

République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de  
L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Abderrahmane Mira de Bejaïa  
Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie  
Département des Sciences Biologique de L'environnement

# Mémoire de fin de cycle

En Vue de l'Obtention du Diplôme DE MASTER II  
EN  
ENVIRONNEMENT ET SANTE PUBLIQUE

## Thème

*Dosage de quelques métaux lourds  
dans les régions de haute  
vulnérabilité du golfe de Béjaïa*

*Réalisé par :*

M<sup>elle</sup> : TISSOUKAI Hanane

M<sup>elle</sup> : OUATMANI Meriem

*Devant les membres de jury :*

Présidente: M<sup>me</sup>. Zebboudj A. MCA

Examinatrices : M<sup>me</sup>. Belbachir A. MAA

Examineur: M<sup>r</sup>. Labiod C. MCB

Promoteur: M<sup>r</sup>. khemmoudj K. MCB

Co- promoteur: M<sup>r</sup>. Ramdane Z. MCA

2012/2013

---



## *Remerciements*

Au terme de la réalisation de ce mémoire, nos plus sincères remerciements s'adressent tout d'abord au Dieu le tout puissant de nous avoir donné le courage, la patience et la volonté pour mener à terme ce présent travail.

Il nous est agréable d'exprimer et de témoigner notre très vive reconnaissance envers tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, plus particulièrement notre promoteur M<sup>r</sup> : KHEMOUDJ K et le co-promoteur M<sup>r</sup> RAMDANE Z, pour leurs encadrement ainsi que pour l'intérêt et la confiance qu'ils nous a témoigné.

Leurs qualités humaines et professionnelles nous ont beaucoup impressionnés et forcés notre admiration. Qu'ils trouvent ici l'expression de notre profond respect et notre hommage Respectueux.

Nous voudrions également exprimer nos vives gratitude et nos sincères remerciements aux membres de jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail.

Nous tenons à présenter nos profondes gratitude et notre respect à l'ensemble du personnels des laboratoires de génie des procédés et de zoologie plus précisément M<sup>elle</sup> OUATAH A et M<sup>r</sup> ARKOUB d'avoir rendu agréable nos conditions de travail et mis à nos disposition toute la documentation requise tout au notre stage.

Une pensée particulièrement à tous les enseignants qui ont assuré notre formation tout au long de notre parcours étudiantin.

Nos plus sincères et profondes pensées s'adresse à notre famille pour simplement avoir été la en toutes circonstances pour nous avoir toujours compris, soutenus dans nos choix et de nous avoir donné la force de réaliser ce travail, quelles trouvent ici l'intensité de notre amour et de notre reconnaissance.



## *Dédicace*

*J'ai l'honneur de dédie ce travail*

*A*

*Mon très cher père pour ces sacrifices et son soutien tout au long  
de ma vie ;*

*A*

*La mémoire de ma mère qui a gardé une place dans mon cœur et  
que dieu le bénisse dans son vaste paradis ;*

*Mes frères et sœurs : Samia, Yanis, Léticia, Rayane et Imene à  
qui je souhaite une vie pleine de bonheur, de santé et de réussite ;*

*Mes chers (es) amis (es) avec lesquels j'ai partagé des moments  
inoubliables ;*

*A*

*Ma binôme Merieme et sa famille*



*Hanane*



## *Dédicace*

*Je dédie ce travail à mes très chers parents*

*Sources inépuisables d'amour, d'affection et de sacrifices. En témoignage de ma reconnaissance pour leur inéluctable patience, leur sacrifice et leur soutien au cours de mes longues études. Toutes les dédicaces du monde ne sauraient exprimer mon profond amour et ma vive gratitude. Que Dieu leur donne santé et longue vie.*

*A mes chère frères et sœurs*

*Mes nièces et neveux: Yousra, Yasmine, Aya, Yasser, Youssef et Younes.*

*A mon futur mari*

*Slimane et toute sa famille.*

*A toute ma famille*

*A ma chère binôme Hanane et toute sa famille.*

*A tous mes ami(e)s.*

*A tous ceux qui me sont chers je dédie ce modeste travail.*

*Meriem*

# Sommaire

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

**Introduction** .....1

## Partie 1 : Généralités sur les métaux lourds

1.1	Définition des métaux lourds.....	3
1.2	Les sources des métaux lourds dans l'environnement .....	3
1.2.1	Les sources naturelles.....	4
1.2.2	Les sources anthropiques.....	5
1.3	Situation générale des métaux lourds en Méditerranée.....	6
1.4	Bioaccumulation des métaux lourds chez les moules.....	6
1.5	Les métaux lourds à risque de contamination ( <i>ex</i> : Pb, Cd et Zn) .....	9
1.5.1	Le plomb.....	9
1.5.1.1	Propriétés physico-chimiques.....	9
1.5.1.2	Utilisation de plomb.....	10
1.5.1.3	Biogéochimie de plomb.....	11
1.5.1.4	Contamination de l'environnement par le Pb.....	11
1.5.1.5	Propriétés biologique et toxicité.....	12
1.5.1.6	Seuil à risque.....	13
1.5.1.7	Risque pour les organismes marins .....	14
1.5.2	Le cadmium.....	14
1.5.2.1	Propriétés physico-chimiques.....	15
1.5.2.2	Utilisation de cadmium.....	16
1.5.2.3	Bio géochimie de cadmium.....	16
1.5.2.4	Contamination de l'environnement par le Cd.....	17
1.5.2.5	Propriétés biologique et toxicité .....	18
1.5.2.6	Seuil à risque .....	19
1.5.2.7	Risque pour les organismes marins .....	19

1.5.3	Le zinc .....	20
1.5.3.1	Propriétés physico-chimiques .....	21
1.5.3.2	Utilisation de zinc .....	21
1.5.3.3	Bio géochimie de zinc .....	21
1.5.3.4	Contamination de l'environnement par le zinc .....	22
1.5.3.5	Propriétés biologiques et toxicité .....	23
1.5.3.6	Seuil à risque .....	24
1.5.3.7	Risque pour les organismes marins .....	24

## Partie 2: Matériel et méthodes

2.1	Situation de la zone d'étude .....	26
2.2	Echantillonnage .....	27
2.3	Traitement des échantillons .....	29
2.4	Techniques d'analyse physico-chimiques de l'eau de mer .....	29
2.5	Techniques d'analyse minéralogique du sol (DRX) .....	30
2.6	Techniques d'analyse des métaux lourds (SAA) .....	31

## Partie 3: Résultats

3.1	Résultats des paramètres biométriques des moules .....	36
3.2	Résultats des paramètres physico-chimiques de l'eau .....	36
3.3	Résultats d'analyse minéralogique du sol (DRX) .....	39
3.4	Résultats d'analyses des métaux lourds (SAA) .....	44

## Partie 4 Discussion des résultats

4.1	Discussion des paramètres physico-chimiques .....	48
4.2	Discussion des résultats de DRX .....	49
4.3	Discussion des résultats de dosage des métaux lourds .....	49
<b>Conclusion</b> .....		<b>51</b>

Références bibliographiques

Annexes

# La liste des abréviations

**As:** Arsenic

**Pb:** Plomb

**°C:** Degré Celsius

**Cd:** Cadmium

**CdS:** Hawleyite

**CdCO<sub>3</sub>:** cadmium carbonate

**CdO:** cadmium oxyde

**CdSe:** Cadmium sélélide

**CdCl<sub>2</sub>:** Chlorocomplexe

**(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Zn.2H<sub>2</sub>O:** Acétate.

**CIRC:** Centre International de Recherche sur le Cancer.

**CE:** Certificat Européenne

**Cr:** Chrome.

**Cu:** Cuivre.

**DHT:** Dose Hebdomadaire Tolérable.

**DRX:** Diffractométrie au Rayons X

**ETM:** Élément Trace Métallique.

**FAO:** Food and Agriculture Organization.

**Fe:** Fer

**g/cm<sup>3</sup>:** Gramme par centimètre cube

**Hg:** Mercure.

**Mn:** Magnésium

**MTS:** Métallothionéines

**mg :** Milligrammes

**mg.kg-1:** Milligrammes par kilogrammes

**Ni:** Nickel



**OMS:** Organisation Mondiale de la Santé.

**PbS:** Sulfure de plomb (Galène)

**Ppm:** Partie par million

**SAA:** La spectrométrie d'absorption atomique.

**Se:** Sélénium

**S/m:** Siemens par mètre

**UTMT:** Unité de Toxicologie et de Médecine du Travail.

**V:** vanadium.

**Zn:** Zinc.

**ZnCl<sub>2</sub>:** Chlorures de Zinc.

**ZnSO<sub>4</sub>:** Sulfates de Zinc.

**µg/kilo/semaine:** Microgramme par kilogramme par semaine

**µg/litre:** Microgramme par litre

**µg/g:** Microgramme par gramme

**µS/cm :** Micro-Siemens par centimètre

# Liste des figures

<b>Figure N°1:</b> Cycle géochimique simplifié des métaux lourds.....	4
<b>Figure N°2:</b> Bioaccumulation des métaux traces chez la moule <i>Mytilus galloprovincialis</i> ...	8
<b>Figure N°3:</b> Situation de la zone d'étude.....	26
<b>Figure N°4:</b> Photo originale de la <i>Mytilus galloprovincialis</i> (Linné, 1758).....	28
<b>Figure N°5:</b> Photo originale de <i>Patella sp.</i> .....	28
<b>Figure N°6:</b> Photo originale du multi paramètre utilisé.....	29
<b>Figure N°7:</b> Schéma d'un diffractomètre (vue de plan).....	30
<b>Figure N°8:</b> Schéma du protocole analytique des échantillons par la SAA.....	31
<b>Figure N°9:</b> Les étapes de la minéralisation réalisée au laboratoire de biologie animale.....	33
<b>Figure N°10:</b> La Préparations des solutions mères.....	34
<b>Figure N°11:</b> la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) utilisé au niveau du laboratoire génie des procédés bloc de recherche université de Bejaia.....	36
<b>Figure N°12:</b> résultats des paramètres physico-chimiques des échantillons de l'eau de mer...	38
<b>Figure N°13:</b> Spectre DRX de l'échantillon du sol de station 1.....	39
<b>Figure N°14:</b> Spectre DRX de l'échantillon du sol de station 2.....	40
<b>Figure N°15:</b> Spectre DRX de l'échantillon du sol de station 3.....	41
<b>Figure N°16:</b> Spectre DRX de l'échantillon du sol de station 4.....	42
<b>Figure N°17:</b> Spectre DRX de l'échantillon du sol de station 5.....	43
<b>Figure N° 18:</b> Variation spatio-temporelle de les teneurs des métaux au niveau des sols du golfe de Bejaïa.....	45

**Figure N° 19** : Variation spatio-temporelle de les teneurs des métaux au niveau des eaux du golfe de Bejaïa.....45

**Figure N° 20** : Variation spatio-temporelle de les teneurs des métaux au niveau des moules du golfe de Bejaïa.....45

# Liste des tableaux

<b>Tableau N°1</b> : Rapport du flux lié à l'activité humaine et le flux naturel des métaux lourds...	5
<b>Tableau N°2</b> : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement...	5
<b>Tableau N°3</b> : Les propriétés physico-chimiques de plomb .....	10
<b>Tableau N°4</b> : Les Propriétés physico-chimiques de cadmium .....	15
<b>Tableau N°5</b> : Les Propriétés physico-chimiques de zinc .....	21
<b>Tableau N°6</b> : La systématique des espèces ( <i>Mytilus galloprovincialis</i> et <i>Patella sp</i> ) .....	28
<b>Tableau N°7</b> : les paramètres biométriques des mollusques récoltés dans la baie de Bejaia (S1-S5) 2013.....	37
<b>Tableau N°8</b> : Différents propriétés des minéraux constituant l'échantillon 01.....	40
<b>Tableau N°9</b> : Différents propriétés des minéraux constituant l'échantillon 02.....	41
<b>Tableau N°10</b> : Différents propriétés des minéraux constituant l'échantillon 03.....	42
<b>Tableau N°11</b> : Différents propriétés des minéraux constituant l'échantillon 04.....	42
<b>Tableau N°12</b> : Différents propriétés des minéraux constituant l'échantillon 05.....	43
<b>Tableau N°13</b> : Résultats de dosage par la SAA.....	44

# Introduction

### 1. Introduction

La côte algérienne s'étend sur 1280 km. La zone littorale représente 1.9 % de la superficie globale du pays, qui compte à elle seule près de 40 % de la population totale (Grimes *et al.*, 2004). La pollution métallique est l'une des formes de pollution anthropique les plus dangereuses menaçant cette zone. Les métaux lourds sont des micropolluants qui peuvent affecter la salubrité du milieu marin, car 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 al.*, 1975).

