose et sa fixation.

La radula est une multitude de petits denticules d'une substance dure (scléroprotéine) imprégnée de minéraux et disposées sur un ruban souple, qui est animée d'un mouvement de va et vient par des muscles du bulbe buccal (**Nakhlé, 2003**). Elle est caractéristique de tous les mollusques gastéropodes (**Davies et al., 2005**).

Elle est caractérisée par trois dents latérales, dont une la plus extérieure est tricuspide, et par trois dents marginales (**Figure 6**).

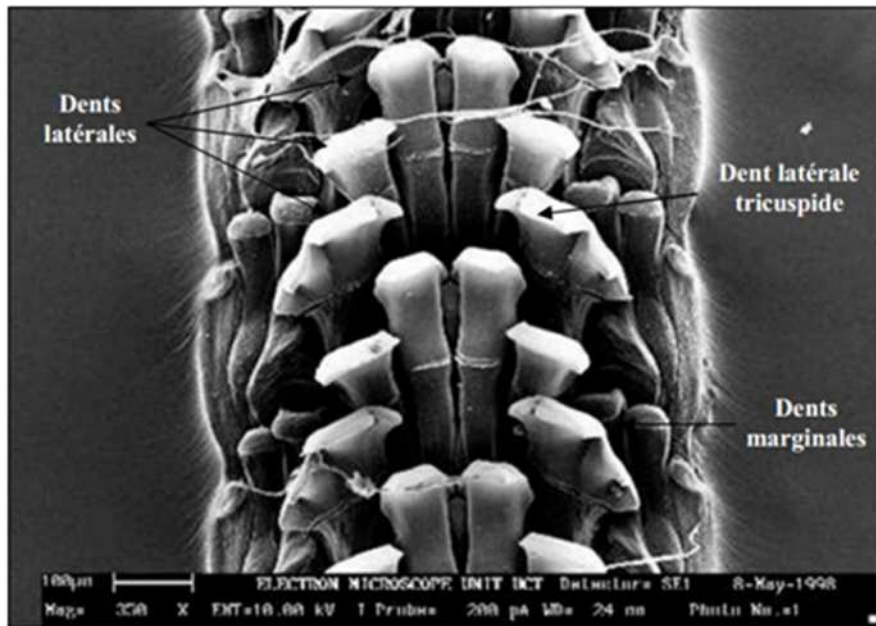


Figure 6 : Microscopie électronique de la radula de *Patella sp* (Nakhlé, 2003).

1.5.6 Reproduction

D'après la littérature, les patelles sont des hermaphrodites protandres, c'est -à-dire qu'elles sont d'abord males et changent de sexe pour devenir femelles (Nakhlé, 2003). Les gamètes mâles et femelles sont émises conjointement et la fécondation a lieu en pleine eau et donnent naissance à des larves véligères qui mènent une vie planctoniques durant quelques jours (Nakhlé, 2003 ; Rozič et al., 2014).

Après la métamorphose, les jeunes patelles de sexe male commencent leur vie benthique et changent de sexe dès la deuxième ou la troisième année d'âge (Rozič et al., 2014). La reproduction a lieu en automne ou au début de l'hiver (de septembre à janvier) (Nakhlé, 2003).

1.6 Impacts des métaux sur la santé humaine

Le tableau ci-dessous (**Tableau II**) montre les différents effets et impacts des métaux lourds sur la santé humaine d'après (**Amiard, 2011**).

Tableau II : Effets des métaux lourds sur la santé humaine.

Elément	Toxicité / Forme la plus toxique	Effets	
		Chronique Exposition peu intense de longue durée	Aigus Exposition intense de courte durée
Cuivre	Toxicité rare sauf si exposition exceptionnelle	-	Lésions des muqueuses respiratoires
Plomb	Formes organiques	Potentiellement cancérigène, plombémie, convulsions, troubles neurologiques et du comportement	Troubles neurologiques (enfants plus sensibles), digestifs et rénaux
Zinc	Toxicité rare sauf si exposition exceptionnelle (sels solubles, chlorure, phosphure et sulfate de zinc)	-	Irritations des muqueuses respiratoires, gastro-intestinales et cutanées, fatigues, frissons

MATERIELS ET METHODES

2 MATERIEL ET METHODES

2.1 Travaux effectués en mer

2.1.1 Choix et localisation des stations de prélèvement

La considération des interactions entre la structuration des peuplements et les facteurs anthropiques, en particulier les sources de pollution, constituent un élément fondamental de notre stratégie d'échantillonnage.

Quatre stations ont été choisies, selon le degré de pollution, deux stations sont situées dans des zones qui reçoivent des apports anthropiques (port de Bouharoune, Front de mer Bou Ismail) et les deux autres stations sont situées dans des zones considérées comme non polluées (Anse de Koali, Ain Tagourait).

Le port de Bouharoune est situé au centre de la baie de Bou-Ismaïl à 40 Km à l'ouest d'Alger. Il a une superficie totale de 30.000m². Dans le port la qualité des eaux des bassins du port est infectée par le rejet des eaux usées, des peintures, des hydrocarbures et des macro-déchets flottants (**Figure 12, annexe 1**).

Le Front de mer Bou-Ismaïl est soumis à des rejets domestiques non traités préalablement ainsi qu'au rejet industriels (TONIC Emballages) qui déverse directement en mer. L'altération des eaux est constatée par un changement de couleur et présence des déchets flottants (**Figure 13, annexe 1**).

L'Anse de koâli se situe au niveau de la baie de Bou Ismaïl, à environ 70 Km à l'ouest d'Alger. Il est classé réserve naturelle est considéré comme étant l'une des plus importantes criques de la région. Il est soumis qu'à des rejets sporadiques, essentiellement en période estivale (**Figure 14, annexe 1**).

Le site d'Ain Tagourait (ex-Bérard) située dans la baie de Bou-Ismaïl, à environ 50 Km à l'ouest d'Alger. C'est une zone caractérisée par une activité agricole traditionnelle sans engrais chimiques (agriculteurs de la région) et une activité conchylicole. Des rejets urbains issue des quelques maisons du douar Mehieddine se déversent directement en mer (**PAC, 2005**).

Trois sorties sur terrain ont été organisées pour le prélèvement des patelles et du sédiment superficiel. La première sortie a été effectuée le 11/05/2014, deuxième sortie le 18/05/2014 et la troisième le 23/06/2014.