Généralement, les deux principales sources de contamination de l'environnement par les éléments en traces sont d'une part les processus naturels d'érosion des sols suite à la nature de la roche mère qui influe directement sur la composition du sol en métaux (Shallari *et al.*, 1998) et d'autre part l'activité anthropique (pollution atmosphérique, utilisation des pesticides, d'engrais, de résidus urbains et industriels) qui contribue également à l'enrichissement des écosystèmes par les métaux lourds. Les molécules polluantes libérées dans les différents écosystèmes naturels peuvent être accumulées, dégradées à des vitesses variables, immobilisées sur la matière organique ou minérale ou au contraire être très mobiles. Par leur accumulation et leur persistance considérable dans les écosystèmes terrestres et aquatiques, les métaux constituent donc un grand risque pour la santé de l'homme et des animaux (Asante *et al.*, 2007, Li *et al.*, 2007, Khan *et al.*, 2008).

Dans certains environnements et à des conditions particulières, les métaux peuvent à des concentrations toxiques, causer des dommages écologiques importants (Jefferies et Freestone, 1984 ; Güven *et al.* 1999). Par ailleurs, le Plomb (Pb) et le Cadmium (Cd) sont des métaux non biodégradables et toxiques même à de faibles concentrations ; même le Zinc (Zn) est un élément essentiel qui joue un rôle important dans l'écosystème mais peut être toxique à des doses élevées.

Dans le monde entier, la communauté scientifique a étudié certains de ces problèmes et les résultats de ces travaux ont été publiés dans diverses revues et ouvrages (Nriagu, 1989; Salomons et Förstner, 1984). Pour pouvoir évaluer le niveau de contamination de l'environnement africain par les métaux lourds, il a fallu entreprendre plusieurs programmes de suivi de la pollution et travaux de recherche au sein de diverses universités et instituts scientifiques de la région. Les programmes les plus pertinents sont les

programmes de surveillance continue de la pollution en Méditerranée (MEDPOL) qui englobent également l'Afrique du Nord, le Programme de recherche sur la pollution marine en Afrique occidentale et centrale (WACAF/2) et le Programme de recherche sur la pollution marine en Afrique orientale (EAF/6).

Au niveau de nos côtes ; de telles études sont très rares, malgré l'importance écologique et l'intérêt économique incurvés par les écosystèmes marins côtiers. Le présent travail vise à évaluer le degré de contamination de l'écosystème à travers une étude spatio-temporelle des teneurs en métaux (Cd, Pb, et Zn) dans des matrices écologiques le sol, l'eau et la moule (*Mytilus galloprovincialis* et *Patella sp.*). Bien que ces organismes aquatiques sont considérés comme de bons bio-indicateurs en raison de leur faculté d'accumulation des métaux et aussi en raison de leur mode de vie sessile et euryhaline (Cossa, 1989), les moules de la méditerrané sont d'une grande valeur marchande, très consommées par les pêcheurs et la population riveraine. Elles sont malheureusement la principale cible de contamination par les micropolluants affectant ainsi la santé de l'homme. Le choix des substrats inertes (sédiments et eau) et vivants (moules) est justifiés par leur capacité de fixer et d'accumuler de nombreux toxiques minéraux organiques (Geffard, 2001). Cela peut entraîner un très grand risque pour l'environnement et la santé publique.

C'est ainsi que notre étude s'inscrit dans cette optique visant à évaluer les métaux lourds présents de la région du golfe de Bejaïa. Elle comportera donc quatre parties : la première donne un aperçu sur les généralités relatives aux métaux lourds concernés par cette étude, la deuxième comporte la description du matériel et des méthodes utilisées, la troisième partie expose les résultats obtenus, et enfin on terminera par une discussion et une conclusion.

# Partie 1

## GENERALITES SUR LES METAUX LOURDS



## 1. Généralité sur les métaux lourds

### 1.1 Définition des métaux lourds

Un métal est un élément chimique, ayant un éclat métallique, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques par sa dureté et sa malléabilité, se combinant avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie. On appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes *caractérisés par une masse volumique élevée*, supérieure à 5 grammes par cm<sup>3</sup> (Hammi, 2010).

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

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

En toxicologie, ils peuvent être définis comme des métaux à caractère cumulatif (souvent dans les tissus graisseux) ayant essentiellement des effets très néfastes sur les organismes vivants. En nutrition et en agronomie, ils peuvent même être assimilés à des oligo-éléments indispensables à certains organismes, en particulier par leur action catalytique au niveau du métabolisme. Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sn, Zn (Boukrah, 2008).

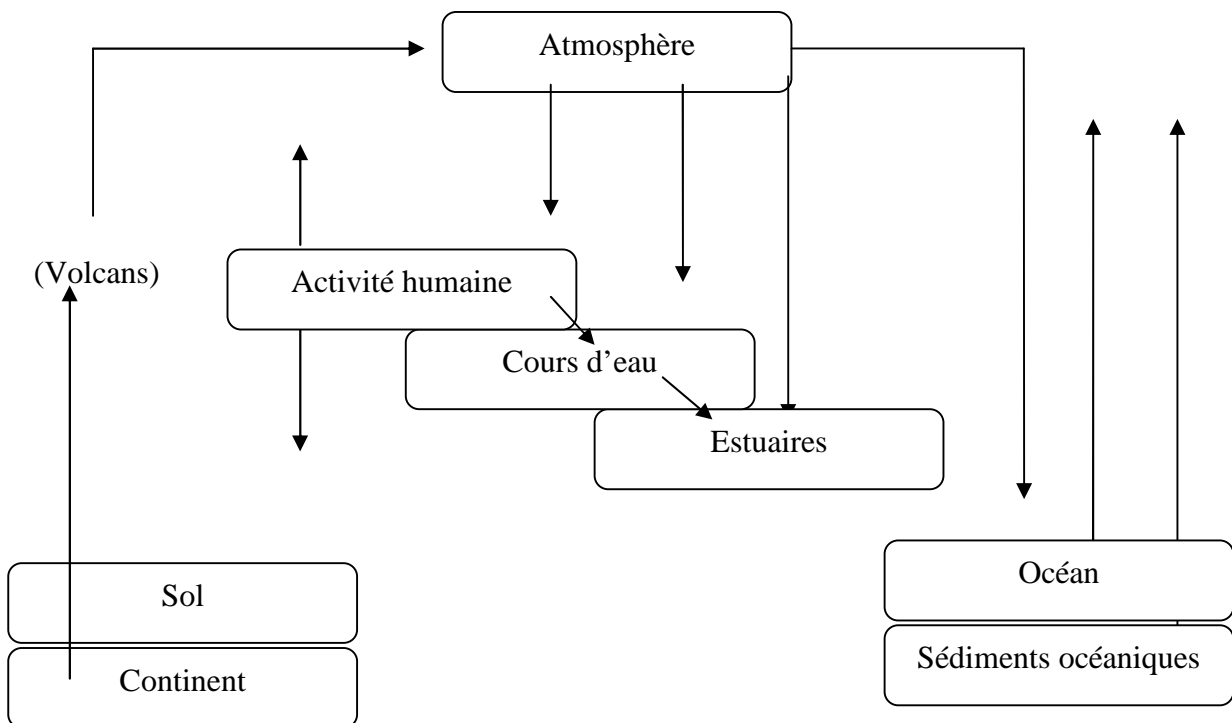
### 1.2 Les sources des métaux lourds dans l'environnement

Le développement industriel agricole et urbain, sont à l'origine d'une augmentation des éléments traces métalliques dans l'atmosphère, le sol et l'eau. Les métaux lourds sont

redistribués naturellement dans l'environnement par les processus géologiques et biogéochimique (Magali, 2007).

### 1.2.1 Les sources naturelles

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



**Figure 1:** Cycle géochimique simplifié des métaux lourds

### 1.2.2 Les sources anthropiques

Les propriétés physiques des métaux lourds les plus intéressantes sont: la conduction de chaleur, l'électricité, la dureté, la malléabilité et alliage. Les sources anthropogènes (Tableau 1 et 2) responsables de l'augmentation des flux de métaux sont : la pétrochimie, l'énergie fossile, centrales électriques, trafic routier, déchets urbains (Boukrah, 2008).

**Tableau 1:** Rapport du flux lié à l'activité humaine et le flux naturel des métaux lourds (Biney et *al.*, in Boukrah, 2008)

<b>Élément</b>	<b>Flux lié à l'homme / Flux naturel (%)</b>
Cadmium	1, 897
Mercure	27, 500
Chrome	1,610
Arsenic	2, 786
Plomb	34, 583

**Tableau 2 :** Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement (Biney et *al.*, in Boukrah, 2008)

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

### 1.3 Situation générale des métaux lourds en Méditerranée

La Méditerranée est une mer semi-fermée, entourée de trois continents, les apports atmosphériques et telluriques sont donc importants. Sa superficie est de 251012 m<sup>2</sup>, alors que son bassin versant représente 181012 m<sup>2</sup>. Le rapport des surfaces bassin versant sur mer est donc de 0,7 alors qu'il est de 0,3 pour l'océan mondial. Cet effet du bassin versant reste toutefois inférieur à ce que subit la mer Noire où le rapport des surfaces respectives atteint 4,4. Dans la vingtaine de pays riverains de la Méditerranée sont hébergés près de 400 millions d'habitants, dont 100 millions de résidents sur la zone côtière, recevant 120 millions de visiteurs par an. En conséquence, au lessivage naturel des sols et à l'érosion éolienne, s'ajoutent les apports (ou rejets) liés aux activités industrielles, agricoles et urbaines du bassin versant. De plus, les apports atmosphériques, inclus dans la circulation atmosphérique, peuvent venir de régions extérieures au bassin versant: Europe du Nord et régions sahariennes (Casas, 2005).

Les premières mesures fiables d'éléments traces, réalisées en 1983, ont montré des profils verticaux très différents en Méditerranée de ceux mesurés dans les océans Atlantique et Pacifique (Ruiz-Pino et *al.*, 1990, 1991). Dans ces deux océans, pour le zinc et le cadmium, par exemple, les profils verticaux s'apparentaient à ceux des éléments nutritifs, à savoir de très faibles concentrations en surface et une augmentation progressive en profondeur. En Méditerranée, ces métaux traces sont plus concentrés dans les couches supérieures que dans les couches inférieures où ils restent en quantité relativement stable. Ces profils particuliers en Méditerranée ont été interprétés par un état non stationnaire, les apports superficiels étant plus forts que le transfert vertical par l'activité biologique et les mouvements hydrologiques (Casas, 2005).

### 1.4 Bioaccumulation des métaux lourds chez les moules

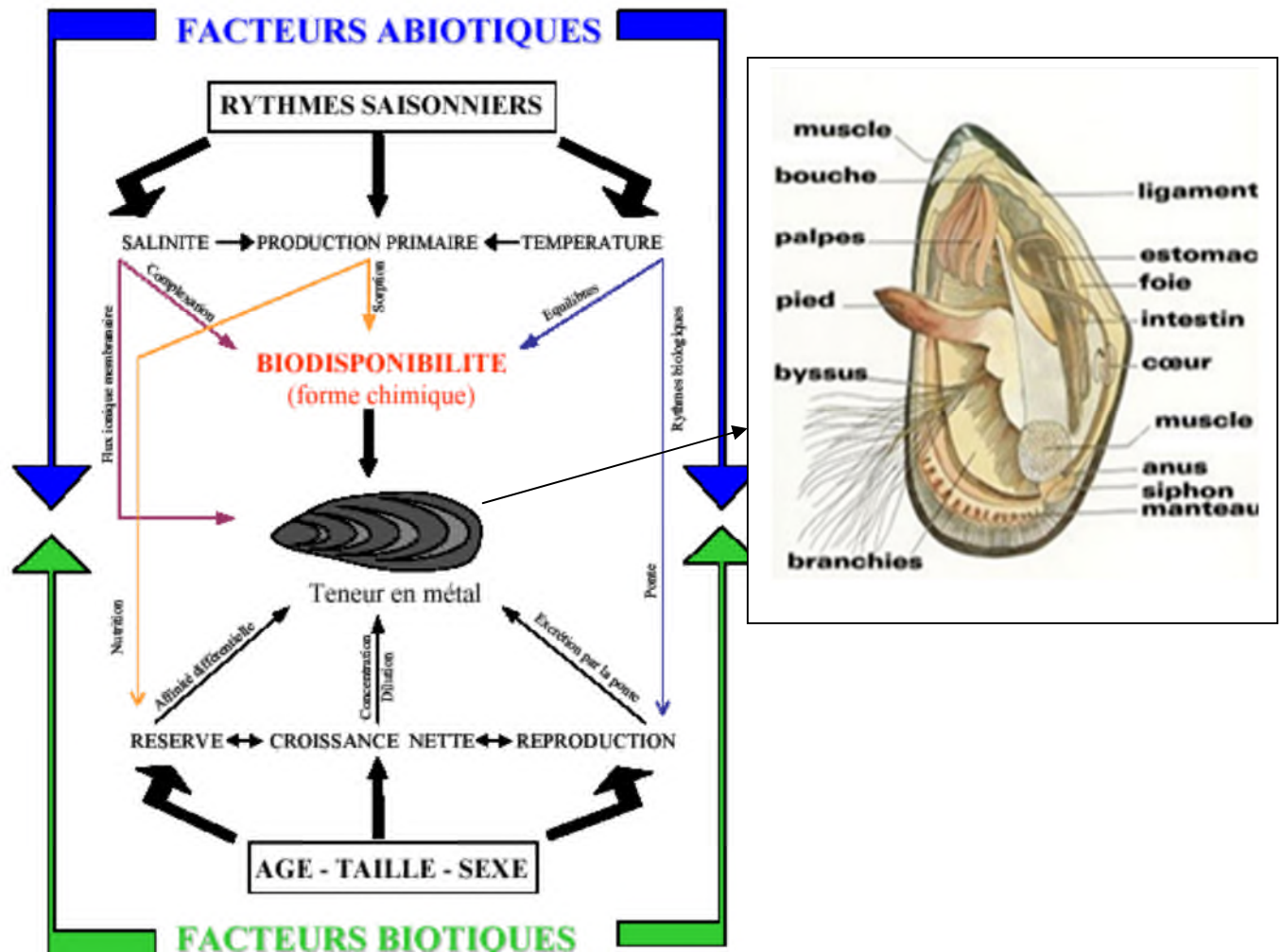
A l'échelle des organismes aquatiques, les mécanismes de bioaccumulation des métaux-traces résultent des actions et des interactions entre trois ensembles de facteurs:

- les facteurs abiotiques, correspondant aux paramètres physico-chimiques des biotopes (colonne d'eau, sédiments);

- les facteurs de contamination, traduisant les modalités d'exposition et les capacités de transfert des métaux à partir du milieu environnant (voie directe) et, conjointement, des proies ingérées (voie alimentaire);
- les facteurs biotiques, caractérisant les propriétés structurales et fonctionnelles des êtres vivants, en relation étroite avec les niveaux d'intégration pris en compte, depuis la base cellulaire jusqu'aux niveaux supérieurs (chaînes et réseaux trophiques).

En conditions naturelles, ces trois ensembles de facteurs sont caractérisés par une très grande diversité et par des variations permanentes, à la fois dans l'espace et dans le temps.

D'un point de vue écotoxicologique, la bioaccumulation résulte du bilan entre d'une part, les entrées des métaux, *via* les processus d'ad- et d'absorption au travers des barrières biologiques à l'interface "organisme/milieu" (membrane plasmique à l'échelle cellulaire; revêtement cutané, lamelles branchiales, paroi du tractus digestif pour les organismes supérieurs) et les mécanismes de séquestration dans les compartiments tissulaires et cellulaires; et, d'autre part, les différentes voies d'élimination ou de décontamination. La spéciation chimique des métaux revêt une importance primordiale au regard de ces processus: résultant de l'ensemble des réactions de complexation avec les ligands inorganiques et organiques présents au sein des phases dissoute et particulaire des biotopes (MES, colloïdes, anions en solution, ...) et également dans les matrices biologiques ingérées, la spéciation conditionne l'accessibilité des métaux aux barrières biologiques et leur transport vers les compartiments internes. Selon les pressions de contamination exercées et les modèles biologiques étudiés, les cinétiques de bioaccumulation peuvent différer notablement ainsi que les réponses adaptatives mises en jeu, comme par exemple la biosynthèse des métallothionéines et leur rôle protecteur à l'égard des effets toxiques des métaux (Boudou, 2004).



**Figure 2:** Bioaccumulation des métaux traces chez la moule *Mytilus galloprovincialis* (casas, 2005)

Les moules sont largement considérées comme de bons indicateurs de la contamination du milieu marin dans lequel elles vivent, puisqu'elles possèdent la propriété d'accumuler les contaminants présents dans ce milieu jusqu'à atteindre un équilibre avec lui (Fig. 2). Ce phénomène de bioaccumulation est à l'origine d'un facteur de concentration entre le milieu et l'organisme pouvant être très élevé, par exemple, une concentration en cadmium dissous de 150 ng/l peut impliquer une teneur dans les moules de 10 ng/kg par rapport au poids sec. Le facteur d'accumulation est donc ici d'environ 13000. La moule qui filtre en continu l'eau de mer pour se nourrir et respirer concentre des quantités énormes d'éléments traces si l'eau est polluée, par contre, elle "relargue" ces éléments si elle se trouve dans une eau propre. Cette biologie particulière désigne cet organisme comme un

témoin irréfutable de la pollution marine locale au même titre que certains organismes planctoniques de mers (Taleb et Boutiba, 2007).

## **1.5 métaux lourds à risque de contamination (ex : Pb, Cd et Zn)**

### **1.5.1 Le plomb**

Le plomb, du latin *plombum* est un métal mou, gris, habituellement trouvé en petite quantité dans la croûte terrestre à une concentration d'environ 15 mg/kg. Il n'a ni goût ni odeur caractéristique. Il appartient au group IV b de la classification périodique des éléments (Huynh, 2009). Le plomb existe sous trois formes essentielles: le plomb dissous, le plomb colloïdal et le plomb particulaire:

- Sous forme dissoute, les espèces dominantes dans l'eau de mer sont  $PbCO_3$ ,  $PbCl_2$  ou  $PbCl^+$ . Cette répartition ne prend pas en compte la matière organique dissoute et le fait que le plomb, dans l'eau de mer, se trouverait essentiellement sous forme de complexes organiques labiles (Joubert, 2006).

- Aussi, le plomb présente une forte affinité pour la matière particulaire. A peine 10 % du plomb se trouve sous cette forme dans l'océan. L'adsorption du plomb sur la matière particulaire est fonction du pH et augmente avec ce dernier (Casas, 2005).

#### **1.5.1.1 Propriétés physico-chimiques du plomb**

Le plomb, de masse atomique 207,2 g/mol, possède une densité élevée de 11,35 g.cm<sup>-3</sup>. Il possède un point de fusion de 327°C et sa température d'ébullition est d'environ 1740°C (Tab 3).

**Tableau 3:** propriétés physico-chimiques de plomb (Miquel, 2001)

<b>Plomb</b>	<b>Propriétés</b>
Masse atomique	207,2g/mol
Masse volumique	11,35 g/cm <sup>3</sup>
Température de fusion	327°
Température d'ébullition	1740°
Symbole chimique	Pb
Minerai d'origine	Galène (PbS)

### 1.5.1.2 Utilisation du plomb

La présence généralisée du plomb dans l'environnement est essentiellement due aux activités humaines. Cette origine anthropique est multiple car les utilisations passées ou présentes du plomb sont très nombreuses.

L'utilisation du plomb est directement liée à la métallurgie. Avec deux pics notables: sous l'empire romain pour la production de la monnaie, les canalisations et la vaisselle; et pendant la révolution industrielle pour l'industrie, l'imprimerie, les peintures et les carburants automobiles. Cette dernière utilisation qui consistait à ajouter du plomb à l'essence comme antidétonant est aujourd'hui prohibée (Miquel, 2001).

Le plomb est très souvent associé au zinc dans les minerais mais aussi à de nombreux autres éléments: Fe, Cu, Cd, Bi, Sb, Ge, As, Ag, Au qui sont en grande partie (sauf Fe) récupérés lors des opérations métallurgiques. Les minerais mixtes Pb-Zn représentent 70 % de la production minière de plomb, les minerais de plomb en représentent 20 %, et 10 % de la production de plomb proviennent d'une coproduction lors du traitement du minerai de cuivre, de zinc ou d'autres métaux. Le principal minerai du plomb est la galène (PbS) très souvent associé à la blende et à la pyrite (Chiffolleau et *al.*, 2001).

Par contre, plus de 90 % du plomb utilisé dans les batteries sont récupérés. Activités métallurgiques: elles comprennent la métallurgie de première fusion lors de laquelle le minerai de plomb subit différents traitements afin d'extraire le plomb et les autres métaux.



Il existe aussi la métallurgie de 2ème fusion ou recyclage, qui consiste à obtenir du métal par la récupération de déchets contenant du plomb (Cecchi, 2008).

### **1.5.1.3 Biogéochimie du plomb**

Le plomb contenu dans les roches peut se retrouver dans les sols, par altération de ces dernières, à des teneurs variables selon la composition initiale de la roche mère. De même, il est présent dans tous les autres compartiments de l'environnement (eaux, air et même les êtres vivants). La localisation ou la forme chimique du plomb dans l'environnement peut varier selon des phénomènes naturels ou par l'intervention de l'homme. Il existe donc un véritable cycle biogéochimique du plomb (tout comme il existe un cycle pour les éléments majeurs et les autres éléments traces) et au cours duquel le plomb change de compartiment et de forme chimique sous l'influence de processus naturels ou anthropiques (Cecchi, 2008).

### **1.5.1.4 Contamination environnementale par le plomb**

- **Contamination du sol**

Il est difficilement détruit, et non dégradable. Dans le sol, le Pb peut se retrouver sous forme ionique, dissoute, ou liée plus ou moins fortement aux particules. L'accumulation de Pb, provenant des retombées atmosphériques, ou de déchets contaminés déposés sur le sol, se fait principalement dans les horizons de surface et plus précisément dans les horizons riches en matière organique. Les teneurs en Pb diminuent, ensuite, plus en profondeur. Ceci s'explique par le fait que le Pb est peu mobile. Etant principalement associé aux argiles, aux oxydes, aux hydroxydes de fer et à la matière organique, il n'est mobile que lorsqu'il forme des complexes organiques solubles et/ou que le sol a dépassé sa capacité d'absorption pour le Pb (Huynh, 2009).

- **Contamination de l'eau**

Dans l'eau de mer, les formes chimiques les plus courantes du plomb dissous sont :  $PbCO_3$ ,  $PbCl_2$ ,  $PbCl^+$  et en eau douce:  $PbOH^+$  et  $Pb^{++}$  ; un faible pourcentage de plomb

(en mer) se trouve associé aux matières humiques, ce pourcentage pourrait être plus élevé en eau douce ; de même que pour le mercure, le plomb peut être faiblement méthylé par les bactéries dans les sédiments. Il présente également une forte affinité pour les suspensions, surtout en eau douce; en eau de mer, à peine 10 % du plomb se trouverait sous forme particulaire. Une biométhylation du plomb en présence de microorganismes anaérobies a été décrite, mais leur existence dans l'eau de mer reste à démontrer (Dutoit, 2007).

#### **1.5.1.5 Propriétés biologique et toxicité**

Tout le monde est exposé à des quantités infimes de plomb par l'air, le sol, la poussière domestique, les aliments, l'eau potable et y diverse produits de consommation. Quelle que soit la voie de pénétration, une fois absorbé par l'organisme, le plomb emprunte la circulation sanguine et s'accumule dans les tissus, surtout les os, ou est excrété du corps. Une partie de celui-ci est absorbée dans les tissus mous, comme le foie, les reins, le pancréas et les poumons. La demi-vie (temps requis pour que l'organisme excrète la moitié du plomb accumulé) est d'environ 25 ans; le plomb peut donc demeurer dans l'organisme pendant de nombreuses années après une exposition.

L'exposition à court terme à des niveaux élevés de plomb peut causer des vomissements, de la diarrhée, des convulsions, le coma ou même la mort. Les symptômes d'une exposition prolongée à des quantités plus faibles de plomb peuvent être moins visibles, mais sont néanmoins graves. L'anémie est fréquente et des lésions du système nerveux peuvent entraîner des déficiences intellectuelles. D'autres symptômes sont la perte d'appétit, des douleurs abdominales, la constipation, la fatigue, l'insomnie, l'irritabilité et des maux de tête. Une exposition excessive continue, notamment en milieu industriel, peut causer des troubles rénaux. Les effets pour la santé peuvent se produire chez des enfants à des niveaux de plomb dans le sang inférieurs à 10 µg/dL, qui étaient des niveaux considérés «sans danger» par le passé.