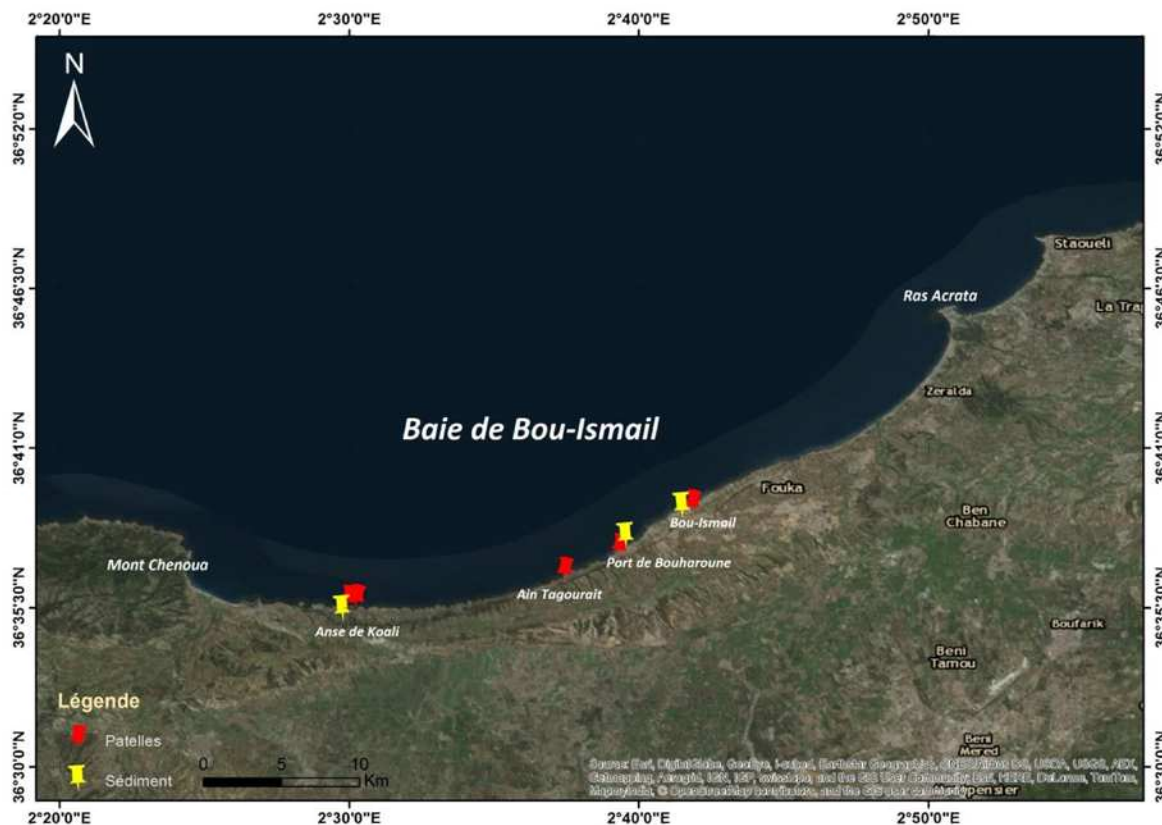


Figure 7 : Positionnement des stations de prélèvement au niveau de la baie de Bou-Ismaïl.

La mesure des paramètres physico-chimiques à savoir la température, la salinité, le pH et l'oxygène dissous a été également effectuée *in situ*, à l'aide d'une valise multi-paramètres de marque HANNA, référence HI 9828 multiparameter.

2.2 Echantillonnage

2.2.1 Récolte des patelles

Le prélèvement des patelles s'est effectué au niveau de l'étage médiolittoral sur une ligne horizontale de 20m, à l'aide d'un couteau en inox et Gants à la main pour éviter toute contamination. La taille des patelles ciblées est comprise entre 25 et 35 mm.

Les patelles détachées soigneusement sont nettoyées avec une brosse en nylon afin d'éliminer le sédiment et les impuretés puis rincées avec de l'eau de mer. Elles sont placées dans des sachets en plastiques étiquetés et transportés au laboratoire dans une glacière à 4°C puis conservés au congélateur jusqu'à la dissection et la minéralisation.

2.2.2 Prélèvement des sédiments superficiels

Le prélèvement est effectué manuellement sur le rivage à l'aide d'une benne du type « Van-veen ». A la descente, les deux bras leviers sont écartés de chaque côté, avec les mâchoires ouvertes. Au contact du fond, le mécanisme de fermeture se déclenche et quand la corde est tirée pour remonter la benne, les mâchoires se referment. Une fois la benne remontée, les échantillons sont récupérés à l'aide d'une spatule en polyéthylène qui est à chaque fois lavée pour éviter toute contamination et en évitant le sédiment en contact avec les parois métalliques de la benne. Ils sont ensuite mis dans des sacs en plastiques étiquetés.

2.3 Travaux effectués au laboratoire

2.3.1 Conditionnement du matériel utilisé

Afin d'éviter les contaminations, tout instrument et verrerie utilisé sont minutieusement nettoyés et conditionnés avant chaque utilisation selon le protocole suivant :

- Lavage aux détergents commerciaux ;
- Rinçage avec de l'eau courante (eau du robinet) ;
- Rinçage à l'eau bidistillée obtenue sur un système MILLI Q (MILLIPORE) et ayant une résistivité de 18 M Ω ;
- Séchage à l'étuve à 70°C pour le matériel en verre et en téflon et à 40°C pour le matériel en polyéthylène et en matière plastique ;
- Rinçage à l'eau acidulée à 10% préparée à partir d'acide nitrique (HNO₃) concentrée à 68% ;
- Rinçage à l'eau bidistillée ;
- Séchage a l'étuve.

2.3.2 Prétraitement des patelles

Après décongélation, à l'aide d'un scalpel en inox, la partie molle de chaque individu est détachée de sa coquille et pesée puis mise dans un pilulier en verre. Les paramètres biométriques de la coquille de chaque individu : longueur, largeur et hauteur ont été mesurés, avec un pied à coulisse de 0,01 mm de précision. Le poids de la coquille est déterminé (**Figure 15, annexe 1**).

2.3.3 Lyophilisation

Les échantillons des patelles et du sédiment congelés, chacun à part, ont été passés au lyophilisateur (**Figure 16, annexe 2**) de type CHRIST pendant 48 heures sous vide (10^{-1} bar) et à très basse température (-50°C à -60°C). Cette méthode évite la perte des métaux les plus volatiles en particulier le mercure (**Charlou et Joanny, 1983**).

2.3.4 Broyage

La chair des patelles lyophilisée est broyée à l'aide d'un broyeur automatique en acier inoxydable (**Figure 17, annexe 2**), alors que les échantillons de sédiments lyophilisés sont broyés à l'aide d'un mortier en porcelaine jusqu'à l'obtention d'une poudre fine. Cette dernière est récupérée dans des piluliers en plastiques et stockée dans un endroit sec (Dessiccateur en présence de gel de silice activé).

2.3.5 Homogénéisation

Pour une répartition uniforme des métaux lourds au sein des particules sédimentaires et de prélever ainsi une quantité de sédiment représentative de l'échantillon, l'homogénéisation se fait avant minéralisation par agitation manuelle.