Même une exposition à de faibles niveaux peut nuire au développement intellectuel, au comportement, à la croissance et à l'audition des nourrissons. Pendant la grossesse, le plomb peut traverser la barrière placentaire et causer des torts au fœtus. Les fausses

couches et les morts naissances sont plus fréquents chez les travailleuses exposées à de fortes concentrations de plomb.

Le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) a classé les composés inorganiques de plomb comme *probablement cancérigène pour les humains* (groupe 2A). Le CIRC a déterminé que les composés organiques de plomb *ne sont pas classifiables quant à leur effet cancérigène sur les humaines* (groupe 3), car les études sur les humains et les animaux n'ont pas permis de conclure avec certitude qu'ils sont réellement cancérigènes. Contrairement aux autres composés de plomb, les composés organiques de plomb contiennent du carbone (p. ex. la combustion de gaz contenant du plomb peut dégager des émanations de plomb tétraéthyle et de plomb tétraméthyle) (Santé Canada, 2007).

L'exposition à long terme à des niveaux de plomb même relativement bas ou l'exposition à court terme à des niveaux élevés peuvent affecter gravement la santé humaine. Le saturnisme est une pathologie directement et exclusivement liée à l'absorption de plomb. Le plomb est absorbé dans le sang et déposé dans les os et les autres tissus où il est entreposé. Seule la prise de sang pour doser la concentration du plomb permet de poser un diagnostic de certitude et, suivant les niveaux, apporter le suivi médical et environnemental nécessaire (Bouland, 2002).

#### **1.5.1.6 Seuil à risque**

Il existe un certain consensus scientifique pour estimer qu'une toxicité peut survenir à des niveaux de 100 à 150 µg par litre de sang. Il semble toutefois que des effets subcliniques puissent survenir à des plombémies de 50 µg/litre de sang. Un dépassement de 200 µg/l doit amener à un suivi médical et environnemental. Le seuil de 400-450 µg/l demande le plus souvent une intervention de chélation en plus des autres mesures (Bouland, 2009). L'individu a couramment 50 µg de plomb par gramme de créatinine dans l'urine et dans le sang. La dose hebdomadaire tolérable a été fixée à 25 µg de plomb par kilo de poids corporel. Cette dose correspond à un apport alimentaire de 250 mg/jour et une plombémie de 10 µg/litre (Miquel, 2001).

### **1.5.1.7 Risques pour les organismes marins**

Le plomb comme de nombreux autres métaux, il est bio concentré par les organismes vivants en particulier par les organismes marins. Considéré comme un métal toxique pour l'homme, de nombreuses recherches ont été consacrées à sa bioaccumulation par les produits marins qui, du fait de leur consommation, peuvent servir de vecteur d'ingestion. La concentration en plomb chez un organisme marin est le résultat d'une suite de processus d'adsorption, absorption, stockage et élimination. Bien que l'endocytose de particules a été évoquée, il semble que le transport sous forme dissoute soit le mécanisme le plus fréquent de la pénétration du plomb dans les cellules (Cossa, 1993).

La majorité des ions ne traversent les membranes plasmiques hydrophobes que grâce à un ligand transporteur. Une fois dans la cellule le métal sera capté par un autre ligand afin de prévenir sa diffusion vers l'extérieur. Ces différents ligands constituent un système de "piégeage cinétique" dont l'efficacité dépendra de l'importance de leur synthèse et de la force de la liaison avec le métal. La liaison la plus stable est considérée comme le "puits cinétique". L'excrétion peut s'effectuer sous forme dissoute ou solide. La complexité du système stockage-excrétion sera fonction du niveau d'excrétion de l'organisme considéré (Cossa, 1993).

### **1.5.2 Le cadmium**

Le cadmium (Cd) est un métal mou, brillant, blanc argenté ou bleu, que l'on trouve habituellement dans des gisements de plomb, de cuivre ou de zinc. Le cadmium existe généralement sous la forme d'oxyde de cadmium, de chlorure de cadmium ou de sulfate/sulfure de cadmium. C'est dans les gisements de zinc qu'on en retrouve le plus souvent sous forme de sulfure de cadmium. Puisque le cadmium est un sous-produit du traitement des concentrés de zinc, sa production dépend de la demande en zinc (Anonyme, 2009).

L'abondance naturelle du cadmium dans l'écorce terrestre est de 0,11 mg/kg. Dans la nature, on le trouve sous forme de cristaux de greenockite ou de hawleyite (CdS), d'octavite (CdCO<sub>3</sub>), de montéponite (CdO) et de cadmosérite (CdSe). Les propriétés

chalcophiles du cadmium favorisent son association avec le zinc et le mercure et dans une moindre mesure avec le plomb et le cuivre. L'état le plus stable dans la nature est le Cd (+2) qui permet une grande solubilité des sels, une importante bio accumulation et par conséquent un fort degré de toxicité qui résulte essentiellement de la ressemblance du métabolisme du Cd avec celui du Zn : le Cd remplace le Zn dans de nombreuses réactions enzymatiques (Anonyme, 2005). Les concentrations « normales » en cadmium dans les sols sont de l'ordre de 0,4 mg/kg, mais peuvent atteindre plusieurs centaines de mg/kg dans les sols contaminés (Joubert, 2006).

### 1.5.2.1 Propriétés physico- chimiques de cadmium

Le cadmium appartient à la colonne 12 de la classification périodique comme le zinc et le mercure, ce qui leur confère un certain nombre de propriétés communes (Tableau 4). Il forme des complexes stables avec certains composés organiques (cyanures, amines, ...). Il n'existe pas de minéral pur de cadmium à l'état naturel. On le trouve toujours associé aux minerais de zinc et de plomb (Dange, 2002). Son point de fusion se situe à 321 °C, son point d'ébullition à 765 °C, mais il émet des vapeurs d'oxyde de cadmium bien au-dessous de celui-ci (jaunes-rougeâtres, d'odeur désagréable). D'autre part, le cadmium métal est pyrophorique: sa température d'auto inflammation est de 250 °C (Cinqualbret *al.*, 2005).

**Tableau 4.** Propriétés physicochimique de cadmium (Miquel, 2001)

<b>Cadmium</b>	<b>Propriétés</b>
Masse atomique	<b>112</b>
Masse volumique	<b>8,6 g/cm<sup>3</sup></b>
Température de fusion	<b>320,9°</b>
Température d'ébullition	<b>765°</b>
Symbole chimique	<b>Cd</b>
Minerai d'origine	<b>Scories du zinc</b>

### 1.5.2.2 Utilisation du cadmium

Le cadmium métal est utilisé pour le revêtement anticorrosion des métaux (cadmiage par électrolyse ou par trempage et pulvérisation au pistolet). La réalisation d'électrodes négatives pour batteries et accumulateurs rechargeables Nickel-Cadmium à l'Argent-Cadmium. La constitution de nombreux alliages avec:

- l'acier (*alliage antifriction*): fabrication de roulements à billes
- le cuivre (*alliage à haute conductibilité*): fabrication de câbles électriques
- le plomb, l'étain, le zinc, l'antimoine (*alliage à bas point de fusion*): fabrication de fusibles, cellules photoélectriques, composants électroniques
- l'or ou le mercure: pour le soudage et le brasage en bijouterie et orfèvrerie, fabrication de barres capteurs de neutrons dans les réacteurs nucléaires.

L'oxyde et l'hydroxyde de Cadmium sont employés pour :

- Le cadmiage électrolytique comme agent catalyseur en synthèse organique pour l'oxyde.
- La fabrication d'accumulateurs pour l'hydroxyde.
- Le cadmiage électrolytique (iodure et acétate).
- La fabrication de pigments pour peintures, encres, plastiques, émaux, textiles et papiers (chlorure et sulfure jaunes, sulfoséléniure rouge-orange).

La fabrication de stabilisants des matières plastiques (chlorure, nitrate) (Cinquembre et *al.*, 2005).

### 1.5.2.3 Biogéochimie du cadmium

Le cadmium existe sous forme dissoute, colloïdale et particulaire dans les eaux naturelles. Ces variations dépendent de paramètres tel que le pH, le potentiel d'oxydoréduction, la force ionique ainsi que des particules inorganiques en suspension. Le cadmium dans l'eau de mer se trouve essentiellement sous forme dissoute. En ce qui concerne les formes dissoutes, dans l'eau douce, la forme prédominante est l'ion  $\text{Cd}^{2+}$  alors qu'en eau de mer, c'est la forme chlorocomplexe  $\text{CdCl}^+$  qui prédomine grâce à la concentration en chlorure qui augmente. Le cadmium est très stable à l'état dissous sous forme de chlorocomplexe. Dans l'eau douce, le cadmium est à 90% sous forme

particulaire, l'adsorption du cadmium sur du matériel particulaire de rivière est rapide. Quand au milieu marin, les fortes concentrations de cadmium dans les matières fécales du zooplancton constituent le principal vecteur de ce métal de la surface vers le fond des océans. L'adsorption du cadmium par les organismes marins peut donc être importante (Kadem, 2005).

#### **1.5.2.4 Contamination environnementale**

Une grande quantité de cadmium est libérée dans l'environnement de façon naturelle. Environ 25 000 tonnes de cadmium sont libérées par an. Environ la moitié de ce cadmium est libéré dans les rivières lors de l'usure de la roche. Du cadmium est libéré dans l'air lors des feux de forêts et par les volcans. Le reste du cadmium relâché provient des activités humaines (Lenntech, 2012).

- **Contamination de sol**

Le Cd est fortement adsorbé par les argiles, les matières organiques, les boues et les acides humiques avec lesquels il forme des complexes. Sa rétention par la phase solide croît exponentiellement avec le pH croissant. En d'autres termes la mobilité du Cd dépendrait largement du pH et du Eh, Le Cd est rapidement libéré des roches par altération. Il donne en solution  $Cd^{++}$  mais aussi des ions complexes comme  $CdCl^-$ ;  $CdOH^+$ ;  $CdHCO_3^+$ ;  $CdCl_3^-$ ;  $Cd(OH)_3^-$ ;  $Cd(OH)^-$  de même que les chélates organiques. En conditions de forte oxydation, le Cd forme des oxydes ou des carbonates ( $CdO$ ,  $CdCO_3$ ). Il peut également s'accumuler dans des phosphates ou des phytocytés. Le Cd est plus mobile dans le sol que Cu et Pb, donc plus disponible pour les plantes.  $Cd > Cu > Pb$ , de plus l'absorption du Cd peut être inhibée par Cu et Pb (Kadem, 2005).

- **Contamination de l'eau**

Le cadmium est un élément rencontré en milieu aquatique sous diverses formes physiques (dissoute, colloïdale, particulaire) et chimique (minérale ou organique). Un ensemble de variables physicochimiques du milieu (salinité, pH, caractéristique Sédimentologies, concentration en chlorure...) gouvernent les transformations du cadmium

dans l'environnement (Nakib, 2010). Dans l'eau de mer, le cadmium s'associe aux ions chlorures  $\text{Cl}^{2-}$ , de façon variable selon la salinité. Les acides fluviques et la matière humique sont de bons chélateurs du cadmium; cette fixation du cadmium est surtout importante en eau douce (Cossa et Lassus, 1989).

#### 1.5.2.5 Propriétés biologiques et toxicité

Le cadmium n'est pas essentiel au développement des organismes, animaux ou végétaux et ne semble pas biologiquement bénéfique au métabolisme cellulaire (Chiffolleau et *al.*, 1999). Contrairement à de nombreux métaux, le cadmium n'a aucun rôle métabolique connu et ne semble pas biologiquement essentiel ou bénéfique au métabolisme des êtres vivants. Il remplace parfois le Zn dans des systèmes enzymatiques carencés en Zn chez le plancton (Price et Morel, 1990; Lane et Morel, 2000). En revanche, ses propriétés physiques et chimiques, proches de celles du calcium, lui permettent de traverser les barrières biologiques et de s'accumuler dans les tissus. (Nakib, 2010).

Le Cadmium fait également partie des métaux lourds les plus dangereux. Même à de faibles concentrations, il tend à s'accumuler dans le cortex rénal sur de très longues périodes (50 ans) où il entraîne une perte anormale de protéines par les urines (protéinurie) et provoque des dysfonctionnements urinaires chez les personnes âgées (Bendada et Boulakradeche, 2011).

Chez l'homme, le phénomène de toxicité aiguë est connu depuis 1950 sous le nom de syndrome d'*Itai-Itai* défini par l'association d'une insuffisance rénale avec ostéoporose (déminéralisation et fragilisation des os) et ostéomalacie (déminéralisation et déformation des os). Son nom provient des cris poussés par les malades, riziculteurs âgés de 40 à 60 ans, du bassin de la rivière Jintsu au Japon, intoxiqués par l'eau de boisson et la consommation de riz contaminés par les rejets d'une usine de métaux non ferreux (Casas, 2005).

Chez l'homme une dose hebdomadaire tolérable (DHT) de 7  $\mu\text{g}$  de Cadmium par kilogramme de poids corporel et par semaine (FAO /OMS). Il faut noter que, outre la boisson et la nourriture, le tabagisme est une source importante de Cadmium notée dans



toutes les études épidémiologiques. De la même façon que pour le mercure, le règlement (CE) n° 466/2001 fixe les quantités maximales de Cadmium dans les denrées alimentaires (1 mg/kg poids humide). Cependant, il ne présente pas de toxicité aiguë pour les organismes marins à des concentrations susceptibles d'être rencontrées dans le milieu. Au niveau sublétal, des concentrations de 0,05 à 1,2 µg.L-1 peuvent provoquer des effets physiologiques (anomalies dans le développement embryonnaire et larvaire chez mollusques bivalves) et des inhibitions de croissance (Chiffolleau *et al.*, 2001). Le CIRC a classé le Cadmium et ses composés dans le groupe 1, puisqu'il disposait de suffisamment de données étayant la cancérogénicité de ces agents, tant chez les humains que chez les animaux (Anonyme, 2009).

#### 1.5.2.6 Seuil à risque

La valeur de référence est de <0,5 µg/100 ml de sang (GFAAS/UCL, Unité de Toxicologie et de Médecine du Travail)... (Bouland, 2009). La concentration de Cadmium dans l'urine est inférieure à 2 µg/gramme de créatinine. Le risque de toxicité rénale apparaît à partir de 4/5 µg/gramme.

- La concentration normale de cadmium dans le sang est de 5 µg/litre. Cette valeur doit être surveillée.
- La dose hebdomadaire tolérable est de 7 µg/kilo/semaine (Miquel, 2001).

#### 1.5.2.7 Risque pour les organismes marins

Le modèle ion libre utilisé chez des mollusques bivalves (Casas, 2005) a permis de démontrer la biodisponibilité du Cadmium, en effet le Cadmium se comporte comme un analogue du Calcium (rayon ionique  $\text{Ca}^{2+} = 0.97\text{\AA}$  et  $\text{Cd}^{2+} = 0.99\text{\AA}$ ). Par conséquent son accumulation et son effet toxique dépend de sa forme chimique, d'autre part la salinité et le pH du milieu sont deux paramètres majeurs conditionnant l'entrée du Cd (Jumarie *et al.*, 2001).

Une fois la barrière biologique est franchis, la forme  $\text{Cd}^{2+}$  est pris en charge par de nombreux ligands intracellulaires dont les métallothioneines (MTS), protéines impliquées dans la régulation des concentrations cellulaires en métaux libres essentiels ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ).

La forte affinité du Cadmium pour les MTS entraîne le déplacement du  $Zn^{2+}$  (initialement fixés sur la MT) et perturbe l'absorption et le transport du zinc, ainsi les tissus cibles comprennent les barrières biologiques (branchies, tractus digestif) et les organes de détoxification (rein et foie), par ailleurs le muscle n'apparaît pas un site de stockage de cet élément (Nakib, 2010).

La toxicité chronique du Cadmium chez les poissons s'exprime par une perturbation du métabolisme des glucides, des chlorures plasmatiques et du potassium tissulaire, ainsi que du métabolisme calcique, se traduisant par des lésions vertébrales diminuant la capacité natatoire. Elle s'exprime aussi par des troubles nerveux (moindre résistance au stress), et une atteinte du potentiel reproducteur des poissons (diminution du taux d'éclosion des œufs, stade embryonnaire plus sensible) (Nakib, 2010).

### 1.5.3 Le zinc

Le Zn appartient au groupe II B de la classification périodique des éléments. C'est un oligo-élément présent naturellement dans la croûte terrestre. Son état d'oxydation est  $Zn^{2+}$ . Cependant, certains composés du Zn (chlorures ( $ZnCl_2$ ), sulfates ( $ZnSO_4$ ), acétate ( $(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$ ), nitrate ( $ZnNO_3$ )) sont plus toxiques que d'autres. En raison de leur solubilité, le taux d'absorption du Zn dépend de la taille des particules et de la solubilité des espèces porteuses et donc de sa spéciation (Sammut, 2007).

Le zinc est un élément trace essentiel pour l'homme, les animaux et les plantes supérieures (Joubert, 2006). Le zinc est essentiel à de nombreuses fonctions physiologiques. Il est impliqué dans le fonctionnement de plus de 300 enzymes intervenant dans les métabolismes fondamentaux tels que la synthèse et la dégradation de glucides, lipides, protéines et acides nucléiques. Le zinc peut alors jouer plusieurs rôles : structural, catalytique, régulateur ou mixte, c'est à-dire un couplage de 2 rôles.

Le zinc est également le garant de la stabilité et de l'activité de certaines hormones peptidiques telles que l'insuline (Marcato, 2007). La concentration totale en Zn dans la lithosphère est approximativement de 80 mg/kg et la gamme de concentration rencontrée dans les sols varie entre 10 et 300 mg/Kg avec une concentration moyenne de 50 mg/kg.

Dans les sols contaminés en zinc, des concentrations de quelques milliers à des dizaines de milliers de mg/kg ont été rencontrées (Marcato, 2007).

### 1.5.3.1 Propriétés physico-chimiques de zinc

Le zinc élémentaire est un brillant, bleu-blanc au métal gris qui est pratiquement insoluble dans l'eau (Tab 05).

**Tableau 5:** les propriétés physico-chimiques de zinc

Zinc	Propriétés
Masse atomique	65.4g/mol
Masse volumique	7,11 g.cm <sup>-3</sup> à 20°C
Température de fusion	420°C
Température d'ébullition	910°C
Symbole chimique	Zn
Numéro atomique	30

### 1.5.3.2 Utilisation de zinc

Le zinc est principalement utilisé pour les revêtements de protection des métaux contre la corrosion (galvanoplastie, métallisation, traitement par immersion). Il entre dans la composition de divers alliages (laiton, bronze, alliages légers). Il est utilisé dans la construction immobilière, les équipements pour l'automobile, les chemins de fer et dans la fabrication de produits laminés ou formés. Il constitue un intermédiaire dans la fabrication d'autres composés et sert d'agent réducteur en chimie organique et de réactif en chimie analytique (Casas, 2005).

### 1.5.3.3 Biogéochimie de zinc

Le zinc principalement sous forme de sulfure (blende) est assez uniformément distribué dans les roches magmatiques (40 à 120 mg.kg<sup>-1</sup>). Sa concentration est un peu plus élevée dans les sédiments argileux (80 à 120 mg.kg<sup>-1</sup>) et les schistes alors qu'elle est

plus faible dans les roches mères sableuses. Il entre naturellement dans l'atmosphère à partir du transport par le vent de particules du sol, des éruptions volcaniques, des feux de forêts et d'émission d'aérosols marins (Casas, 2005).

Les apports anthropiques de zinc dans l'environnement résultent des sources minières industrielles (traitement minéral, raffinages, galvanisation du fer, gouttières de toitures, piles électriques, pigments, matières plastiques, caoutchouc), des épandages agricoles (alimentation animaux, lisiers) et des activités urbaines (trafic routier, incinération ordures). Dans les zones portuaires, le zinc est introduit à partir de la dissolution des anodes destinées à la protection des coques de bateaux contre la corrosion, et est contenu dans certaines peintures anti-salissures (Casas, 2005).

#### **1.5.3.4 Contamination de l'environnement par le zinc**

- **Contamination de sol**

Dans le sol, Zn est présent le plus souvent sous forme de sulfure (Blende =ZnS) dans les filons hydrothermaux et les gîtes stratiformes imprégnant les roches sédimentaires où il se trouve associé au Pb, Cu et Fe. Il peut également substituer  $Mg^{++}$  au sein du réseau cristallin des silicates. La teneur totale moyenne est de l'ordre de 50ppm donne une moyenne mondiale en Zn de 64ppm.

Zn est lié dans le sol aux oxydes de fer hydratés et Aluminium (14 à 38 % de Zn total) et aux argiles (24 à 63 %). Le sol peut être également enrichi par les apports anthropogènes : activités minières et industrielles, épandage agricole, activités urbaines et trafic routier. Il y a peu de sols contaminés de façon géogène par le Zn. A peu près toutes les surfaces contenant des quantités importantes de Zn sont le résultat d'activités humaines. Les apports du Zn par voie atmosphérique sont attestés par de nombreux travaux.  $Zn^{++}$  est considéré comme très mobile. Les formes les plus mobiles seraient facilement adsorbées par les constituants organiques et minéraux du sol, de sorte que Zn tendrait à s'accumuler dans les horizons de surface de la plupart des sols. Les minéraux argileux et les substances humiques sont capables de fixer Zn très fortement de sorte que la solubilité de  $Zn^{++}$  dans les sols apparaît moindre que celle de  $Zn(OH)^2$ ,  $Zn(CO_3)$ ,  $Zn(PO_4)$ . La fraction

mobile de Zn représente 1 à 20% et ses complexes avec la matière organique 1.5 à 2.3%. 65% de Zn soluble dans les sols se trouvent associés aux amines et aux acides fluviqques, tandis que les complexes insolubles sont associés aux acides humiques (Kadem, 2005).

- **Contamination de l'eau**

L'eau est polluée en zinc du fait de la présence de grandes quantités dans les eaux usées des usines industrielles. Ces eaux usées ne sont pas traitées de façon satisfaisante. L'une des conséquences est que les fleuves déposent des boues polluées en zinc sur leurs rives. Le zinc peut aussi augmenter l'acidité de l'eau (Lenntech, 2012).

Dans les eaux normales, le zinc peut être trouvé sous plusieurs formes chimiques, telles que les ions hydratés, les complexes métal-inorganiques, ou les complexes métallo-organiques. Des cations hydratés de zinc peuvent être hydrolysés pour former l'hydroxyde de zinc ou l'oxyde de zinc (États-Unis EPA, 2005). Dans les environnements anaérobies, le sulfure de zinc peut être formé (USA/EPA, 2005).

### **1.5.3.5 Propriétés biologiques et toxicité**

Le zinc est un métal essentiel, nécessaire, à la vie d'un grand nombre d'organismes, en quantité généralement faible. Le zinc est l'un des oligo-éléments les plus abondants chez l'homme (besoins 15 mg. jour<sup>-1</sup>). Il intervient au niveau de la croissance, du développement osseux et cérébral, de la reproduction, du développement fœtal, du goût et de l'odorat, des fonctions immunitaires et de la cicatrisation des blessures (NAS/NRC, 1989). Mais lorsqu'on absorbe trop peu de zinc on peut alors avoir une perte de l'appétit, une diminution des sensations de goût et d'odeur, les blessures cicatrisent lentement et on peut avoir des plaies. Les carences en zinc peuvent aussi provoquer des problèmes lors des naissances. Bien que l'homme puisse proportionnellement gérer des quantités importantes de zinc, trop de zinc peut tout de même provoquer des problèmes de santé importants, comme des crampes d'estomac; des irritations de la peau, des vomissements, des nausées, de l'anémie. De très hauts niveaux de zinc peuvent endommager le pancréas et perturber le métabolisme des protéines et provoquer de l'artérioclose. Une exposition intensive au chlorure de zinc peut provoquer des désordres respiratoires.

Sur le lieu de travail la contamination au zinc peut mener à un état comparable à la grippe, que l'on appelle la fièvre du fondeur. Cet état disparaît après deux jours. Le zinc peut être un danger pour les enfants à naître et les nouveau-nés. Quand la mère a absorbé des concentrations importantes de zinc, les enfants peuvent y être exposés par le sang ou la consommation de lait (Lenntech, 2012).

#### **1.5.3.6 Seuil a risque**

L'exposition potentielle de la population générale au zinc présent dans les milieux naturels devrait être négligeable. Toutefois, il existe un potentiel d'exposition par voie cutanée découlant de l'utilisation de produits de consommation (additifs dans l'huile à moteur). Une comparaison entre la DMEO à court terme par voie cutanée de 884 mg/kg p.c. par jour chez des lapins néo-zélandais blancs, et l'absorption totale journalière estimée de la population générale par toutes les voies d'exposition d'un ordre de grandeur de  $10^{-3}$  µg/kg/ p.c. par jour, a donné une marge d'exposition d'un ordre de grandeur de  $10^8$ . Cette même DMEO à court terme (884 mg/kg p.c. par jour) et l'exposition par voie cutanée liée aux produits de consommation (huile de moteur) de 0,858 mg/kg p.c. ont donné une marge d'exposition de 1 030. D'après les renseignements disponibles, ces marges sont jugées adéquates pour tenir compte des incertitudes dans la base de données, à la lumière de la nature conservatrice de l'exposition estimée et des niveaux d'effets critiques (Anonyme, 2007).