2.4 Extraction des métaux lourds

2.4.1 Principe de la digestion ou la minéralisation

La digestion consiste à libérer les différents métaux bio-accumulés par la partie molle des patelles par extraction et mise en solution. La minéralisation a été effectuée par attaque acide à chaud et sous pression. Cette combustion par voie humide est selon **Pinta (1979)** une méthode ayant l'avantage de donner des résultats précis et de supprimer certaines sources d'erreurs dues à la déperdition de composés volatiles organométalliques en cours de séchage.

2.4.2 Le protocole expérimental

Le protocole décrit est celui adopté par (Charlou et Joanny, 1983) et (l'A.I.E.A, 2001). Cependant, certaines étapes sont modifiées en fonction des réactifs et du matériel disponible au laboratoire.

2.4.2.1 Minéralisation à blanc

Avant l'utilisation des godets, on procède à une minéralisation à blanc. Un volume de 4 ml d'acide nitrique (HNO_3) à 69% est mis dans chaque godet à téflon puis ce dernier est fermé hermétiquement. Après une nuit à température ambiante, les godets sont mis sur une plaque chauffante à 120°C pendant 2h 30min. Après refroidissement des échantillons, la soupape de sécurité est ouverte doucement, les godets sont rincés à l'eau bi-distillée et séchés à l'étuve.

2.4.2.2 Minéralisation de l'échantillon biologique

Selon le protocole décrit par (l'A.I.E.A, 2001), la minéralisation a lieu sous hotte aspirante dans un godet en téflon. Un poids de 0.5g de chair ou 0.25 g de radula lyophilisé de patelle est pesé. Un volume de 5ml d'acide nitrique (HNO_3) à 69% est rajouté puis les godets sont fermés hermétiquement avec des pinces.

Les échantillons sont laissés à température ambiante pendant une nuit, puis mis sur plaque chauffante à 120°C pendant 2h30min (**Figure 18, annexe 2**).

Les échantillons sont laissés à refroidir avant d'ouvrir la soupape de sécurité doucement. Après ouverture des godets, les minéralisates sont transférés dans des tubes coniques en polypropylène de 50 ml, et les godets sont rincés à l'eau bi-distillée au moins 3 fois en récupérant les rinçages toujours dans les tubes en polypropylène. Le volume est ajusté jusqu'au trait de jauge de 50 ml avec l'eau bi-distillée. Un blanc est inséré avec chaque série d'échantillons biologiques. On met 5ml d'acide nitrique (HNO_3) concentré à 69% dans un godet en téflon.

Les séries sont conservés dans un réfrigérateur à 4°C jusqu'au moment du dosage pour éviter toute perte et contamination (A.I.E.A, 2001).

2.4.2.3 Minéralisation du sédiment

Selon le protocole décrit par (I'A.I.E.A, 1998), la minéralisation a lieu sous hotte aspirante dans un godet en téflon. On pèse environ 0.5g de sédiment lyophilisé, on y ajoutant 8 ml d'eau régale (1V d'acide nitrique (HNO₃) concentré à 69% + 3V d'acide chlorhydrique (HCl) concentré à 37%. Puis on ferme hermétiquement avec des pinces les godets.

On laisse les échantillons à température ambiante une nuit, puis on les met sur une plaque chauffante à 120°C durant 2h30min.

On laisse refroidir les échantillons avant d'ouvrir la soupape de sécurité doucement, puis on ouvre les godets et on transfère les minéralisâtes dans des tubes en polypropylène de 50 ml. On rince les godets avec l'eau bi-distillée au moins 3 fois en récupérant les rinçages dans les tubes en polypropylène. On ajuste jusqu'au trait de jauge de 50 ml avec l'eau bi-distillée.

Un blanc est inséré avec chaque série d'échantillon de sédiment. On met 8 ml d'eau régale (1V (HNO₃) + 3V (HCl)). Les séries sont conservés dans un réfrigérateur à 4°C jusqu'au moment du dosage pour éviter toute perte et contamination (A.I.E.A, 2001).

2.5 Analyse des métaux lourds

2.5.1 La spectrophotométrie d'Absorption Atomique

Bien qu'en théorie rien ne s'oppose à une absorption d'une lumière convenablement choisie par les atomes, la mise au point d'une méthode de dosage fondée sur ce principe a présenté beaucoup de difficultés et ce n'est qu'en 1955 qu'elle a été réalisée par Walsh (Hamon et al., 2002).

La spectrophotométrie d'absorption atomique est une technique d'analyse quantitative, fondée sur le phénomène d'absorption de radiations lumineuses par des atomes libres. Elle est largement appliquée (Forstner et Salomons, 1980), simple et très documentée (A.I.E.A, 2001), bien adaptée (Boust, 1981) et recommandée pour l'analyse des métaux lourds (Asso, 1982).

2.5.2 Principe de la Spectrophotométrie d’Absorption Atomique

La spectrométrie d’absorption atomique consiste à porter les éléments à leur état atomique sur le trajet même d’un rayon lumineux, et à effectuer simultanément une mesure de l’absorption à une longueur d’onde spécifique aux atomes formés (**Perkin, 1976**). 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, soit par vaporisation et atomisation dans une flamme air/acétylène (2200°C), soit par séchage, pyrolyse et atomisation dans un four en graphite dont la montée en température est progressive (3000°C maximum).

Le procédé à la flamme, le moins sensible, est employé pour déterminer Cu, Zn, Fe dont les teneurs dans les tissus des organismes marins sont relativement élevées.

Le procédé du four en graphite, est utilisé dans le cas de Pb et Cd.

2.5.3 La 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 absorbante de la solution (**Audigié et al., 1985a**).

$$I = I_0 \cdot e^{-K \cdot l \cdot C} \quad \dots (1)$$

En pratique, l’absorbance (A) peut être appréhendée par la variation de l’intensité lumineuse à travers la chambre d’atomisation de l’élément à doser. La lecture s’effectue en absorbance (A) ou en densité optique (DO) :

$$A = DO = \log I/I_0 = \epsilon \cdot L \cdot C \quad \dots (2)$$

Où

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

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

ϵ : Coefficient d'absorption atomique (constante).

L : Longueur du trajet optique (constante).

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

2.5.4 Appareillage

L'appareil utilisé est un Perkin Elmer® AAnalyst 700 (**Figure 8**) constitué d'un générateur de photons destiné à fournir un flux de photons d'intensité constante dans le temps et de fréquence bien définie correspondant à l'élément à doser, Il est équipé d'un générateur d'hydrures, d'un four à graphite et un système par flamme avec injecteur automatique (AS 800 Perkin Elmer) piloté par le logiciel Winlab 32 pour absorption atomique qui permet de très hautes performances d'analyse.

Les parties les plus importantes du Spectrophotomètre d'Absorption Atomique sont :

1. Source de radiation.
2. Dispositif de transformation de l'échantillon en atomes libres.
3. Un ensemble de mesure du degré d'absorption de la radiation.



Figure 8 : Spectrophotométrie d'Absorption Atomique Perkin Elmer AAnalys 700.