#### **1.5.3.7 Risque pour les organismes marins**

Sa toxicité pour les organismes aquatiques n'en fait pas un contaminant prioritaire, bien qu'il s'agisse, à de fortes concentrations, sur la reproduction des huîtres et la croissance des larves (Casas, 2005).

Certains poissons peuvent accumuler le zinc dans leur organisme lorsqu'ils vivent dans des eaux contaminées en zinc (Lenntech, 2012).

Le zinc s'accumule dans les organisations aquatiques, et des valeurs de facteur de bioconcentration pour les poissons d'eau douce et les poissons de mer ont été rapportées en tant que 1000 et 2000, respectivement (USA/ EPA, 2005).

# Partie 2

## Matériel et méthodes



## 2. matériel et méthodes

### 2.1 Site d'étude

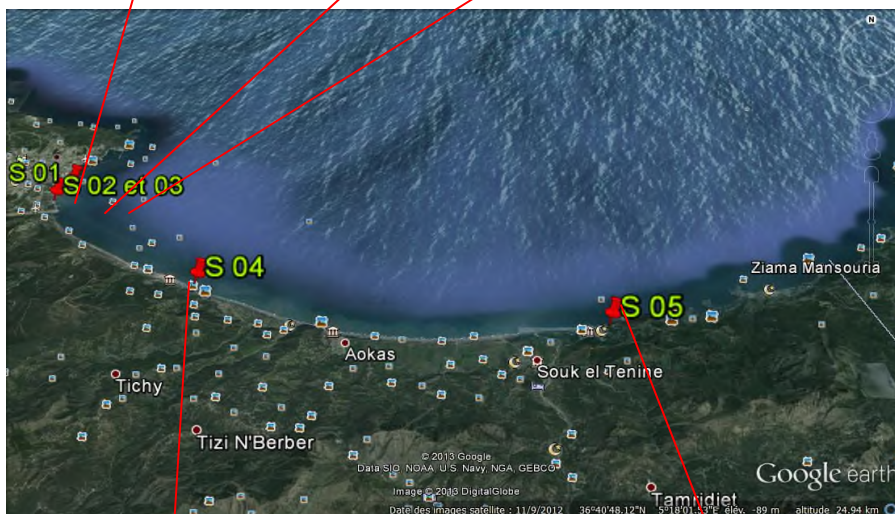
La wilaya de Bejaïa est délimitée par la wilaya de Jijel à l'Est, les wilayas de Bouira et de TiziOuzou à l'Ouest et les wilayas de Bordj Bou-Arredj et Sétif au sud. Au Nord elle est ouverte sur la Méditerranée sur une longueur qui avoisine 120Km. La zone d'étude concerne le golfe (baie) de Bejaia et plus précisément la région qui s'étend de port du pêche jusqu'à celle de Melbou (Fig.3).



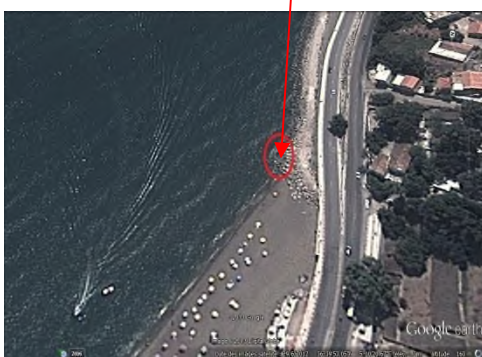
**S 1:** Station de prélèvement des échantillons dans la région le port de Béjaia



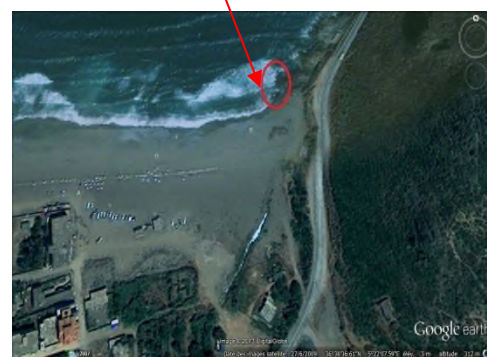
**S 2:** Station de prélèvement des échantillons dans la région Sidi-Ali Labhar



**Figure 3:** situation de la zone d'étude. Source [www.Google earth](http://www.Google earth).



**S 4:** Station de prélèvement des échantillons dans la région de tichy



**S 5:** Station de prélèvement des échantillons dans la région de Melbou

## 2.2 Echantillonnage :

Pour évaluer le degré de contamination métallique du golfe de Bejaïa, plusieurs prélèvements ont été réalisés dans les différentes stations (fig.3). L'analyse des métaux a eu lieu dans les sédiments, l'eau et les moules. Les métaux recherchés dans ces trois matrices sont: Pb, Cd et Zn (éléments très toxiques).

Cinq stations ont été échantillonnées. Le choix du site de prélèvement des échantillons a reposé, sur la facilité d'accès, la disponibilité des espèces moule choisie, et de sa proximité des sources de pollution en particulier de l'émissaire principal des eaux usées et la zone industrielle de la ville de Bejaïa. La période d'échantillonnage a eu lieu du début du mois de Mars jusqu'à la fin du mois d'Avril de l'année 2013.

Dans le cadre de ce travail, diverses matrices (sol, l'eau et moules) ont été échantillonnées dans des zones susceptibles d'être polluées par les métaux lourds (échantillonnage raisonné). Une dizaine (10) de moules de l'espèce *Mytilus galloprovincialis* (Linné, 1758) ont été prélevées par station. Les prélèvements ont eu lieu à marée basse, dans la zone intertidale, plus exactement dans le médiolittoral inférieur du golfe.

Les spécimens de moules de l'espèce *Patella* sp. Ont été décrochés du substrat rocheux avec des couteaux en inox. Les spécimens de *Mytilus galloprovincialis* (Linné, 1758) ont été récupérés à partir des filets de pêcheurs au niveau du port de pêche de Bejaïa. Les deux espèces récoltées ont été conservées dans des sachets numérotées et étiquetés, puis transportées immédiatement au laboratoire dans une glacière.

Les échantillons de sédiments de surface ont été prélevés puis ramener au laboratoire dans une glacière. Le prélèvement d'eau de mer a eu dans chaque station, il s'est effectué à l'aide d'une bouteille en plastique de capacité de 0,5 L libellée (date de prélèvement et le nom de la station). Ces échantillons ont été réservés à l'analyse des paramètres physico-chimiques et le dosage des métaux lourds.

Le choix des moules pour l'analyse du taux de pollution par les métaux lourds de golfe de Bejaïa repose sur les critères suivant:

- Les moules sont des bio indicateurs de la pollution ;
- Large répartition géographique sur la zone étudiée ;
- Représentativité dans l'écosystème étudié ;

- Facilité de capture. Elles sont sédentaires, assez faciles à collecter et à manipuler.

Les deux espèces de moules retenus répondent aux critères évoqués précédemment en plus de leur grande capacité d'accumuler des contaminants, ces caractéristiques en font de ces organismes, un élément très important dans les programmes de surveillance de la pollution des écosystèmes côtiers. De plus, la moule a été fréquemment utilisée comme modèle dans des études expérimentales d'exposition aux contaminants environnementaux en laboratoire (Aarab, 2004).



**Figure 4:** photo originale de la *Mytilus galloprovincialis* (Linné, 1758) prise dans le laboratoire de Zoologie (U.A.M.B).



**Figure 5:** photo originale de *patella* sp. prise dans le laboratoire de Zoologie (U.A.M.B).

**Tableau 6:** la systématique des espaces (*Patella sp* et *Mytilus galloprovincialis*)

Espece / Systématique	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	<i>Patella sp</i>
Embranchement	Mollusca	<u>Mollusca</u>
Classe	Bivalva	<u>Gastropoda</u>
Ordre	Filibranchia	<u>Archaeogastropoda</u>
Sous-ordre	Anisomyaria	Prosobranchia
Super-Famille	Mytiloidae	<u>Patellidea</u>
Famille	Mytilidae	<u>Patellidae</u>
Genre	<i>Mytilus</i>	<i>Patella</i>
Espèces	<i>Mytilus galloprovincialis</i> (Linné, 1758)	<i>Patella sp</i>

### 2.3 Traitement des échantillons

Une fois au laboratoire, les paramètres biométriques des moules ont été mesurés (longueur, largeur et le poids de la chair et de la coquille). Puis elles ont été congelées immédiatement.

Les analyses physico-chimiques de l'eau ont été effectuées après chaque sortie à l'aide d'un multi-paramètre fig.6. Les paramètres mesurés sont: la température, le pH, la conductivité et la salinité.

### 2.4 Techniques d'analyse physico-chimiques de l'eau de mer

Après avoir étalonné le pH-mètre à l'aide des solutions tampons, on lave soigneusement les électrodes avec l'eau distillée. Ensuite, on les introduit dans la solution, agitée pour déterminer son pH. On lit directement sur l'afficheur de l'appareil la valeur de température de chaque échantillon.



**Figure 6 :** photo originale du multi paramètre utilisé

L'étalonnage a été effectué à partir d'eau de mer que l'on introduit après l'avoir amenée à la température ambiante.

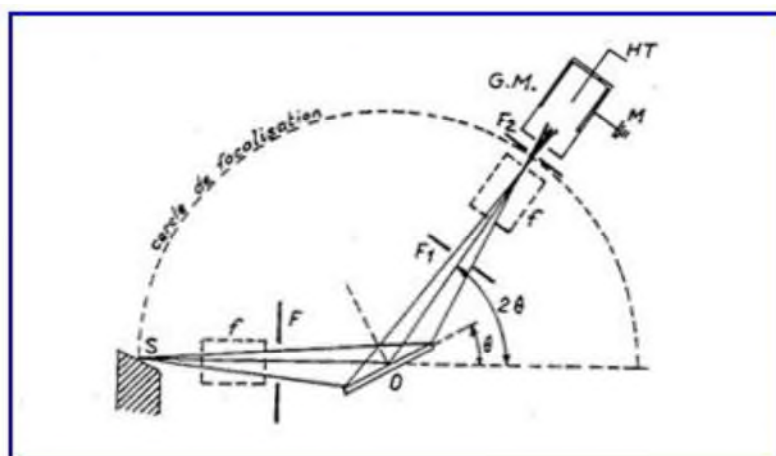
L'eau de mer doit être filtrée à l'aide d'un filtre placé sur une suraingue bien propre, le filtrat va être stocké à 4C° avant de passer pour les analyses à la Spectrométrie d'Absorption Atomique (SAA) (Laboratoire de Génie des Procédés (U.A.M.B)).

## 2.5 Techniques d'analyse minéralogique du sol (DRX)

La diffractométrie de rayons X (on utilise souvent l'abréviation anglaise XRD pour X-ray diffraction) est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. La diffraction n'ayant lieu que sur la matière cristalline, on parle aussi de radiocristallographie. Pour les matériaux non-cristallins, on parle de diffusion. L'appareil de mesure s'appelle un diffractomètre. Les données collectées forment le diagramme de diffraction ou diffractogramme ou spectre de rayons X.

On dispose la poudre du minéral à étudier sur une plaque de verre qui est posée dans les rainures d'une plaque métallique qui lui imprime un mouvement de rotation autour d'un axe perpendiculaire au cercle porteur.

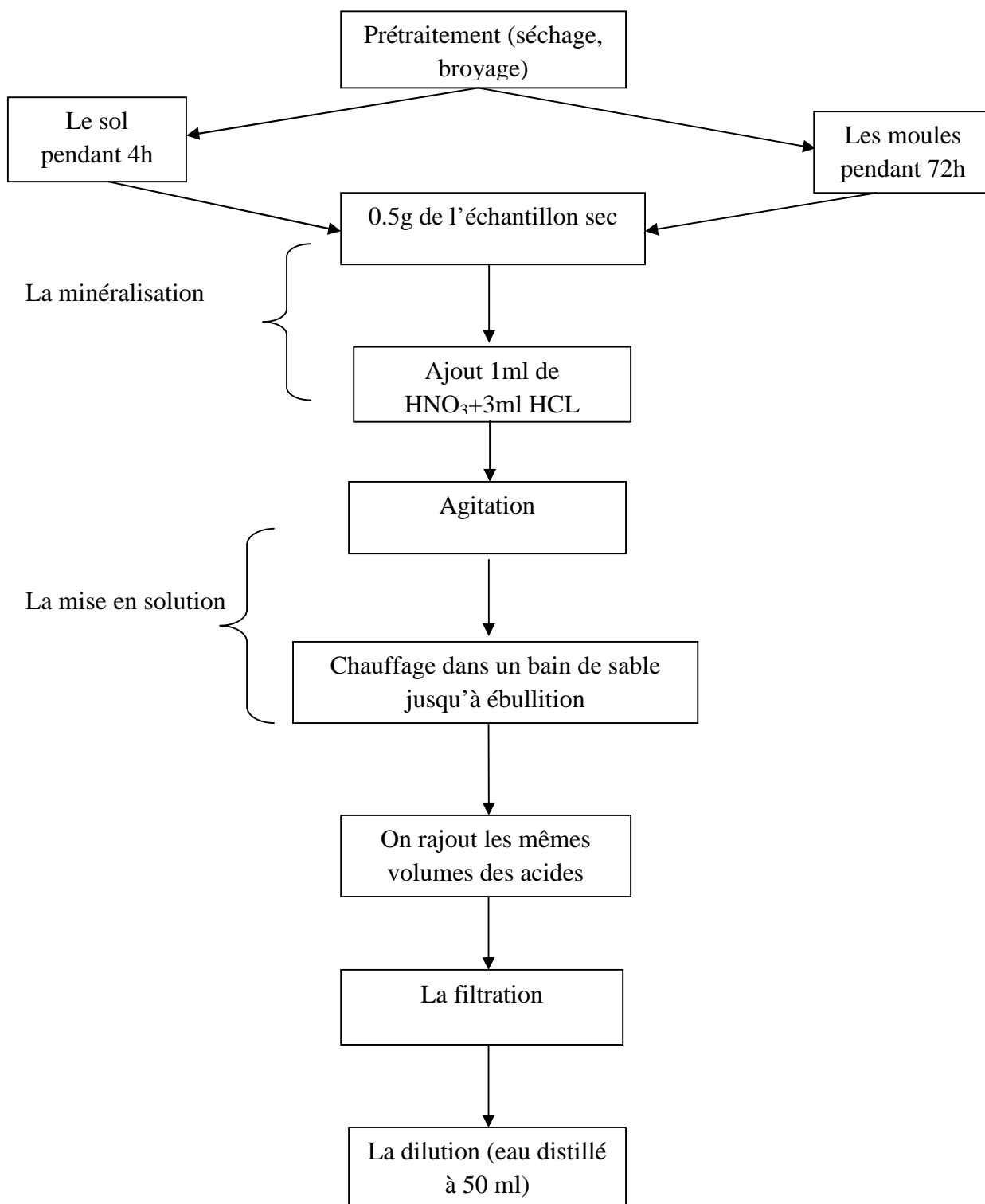
Les rayons réfléchis (loi de Bragg) sont reçus par un compteur Geiger Muller qui transmet les impulsions à un potentiomètre qui enregistre les angles et trace un pic lorsqu'il y a réflexion (Fig.7) (Hamadou, 2011).



**Figure 7** : Schéma d'un diffractomètre (vue de plan) (Berthois, 1975).

▪ **S** : Source des rayons X – anticathode. **f** : fentes de Sollers **F.F1.F2** : fenêtres litant le faisceau X. **O** : Echantillon placé au centre du cercle de focalisation et entraîné dans un mouvement de rotation **GM** : compteur Geiger Muller, qui se déplace d'un angle double de celui de l'échantillon, pour suivre le faisceau réfléchi. **En pointillé** : cercle de focalisation,

## 2.6 Techniques d'analyse des métaux lourds (SAA)



**Figure 8** : schéma du protocole analytique des échantillons par la SAA de type (Aurora instruments Al 1200 Atomic Absorption Spectrometer .....).

Le protocole de prétraitement des moules et sols avant l'analyse des métaux est utilisé en routine au laboratoire. Il est efficace, conforme aux normes en vigueur et indépendant du choix analytique. Il ne fait donc pas l'objet de modifications pour le dosage en SAA. Ce prétraitement est constitué de deux étapes avant analyse : préparation puis minéralisation selon la méthode Hoening.

La préparation permet de travailler sur un sous échantillon suffisamment homogène pour être représentatif de l'échantillon reçu au laboratoire. Pour l'analyse, les échantillons décongelés et égouttés sur papier filtre, la chair est séparée de la coquille lavée à l'eau bidistillée et égouttées, le rapport de remplissage des individus (poids de la chair par rapport au poids total) est déterminé pour les moules. Puis séchées dans une étuve portée à 70°C pendant au moins 72 h, jusqu'à obtention d'un poids constant (fig.8).

L'échantillon du sol est séché dans une étuve à 70°C pendant au moins 04 heures. Il est ensuite émotté avant d'être passé sur un tamis de 2 mm La partie inférieure à 2 mm est ensuite broyée afin d'obtenir une poudre de granulométrie inférieure à 250 µm.

La minéralisation (fig.8, 9) est réalisée sur 0,5 g de poudre de deux échantillons (moule et sol) avec 03 ml d'acide chlorhydrique et 01 ml d'acide nitrique (eau régale) agité à l'aide d'un agitateur. Cette étape se fait sous la hotte puits on fait chauffé jusqu'à ébullition dans un bain de sable. Après avoir récupéré le minéralisât on ajoute les mêmes volumes des acides puis on filtre avec un papier filtre de porosité 0.45milliports. Le filtrat obtenu est ensuite ajusté à 50 ml. Une dilution adaptée doit être ensuite réalisée avant l'analyse par la SAA.



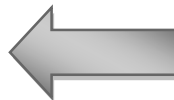
**Etape1:** la minéralisation  
(HNO<sub>3</sub>+HCL)



**Etape2:** agitation



**Etape 4:** filtration



**Etape3 :** chauffage

**Figure 9 :** Etapes de la minéralisation réalisées au laboratoire de Zoologie (UAMB-2013)



### Préparation des courbes d'étalonnage Pb, Cd, Zn

Pour le plomb, le cadmium et le zinc nous avons utilisé la méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration 0.799g/l à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite, analysées par la SAA Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage représentant la densité optique, au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration(C) et qui obéit à la relation de Beer-Lambert  $A = \epsilon l C$

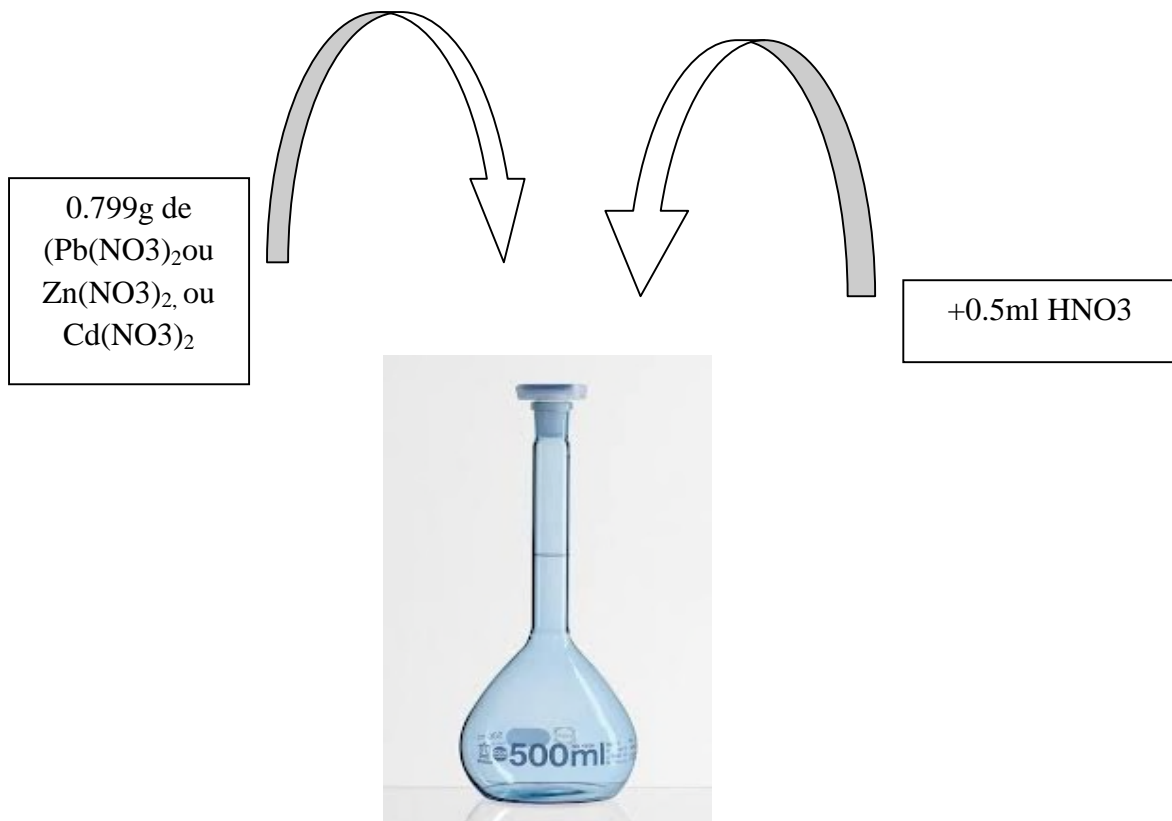
Avec :



- A : absorbance
- $\epsilon$  : le coefficient d'absorption molaire en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$
- l : la largeur de cuve en cm
- C : la concentration de la solution en mol/L



### Préparation des solutions mères



Complété avec l'eau distillée jusqu'à au trait de la jauge

**Figure 10** : la préparation des solutions mère

A partir de chaque solution mère on effectue 04 dilutions suivant la formule suivante :

$$C1 V1=C2 V2$$

C1 : concentration de la solution mère (mg/cm<sup>3</sup>).

V1 : volume de la solution mère (cm<sup>3</sup>).

C2 : concentration de la solution diluée (mg/cm<sup>3</sup>).

V2 : volume de la solution diluée (cm<sup>3</sup>).

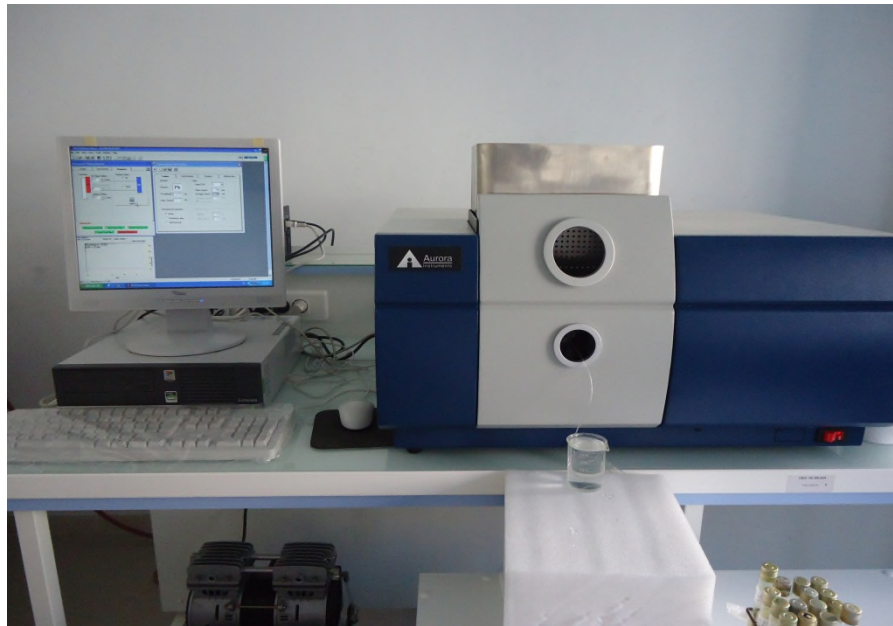
### **La spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)**

La SAA est fondée sur le principe que les atomes libres peuvent absorber la lumière d'une certaine longueur d'onde, l'absorption de chaque élément est spécifique, aucun autre élément n'absorbe sa longueur d'onde. L'absorption de lumière par les atomes fournit ainsi un puissant instrument analytique à la fois pour l'analyse quantitative et qualitative. (Bendjama et *al.*, 2011).

L'élément à doser doit être en solution diluée. La spectrométrie en effet un dosage d'élément sous forme de traces (parties par million ou mg/l). La lampe à utiliser doit émettre des photons dont l'énergie correspond à l'excitation d'un atome (lampe à cathode creuse mono-élément) (Nakib, 2010).

La chaleur nécessaire pour faire passer l'échantillon à l'état gazeux et placer l'élément à doser dans un état « fondamental » est généré par une flamme ou un four de graphite. La SAA de flamme analyse seulement les solutions, tandis que la SAA de four de graphite analyse les solutions, les boues liquides et les échantillons à l'état solide.