2.6 Conditions expérimentales

2.6.1 Calcul des concentrations des métaux lourds

La concentration du métal dans l'échantillon minéralisé est obtenue à partir de la droite d'étalonnage par une régression linéaire aux moindres carrés. Les droites d'étalonnage ne sont pas données dans ce manuscrit ; en effet l'analyse des métaux lourds a été effectuée à l'ONEDD et les concentrations ont été directement données en milligramme par litre (mg/l).

2.6.1.1 Calcul du poids corrigé des échantillons analysés

La chair des patelles après lyophilisation piègent un certain nombre de particules d'eau due à la période qui sépare la lyophilisation et l'analyse. Par conséquent, les poids pesés ne sont pas les vrais poids secs, pour cela le calcul du taux d'humidité afin de pouvoir corriger ces poids et avoir les poids secs réels semble indispensable.

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

$$A = \frac{P1-P2}{P1} \times 100 \quad \dots (3)$$

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).

A la fin, les poids secs corrigés sont obtenus comme suit :

$$P_c = P - \left(\frac{A}{100} \times P \right) \quad \dots (4)$$

Où :

P_c : Poids de l'échantillon corrigé (g) ;

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

A : Taux d'humidité (%).

2.6.2 Détermination de la concentration au niveau des échantillons

a- Au niveau du sédiment

Dans le sédiment la concentration de l'élément métallique est calculée selon la formule suivante :

$$C = \frac{(C_c - C_b) \times V}{P_c} \quad \dots (5)$$

Où:

C : Concentration du métal dans la matrice sédimentaire (µg/g).

C_c : Concentration du métal présent dans l'analyte (µg/ml).

C_b : Concentration du métal dans le blanc de la procédure (µg/ml).

V : Volume de la solution finale après minéralisation (50 ml).

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

b- Au niveau de la Patelle

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

$$\boxed{Cps = \frac{(Cc - Cb) \times V}{Pc}} \quad \dots (6)$$

Où :

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

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

Cb : Concentration du métal présent dans le blanc ($\mu\text{g/ml}$).

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

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

2.7 Détermination des indices étudiés

2.7.1 Normes et Indice de contamination du sédiment

L'évaluation du niveau de pollution dans un échantillon sédimentaire est menée par calcul d'un indice de contamination (IC) qui est le rapport entre la teneur en métal observée dans le sédiment et celle considérée comme référence (A.B.R.M.C, 1988), soit :

$$\boxed{IC = \frac{\text{Teneur observée dans le sédiment}}{\text{Teneur considérée comme normal}}} \quad \dots (7)$$

Le tableau III illustre la corrélation entre l'indice de contamination et l'état de pollution du sédiment marin :

Tableau III : Interprétation de l'état de pollution par l'Indice de contamination (IC).

IC	Observation
$IC < 3$	Les sédiments correspondants sont considérés comme normaux.
$3 \leq IC \leq 10$	L'indice de contamination caractérise des sédiments pollués.
$IC > 10$	Les sédiments correspondants présentent des risques pour les écosystèmes marins.

Alors que le tableau IV montre les valeurs limites tolérées dans le sédiment marin :

Tableau IV : Valeurs seuils des métaux lourds dans les sédiments marins (P.N.U.E., 2000).

Valeurs – seuil	Cu	Zn	Cd	Pb
Niveau N1	45	276	1.2	100
Niveau N2	90	552	2.4	200

L'impact de la pollution par les métaux lourds avec une concentration donnée C dans le sédiment marin est évaluée comme suit :

- ✦ $C < N1$: impact potentiel du sédiment est jugé négligeable (concentrations normales) ;
- ✦ $N1 < C < N2$: impact potentiel du sédiment à considérer (niveau d'alerte) ;
- ✦ $C > N2$: impact potentiel du sédiment est élevé (niveau de pollution).

2.7.2 Facteur d'Accumulation Biote-Sédiment (FABS)

Afin de d'évaluer le taux de bioaccumulation dans la chair et la radula des patelles, le facteur d'accumulation biote-sédiment a été évalué. Ce dernier a été calculé, pour chaque métal dans chaque station, comme le rapport entre concentration en métal dans le biote (chair et radula) et le sédiment.

Il est exprimé comme suit :

$$FABS = \frac{[\text{Métal biote}]}{[\text{Métal sédiment}]} \dots (8)$$

2.7.3 La Dose Journalière d'Exposition « DJE »

La dose journalière d'exposition (DJE) a été déterminée pour chaque métal basées sur les concentrations tissulaires de métaux et le taux moyen de consommation de coquillages par jour (Santos et al., 2004). La DJE aux métaux pour les adultes a été déterminée par l'équation suivante :

$$DJE = \frac{C_{\text{métal}} \times W_{\text{aliment}}}{Bw} \dots (9)$$

Où :

C_{metal} : concentration du métal dans les patelles (µg/g du poids frais)

W_{aliment} : consommation quotidienne moyenne de patelles dans la baie de Bou-Ismaïl ;

Bw : poids corporel moyen, adulte.

2.7.4 Le quotient du risque cible « THQ »

Les risques sanitaires liés à la consommation des patelles par les habitants locaux ont été évalués sur la base du quotient du risque cible (THQ), en anglais Target Hazard Quotient. Le THQ est le rapport de dose mesurée d'un polluant à un niveau de dose de référence.

Si le rapport est inférieur à 1, la population exposée est peu susceptible de subir des effets néfastes évidents.

Il est décrit par l'équation suivante (USEPA, 2007) :

$$\text{THQ} = \frac{\text{Efr} \times \text{ED} \times \text{FI} \times \text{MC}}{\text{Rfd} \times \text{BW} \times \text{AT}} \times 0.001 \quad \dots (10)$$

Où :

THQ : quotient de risque cible.

Efr : fréquence d'exposition (365 jours / an).

ED : durée d'exposition (70 ans).

FI : consommation d'aliment (g/personne/jour)

MC : concentration de métaux dans la patelle ($\mu\text{g/g}$).

Rfd : Doses de référence orales à savoir : **0.5413**, **1.1036**, **0.1991** (mg/kg/jour) pour le **Cuivre**, **Zinc** et le **Plomb** (Cu, Zn, Pb, respectivement) (IRIS, 1997 ; US EPA, 2007).

BW : poids corporel moyen, adulte (70 kg).

AT : temps en moyenne pour les non cancérogènes (365 jours /nombre d'années d'exposition), on prend la moyenne de 70 années dans cette étude).

Le quotient du risque cible total (TTHQ) des métaux analysés chez *Patella sp* est la résultante des quotients du risque cibles de chaque métal à part, il est donné comme suit :

$\text{TTHQ} (Patella sp) = \text{THQ} (\text{cuivre}) + \text{THQ} (\text{zinc}) + \text{THQ} (\text{plomb}).$

RESULTATS ET DISCUSSIONS

3 RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 Interprétations des teneurs en métaux traces dans les sédiments

Etant le réceptacle final de pollution, le sédiment marin est considéré comme un piège des métaux. La détermination de ces derniers dans le sédiment marin ainsi que l'interprétation de l'indice de contamination, est une nécessité à la connaissance du niveau de contamination métallique des sites étudiés.

L'illustration des résultats est donnée en fonction des concentrations des métaux analysés (cuivre, zinc et plomb) et de la valeur-seuil N1 du métal dans chaque site étudié.

3.1.1 Cuivre

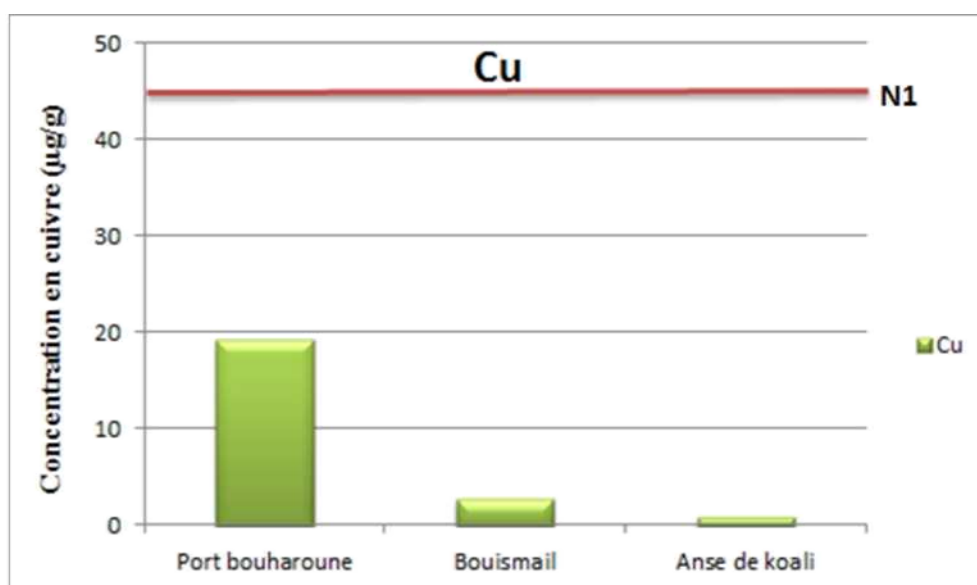


Figure 9 : Variation du Cuivre au niveau des stations dans le sédiment.

Les valeurs du cuivre sont comprises entre un minimum de 0.892 µg/g (Anse de koali) et un maximum de 19.267 µg/g (Port de Bouharoune).

Cette élévation au niveau du port ; est du probablement à l'utilisation de matière active pour les peintures anti salissure marine, de plus, le Port est une zone presque fermée où l'échange d'eau de mer est lent. Ainsi il est difficile pour les polluants de diffuser et de transit afin d'influer sur l'autoépuration de l'eau salée.

En général, ces concentrations ne dépassent pas les valeurs seuil N1 fixé par le (P.N.U.E, 2000). De ce fait, ces stations ne présentent de contamination du sédiment marin en cuivre.

3.1.2 Zinc

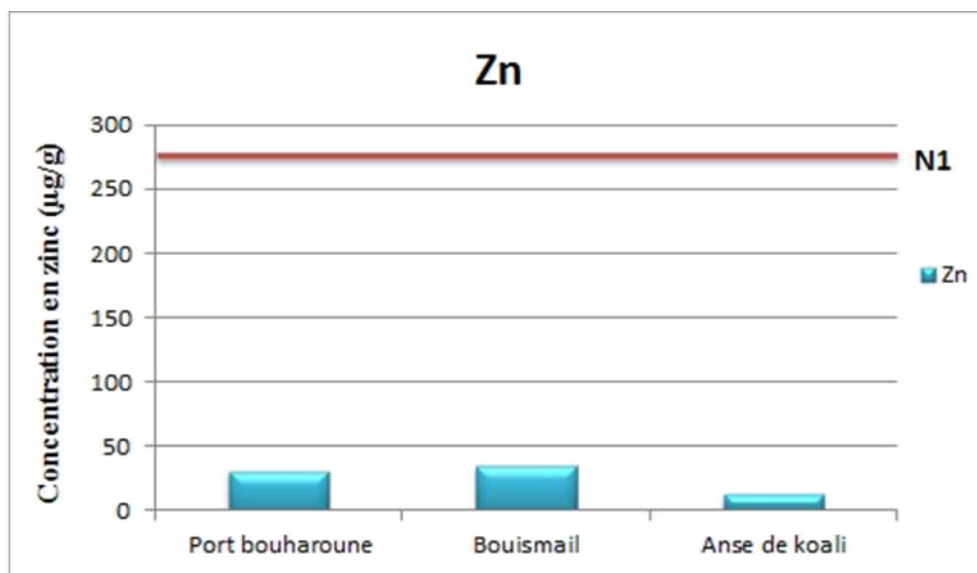


Figure 10 : Variation du Zinc au niveau des stations dans le sédiment.

Les valeurs du zinc sont comprises entre 12.65 µg/g et 34.51 µg/g. Ces concentrations sont nettement inférieures aux valeurs seuil N1 fixé par le (P.N.U.E, 2000).

La cause de ces concentrations faibles en zinc peut être expliquée par une forme chimique lessivable et/ou mobilisable, et a une décontamination métallique des sédiments par remise en suspension du sédiment fins et son brassage superficiel à des profondeurs très faibles. Ces stations ne sont pas considérées comme contaminées par le zinc au niveau du sédiment.

3.1.3 Plomb

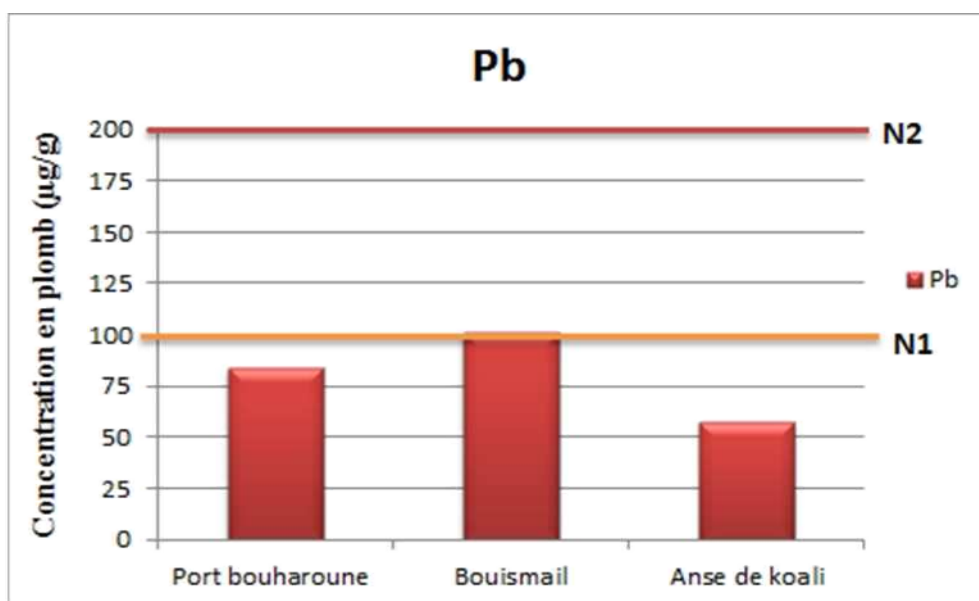


Figure 11 : Variation du Plomb au niveau des stations dans le sédiment.

Les valeurs du plomb sont comprises entre un minimum de 57.60 µg/g (Anse de koâli) et d'un maximum de 101.24 µg/g (Bou Ismail). Pour l'anse de koâli et le port de Bouharoune, les concentrations sont inférieures aux valeurs seuil fixé par le (P.N.U.E, 2000), tandis que les concentrations de Bou Ismail sont légèrement supérieures aux valeurs seuil N1 mais reste inférieure aux valeurs seuil N2. Cette région à un impact potentiel du sédiment a considéré.

Cette élévation est du probablement à une contamination par une décantation et piégeage du sédiment au plomb, apportés par les rejets industrielles et urbains. Ce piégeage est facilité par un faible hydrodynamisme.

3.1.4 Calcul des indices de contamination

Dans la présente étude, c'est les valeurs seuil de l'arrêté de Juin 2000 (P.N.U.E, 2000) qui sont retenus en tant que valeurs de références dans le calcul de l'indice de contamination métallique par la méthode de (I'A.B.R.M.C, 1988).

Tableau V : Résultats de l'Indice de contamination.

Zones	IC _{Cu}	IC _{Zn}	IC _{Pb}
Port bouharoune	0,42	0,11	0,83
Bouismail	0,061	0,12	1,01
Anse	0,01	0,045	0,57

Les résultats du calcul des indices de contamination montrent que cet indice est toujours inférieure à 3 ($IC < 3$) pour le cuivre, zinc et le plomb analysés et dans toutes les stations échantillonnées. On ce qui concerne le Plomb dans la baie de Bou Ismail, il dépasse les valeurs seuil N1 mais l'IC reste inférieure à 3.

De ce fait ces stations peuvent être considérées comme des stations non contaminées par les éléments métalliques au niveau du sédiment marin.

3.1.5 Facteur d'Accumulation Biote-Sédiment (FABS)

Ce facteur est calculé (Tableau VI) afin de déterminer la capacité de l'espèce (*Patella sp*) à accumuler un métal par rapport à sa concentration dans le sédiment, s'il est supérieur à 1 le biote à tendance à accumuler le métal.

Tableau VI : Résultats du Facteur d'Accumulation Biote-Sédiment.

Zones	FABS _{cuivre}		FABS _{zinc}		FABS _{plomb}	
	Radula	Chair	Radula	Chair	Radula	Chair
Port bouharoune	0,68	0,65	1,06	1,60	1,32	0,52
Bou-Ismaïl	4,29	7,02	0,55	1,06	1,70	0,21
Anse de koali	10,48	7,39	1,57	2	1,83	0

Ce Facteur s'avère inférieure à 1 pour le plomb dans la chair de la patelle, tandis qu'au niveau de la radula le FABS est supérieur à 1, de ce fait la radula a relativement une capacité d'accumuler le plomb contrairement à la chair.

Pour le Zinc, en général le FABS est supérieur à 1, mais les résultats montrent que le FABS reste supérieur dans la chair comparant à la radula ; avec une valeur inférieure à 1. La chair (partie molle) a une affinité pour l'accumulation du zinc mieux que la radula (partie solide).

Le FABS trouvé concernant le cuivre, est supérieur à 1 et très élevé par rapport aux autres FABS (zinc, plomb). Pour conclure la chair et la radula ont le plus fort FABS envers le cuivre. Tandis que le faible FABS, est observé pour le plomb au niveau de la chair.

3.2 Interprétations des indices d'expositions aux métaux lourds

Ces indices ont été calculés, en se basant sur une estimation du taux de consommation quotidienne des patelles. Celle-ci est faite selon le stock mis en vente sur le marché, du de l'indisponibilité des données au niveau de la direction de la pêche et de l'aquaculture de Tipaza.

3.2.1 La Dose Journalière d'Exposition « DJE »

Dans le tableau suivant l'DJE est calculée et interpréter par rapport à la concentration en métaux trouvée.

Tableau VII : Résultats de la Dose Journalière d'Exposition (mg/jr) calculé pour le cuivre, zinc et le plomb.

Zones	DJE _{cuivre}	DJE _{Zinc}	DJE _{Plomb}
Anse de koali	2.10	9.03	-
Ain Tagourait	3.26	10.86	4.54
BouIsmail	6.94	13.17	7.68
Port bouharoune	4.50	17.57	15.73

- La consommation de cuivre a été estimée à 1,12 mg /jour, ce qui est compatible avec les besoins d’approvisionnement quotidien pour les adultes (**OMS, 1996**). Dans la présente étude la dose journalière estimée dépasse celles établis par l’OMS, ceci serait du principalement à la contamination des patelles par ce métal. De ce fait la consommation intense de ces patelles a courte durée pourrait générer des effets indésirables chez l’homme.
- Chez l'homme, les besoins en zinc s'élève à 15 mg/j (**Chiffolleau, 2001**), Selon l’estimation de la dose journalière d’exposition au zinc, les valeurs sont inférieures dans les sites d’étude sauf le port de Bouharoune le taux toléré est dépassé.
- la dose journalière du Plomb a été estimée par (**OMS, 1993**) à 0.25mg/j. dans la présente étude l’DJE trouvés dépasse largement celle établis par l’OMS, ceci peut être expliqué par la contamination des patelles par ce métal. Cette consommation est belle et bien dangereuse pour la santé humaine, du point de vu la toxicité du métal ainsi que son exposition.

3.2.2 Le quotient du risque cible « THQ »

Dans le tableau suivant le THQ calculé est interprété par rapport au risque sanitaire chez l’homme.

Tableau VIII : Résultats du Quotient du Risque Cible calculé pour le cuivre, zinc et le plomb.

Zones	THQ _{Cuivre}	THQ _{Zinc}	THQ _{Plomb}	TTHQ
Anse de koali	1,42	2,98	0	4,41
Ain Tagourait	2,2	3,59	12,73	21,06
BouIsmaïl	4,68	4,35	14,08	23,12
Port bouharoune	3,03	5,81	28,85	37,7

Le THQ a été reconnue comme un paramètre utile pour l'évaluation du risque associé à la consommation du métal dans un aliment contaminé (**Ahmed et Abdallah, 2013**).

Les valeurs du THQ trouvés pour chaque métal dépassent la valeur limite « 1 » malgré que la consommation des patelles reste faible mais la disponibilité du risque est à surveiller car même à une exposition peu intense le métal à des effets.

- Spécialement pour le plomb les valeurs sont excessivement élevée ce qui signifie que les habitants sont exposés à un risque diététique et de santé, Vu sa toxicité et sa principal voie « digestive » le plomb peut se propager dans le sang et surtout s'accumuler dans les os et resté stocké très longtemps. Ses effets sont potentiellement cancérigènes, troubles neurologiques.

- Pour le cuivre et le zinc ; élément essentiel pour le métabolisme de l'organisme, le risque s'avère dangereux. Les effets qu'un humain peut subir sont généralement des irritations des muqueuses respiratoires ainsi qu'une anémie sévère par interaction entre le zinc et le cuivre (**Pichard, 2005**).

Les valeurs de TTHQ provoquée par la consommation des patelles est assez élevé dans chaque station et aurait probablement été plus élevé si d'autres métaux été inclus dans l'étude, cette espèce peut provoquer un risque local par le biais de leurs consommation.

CONCLUSION

CONCLUSION

Les résultats obtenus lors de l'analyse des sédiments superficiels, montrent que pour le Cuivre et le Zinc les teneurs sont extrêmement faibles en se référant aux valeurs seuils fixé par le P.N.U.E, tandis que pour le Plomb les teneurs sont à la limite. L'indice de contamination ne révèle aucune contamination du sédiment superficiel, ces concentrations n'empêchent pas une surveillance du milieu vu les pressions que subit cette baie.

Concernant le taux d'accumulation, le Facteur d'Accumulation Biote-Sédiment s'aperçoit supérieur à 1, cela nous laisse définir *Patella sp* comme étant une bio-accumulatrice du cuivre, avec plus d'affinité envers le Zinc qui est accumulé par la Chair, contrairement au Plomb qui est emmagasiné dans la radula qui présente plus d'affinité, vu que c'est elle qui est le premier contact avec les algues contaminées en plomb.

L'évaluation des risques sur la santé humaine, donnent un aperçu initial sur les niveaux de concentration en métal dans le produit alimentaire consommé (*Patella sp*). La consommation de cette dernière est un itinéraire important de transfert des métaux toxiques vers l'homme.

D'après les valeurs obtenues des doses journalières ainsi que le quotient du risque, on a constaté que la consommation des patelles, issues des stations polluées ou moyennement polluées, présentent un risque redoutable pour la santé humaine. Alors que celles de l'anse de koâli sont propres à la consommation.

Enfin un contrôle sanitaire doit être établi au niveau des marchés et une réglementation rigoureuse doit être installée envers les fruits de mer comestibles tels que les patelles.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCE BIBLIOGRAPHIES

A.I.E.A (2001). Training workshop on the analysis of trace metals in biological and sediment samples; Laboratory Procedure Book. 45 p.

ALLOWAY, B.J et AYRES, D.C. (1997). Chemical principles of environmental pollution. London : Chapman & Hall. 395 p.

AMIARD, J.C. (2011). Les risques chimiques environnementaux, méthodes d'évaluation et impacts sur les organismes. paris : Lavoisier. 782 p.

ASSO, A. (1982). Contribution à l'étude des polluants métalliques chez la moule *Perna* (L), dans la région d'alger. *mémoire de Magistère: Océanologie Biologique*. 138 p.

ATSDR (1990). Toxicological profiles for copper. Agency for toxic substances and disease registry, Atlanta, GA: US department of health and human services, public health services.

BENGUEDDA-RAHAL, W. (2012). Contribution à l'étude de la bioaccumulation métallique dans les sédiments et différents maillons de la chaîne trophique du littoral extrême ouest algérien. *Thèse de doctorat: Ecologie et Environnement*. Tlemcen. 149 p.

BOUDOURESQUE, C.F. (2005). Excursion au Cap-Croisette (Marseille) : le milieu marin. 12^e éd. GIS Posidonie publ. Marseille. pp. 1-48.

BOUST, D. (1981). Les métaux traces dans l'estuaire de la Seine et ses abords. *Thèse de doctorat: 3^e cycle en géologie*. 187 p.

CAMPANELLA, L et al. (2001). Trace metals in seagrass, algae and mollusc from an uncontaminated area in the Mediterranean. *Environmental pollution*. N°111. pp. 117 - 126.

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

- CHARLOU, J et JOANNY, M. (1983).** *Dosage du mercure et d'autres métaux (Pb, Zn, Cu, Cd, Co, Ni, Cr, Mn) dans les sédiments marins par absorption atomique in Aminot, A; Chaussepied, M. Manuel des analyses chimique en milieu marin.* Brest : Cnexo. pp. 285-295.
- CHIFFOLEAU, J.C et Coord. (2001).** La contamination métallique. région Haute Normandie : Ifremer. 39 p.
- CHIFFOLEAU, J.F. (1994).** Le chrome en milieu marin. s.l. : Reperes Ocean. 43 p.
- CONNAN, O et TACK, K. (2010).** Metals in marine environment (mollusc *Patella* sp., fish *Labrus bergylta*, crustacean *Cancer pagurus*, beach sand) in a nuclear area, the North Cotentin (France). *Environ Monit Assess.* N°165. pp. 67–86.
- COPAT, Ch et al. (2013).** Heavy metals concentrations in fish and shellfish from eastern Mediterranean Sea: Consumption advisories. *Food and Chemical Toxicology.* Vol.53. pp. 33–37.
- DAVIES, M et al. (2005).** Metal Concentrations in the Radula of the Common Limpet, *Patella vulgata*, from 10 Sites in the UK. *Ecotoxicology.* Vol.14. pp. 465–475.
- DEVALLOIS, V. (2009).** Transferts et mobilité des éléments traces métalliques dans la colonne sédimentaire des hydrosystèmes continentaux. *Thèse de doctorat: Science de l'environnement.* Aix- Marseille, Université de provence : [s.n.]. 277 p.
- ERDOGAN, M. (2009).** Monitoring and statistical assessment of heavy metal pollution in sediments along Izmir bay ICP-MS. *Thèse de doctorat: chimie.* Turquie, Ecole des sciences de la génie de Izmir : [s.n.].
- FAO (2007).** The state of world fisheries and aquaculture, Rome Italy. 162 p.
- FORSTNER, U et SALOMONS, W. (1980).** Trace metal analysis on polluted sediments. Part I: assessment of sources and intensities. *Environmental Technology Letters.* Vol. I. pp. 494-505.
- GALAF, F et GHANNAM, S. (2003).** Pollution du milieu marin. Institu Agronomique Vétérinaire : Hassan II Rabat. 115 p.

GAUJOUS, D. (1995). La pollution des milieux aquatiques: aide-mémoire. Paris : Lavoisier, 220 p.

GEORGE, D et GEORGE, J. (1980). La vie marine, encyclopédie illustrée des invertébrés marins, Ed. Maloine S.A. 173 p.

HAMON, M et al. (2002). Chimie analytique: méthodes spectrales et analyse organique. Tome 3. 2ème. s.l. : Masson, 266 p.

IFREMER (1994). Surveillance du milieu marin. *Travaux du réseau national d'observation de la qualité du milieu marin.*

JAKIMSKA, A et al. (2011). Bioaccumulation of metals in tissues of marine animals, part II: metal concentrations in animal tissues. *Pol J Environ Stud.* Vol.20 (5), pp. 1127-1146.

KELEPERTZIS, E. (2013). Heavy metals baseline concentrations in soft tissues of *Patella* sp. From the straton coastal environment, NE Greece. *ECOL CHEM ENG S.* Vol.20(1), pp. 141-149.

LACOUÉ-LABARATHE, T. (2007). Incorporation des métaux dans les oeufs de la seiche commune *Sepia officinalis* et effets potentiels sur les fonctions digestives et immunitaires. *thèse de doctorat: océanologie biologique & environnement marin.* 175 p.

LE ROUX, A. (2005). Des patelles et des algues, *Ed. Penn ar bed*, Bulletin trimestriel de Bretagne vivante. N°192. 36 p.

LUOMA, S.N et RAINBOW, Ph.S. (2008). Metal contamination in aquatic environment. Cambridge : Cambridge, 573 p.

Maherou, j et al. (2013). les métaux lourds, quels risques pour la santé? France : ASEF.

MARCHAND, M et KANTIN, R. (1997). contaminants chimiques en milieux aquatiques. *Océanis.* Vol.23(4). 178 p.

Markovic, J et al. (2012). trace element of concentrations in wild mussels from the coastal area of southeastern adriatic, Montenegro. *Arch.Biol.Sci., Belgrade.* Vol.64 (1). pp. 265-275.

MIQUEL, M.G. (2001). *LES EFFETS DES METAUX LOURDS SUR L'ENVIRONNEMENT ET LA SANTE*. France : OFFICE PARLEMENTAIRE D'ÉVALUATION DES CHOIX SCIENTIFIQUES ET TECHNOLOGIQUES. 261 p.

NAKHLE, Kh.F et al. (2006). Brachidontes variabilis and Patella sp. as quantitative biological indicators for Cadmium, Lead and Mercury in the Lebanese coastal waters. *Environmental Pollution*. Vol.142(1). pp. 73-82.

NEAL, K.J et SKEWES, M. (2004). Patella ulyssiponensis. Chine arapèdes. Marine Life Information Network.

NEATHERY, M.W et MILLER, W.J. 1975. Metabolism and toxicity of cadmium, mercury and lead in animals. *J. Dairy Scientific*. Vol.58. pp. 1767-1781.

PICHARD, A. (2005). fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques: Zinc et ses dérivés. s.l. : INERIS. 69 p.

PINTA, M. (1979). Spectrophotométrie d'Absorption Atomique. Application à l'analyse chimique. Tome 1. 2ème. France : Masson O.R.S.T.O.M.

RAMADE, F. (1995). Eléments d'écologie: écologie appliquée. Ediscience. 631 p.

RODIER, J. (1996). l'analyse de l'eau " eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer". 8^e éd. Paris : Dunod. 1394 p.

ROZIC, P.Z et al. (2014). Using stable nitrogen isotopes in Patella sp. To trace sewage-derived material in coastal ecosystems. *Ecological Indicators*. Vol.36. pp. 224- 230.

SANTOS, E.E et al. (2004). Assessment of daily intake of trace elements due to consumption of foodstuffs by adult inhabitants of Rio de Janeiro City. *SCI Total Environ*. N°327. pp. 69-79.

Sevcikova, M et al. (2011). Metals as a cause of oxidative stress in fish. *Veterinarni Medicina*. Vol.56. pp. 537-546.

STANKOVIC, Slavka et STANKOVIC, Ana R. (2013). Bioindicators of toxic metals. *Environmental Chemistry for a Sustainable World*. Vol.3. pp. 151-228.

USFDA (1993a). Food and drug administration. Guidance document for chromium in shellfish. DHHS/PHS/FDA/CFSAN/Office of Seafood, Washington, DC.

USFDA (1993b). Food and drug administration. Guidance document for nickel in shellfish. DHHS/PHS/FDA/CFSAN/Office of Seafood, Washington, D.C.

USEPA (1997). Integrated Risk Information System-database. Philadelphia PA; Washington, DC.

USEPA (1997). Integrated Risk Information System-database. Philadelphia PA; Washington, DC.

VAN DER OOST, R et al. (2003). Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment. *Toxicol and Pharmacol.* Vol.13. pp. 57-149.

WAYKAR, B et DESHMUKH, G. (2012). Evaluation of bivalves as bioindicators of metal pollution in fresh water. *Contam Toxicol.* N°88. pp. 48-53.

WOOD, Ch.M et al. (2012). *Homeostasis and toxicology of essential metals* . Canada : Elsevier, 109 p.

YÜZEREROGLU, T.A et al. (2010). Heavy metals in *Patella caerulea* (Mollusca, Gasteropoda) in polluted and non-polluted areas from the Iskenderun Gulf (Mediterranean Turkey). *Environ Monit Assess.* N°167. pp. 257-264.

ZHOU, Q et al. (2008). Biomonitoring: An appealing tool for assessment of metal pollution in the aquatic ecosystem. *Analytica Chimica Acta.* N°606. pp. 135-150.

ANNEXES

Annexe 1

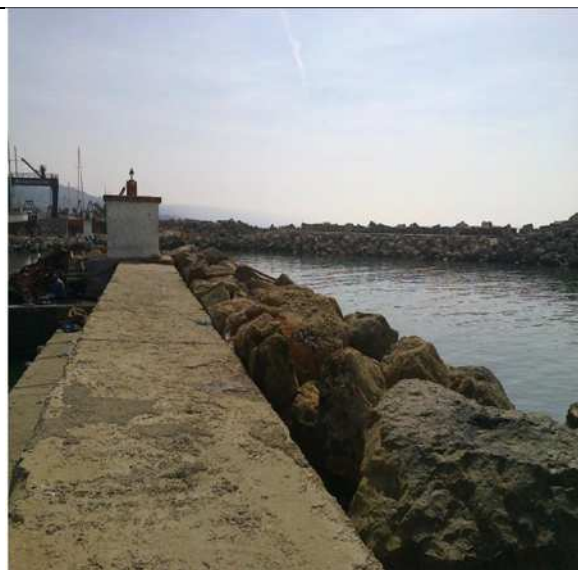


Figure 12 : Port de Bouharoune.



Figure 13 : Front de Mer de Bou-Ismaïl.



Figure 14 : Anse de Koali.



Figure 15 : Prétraitement des Patelles.

Annexe 2



Figure 16 : Lyophilisation des échantillons.



Figure 17 : Broyage des échantillons.



Figure 18 : Minéralisation des échantillons.