Le spectromètre doit être préalablement étalonné : l'absorption est convertie par l'appareil en absorbance (ABS) qui est proportionnelle à la concentration de l'élément à doser. On trace une droite d'étalonnage ABS obtenue pour la solution étudiée, ce qui permet d'en déterminer la concentration (Bendada et Boullakradeche, 2011).



**Figure 11 :** Spectromètre d'absorption atomique (SAA) (Laboratoire Génie des Procédés-U.A.M.B).

Partie 33

Résultats

### 3. Résultats

#### 3.1 Résultats des paramètres biométriques des moules

Dès la réception du matériel biologique au laboratoire, les paramètres morphologiques sont mesurés (longueur, largeur et le poids de la chair et de la coquille) (Tab.7).

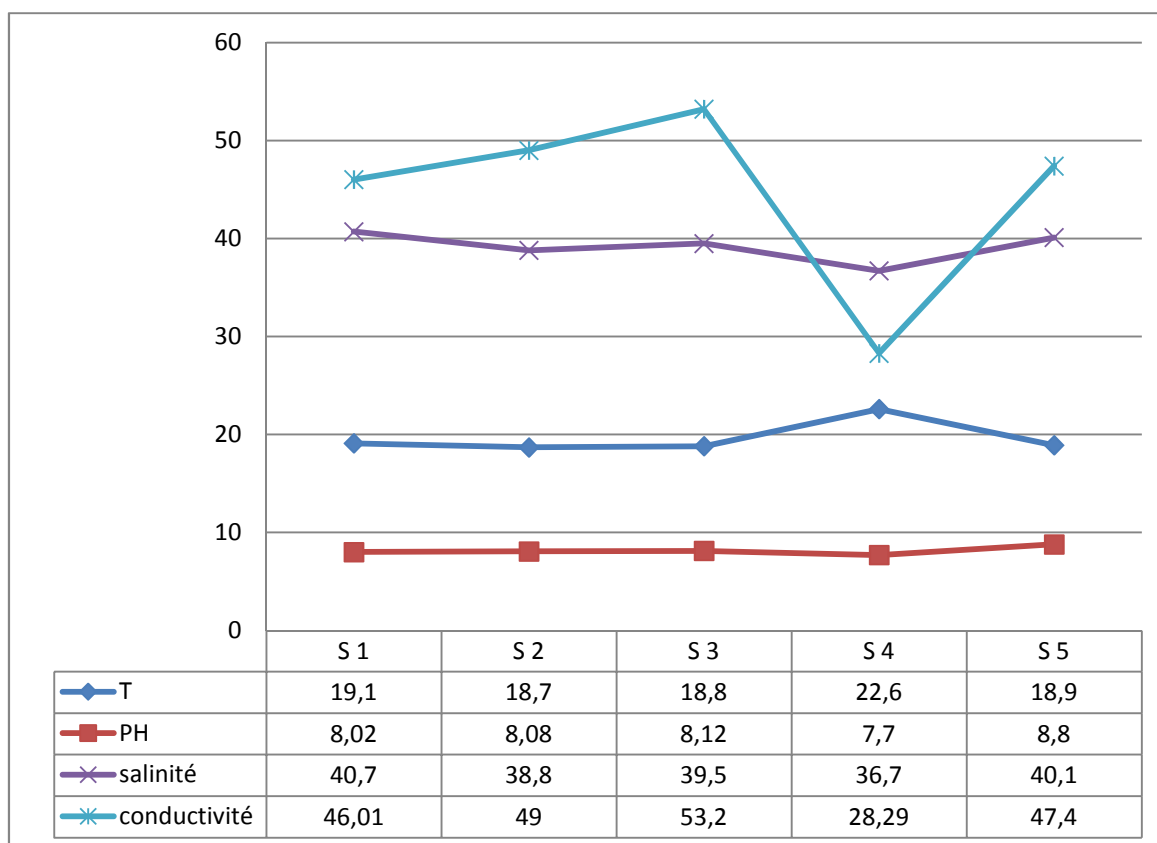
**Tableau 7:** Paramètres biométriques des mollusques récoltés dans la baie de Bejaia (Stations : S1, S2, S3, S4 et S5) 2013.

stations	espèces	Nombre d'échantillons	Moyenne des longueurs (cm)	Moyenne des diamètres (cm)	Poids de la chaire (avant/après) séchage (g)		Poids des coquilles (g)
S1	patelle	08	3.52	2.91	15.5	3.6	21
	Mytilus	08	5.08	/	22.0	3.1	40.1
S2	patelle	11	3.03	2.50	20.5	4.9	38.5
S3	patelle	14	3.01	2.36	22.5	5.9	30.6
S4	patelle	10	2.82	2.54	14.0	2.9	21.1
S5	patelle	29	1.78	1.3	24.4	6.4	39.9

#### 3.2 Résultats des paramètres physico-chimiques

Dès la réception au laboratoire les paramètres physicochimiques des échantillons de l'eau de mer sont mesurés à l'aide d'un multi paramètre de palliasse qui mesure la température, la salinité, le pH et la conductivité.

Les facteurs abiotiques de l'environnement tel que la température, le pH, la salinité et la conductivité sont des facteurs qui ont une influence sur le taux d'accumulation des polluants métalliques chez les organismes marins (les mollusques).



**Figure 12 :** Résultats des paramètres physico-chimiques des échantillons prélevés dans la baie de Bejaia (Stations : S1, S2, S3, S4 et S5) 2013.

#### ▪ La température

Les valeurs de la température des cinq stations, se situent entre un minimum de 18,7°C au niveau de la deuxième station et un maximum de 22,6°C au niveau de la quatrième station. La température varie autour d'une valeur moyenne de 19,62°C.

Les valeurs de la température mesurées dans les cinq stations sont représentées dans la (Fig. 12).

#### ▪ Le potentiel hydrogène (pH)

Les valeurs du potentiel hydrogène sont pratiquement homogènes dans les premières stations. Les valeurs les plus élevées sont observées aux stations 03 et 05;

alors que la plus faible est observée à la station 04 (Fig. 12). Les eaux sont généralement alcalines.

### ▪ Conductivité électrique

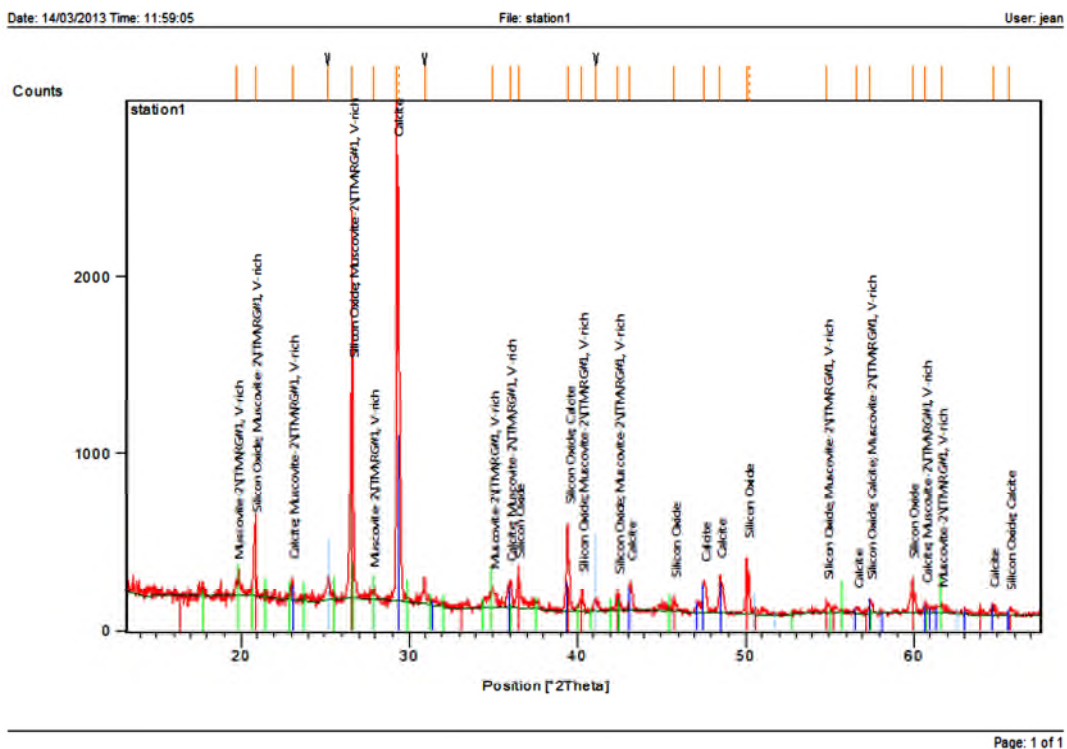
La conductivité électrique offerte d'une eau au passage du courant électrique est on fonction directe de la concentration ionique de la solution. Sa détermination donne donc une mesure indirecte des substances dissoutes.

Les stations 04 et 03, marquent respectivement les valeurs minimales et maximales (Fig. 12).

### ▪ La salinité

Les valeurs de la salinité mesurée dans les cinq stations varient entre 36.7 à la première station et 40.7 dans la quatrième station (Fig. 12).

## 3.3 Résultats d'analyse minéralogique du sol (DRX)

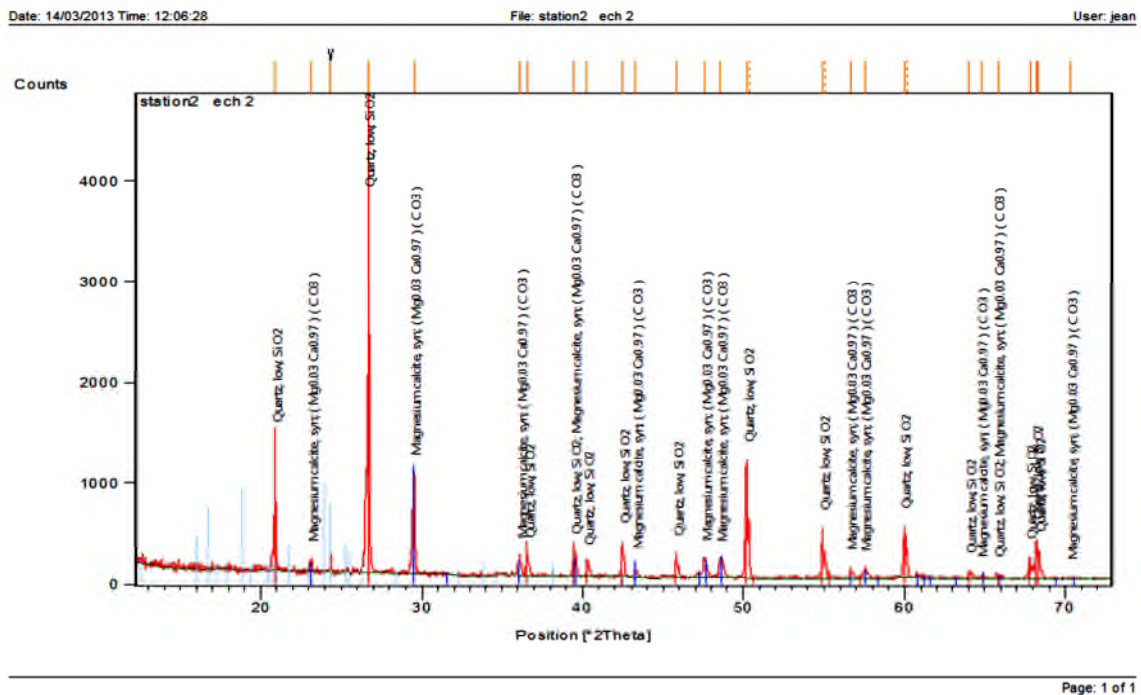


**Figure 13:** spectre DRX de l'échantillon du sol de station 1

Le spectre de DRX de l'échantillon (01), (Fig.16), montre que les minéraux essentiels constituant cet échantillon sont la Muscovite (35.13%), le Quartz (29.74%) et la Calcite (35.13%). La présence majoritaire des deux éléments Muscovite représente les roches métamorphiques, le quartz représente les roches magmatiques et la Calcite représente les roches sédimentaires (Tab.8).

**Tableau 8:** différents propriétés des minéraux constituant l'échantillon 01

Nom du minéral	Formule chimique	pourcentage	Type de la roche
Muscovite	$KAl_2(Si_3AlO_{10}(OH, F)_2)$	35.13	Métamorphique
Quartz	$SiO_2$	29.74	Magmatique
Calcite	$CaCO_3$	35.13	Sédimentaire



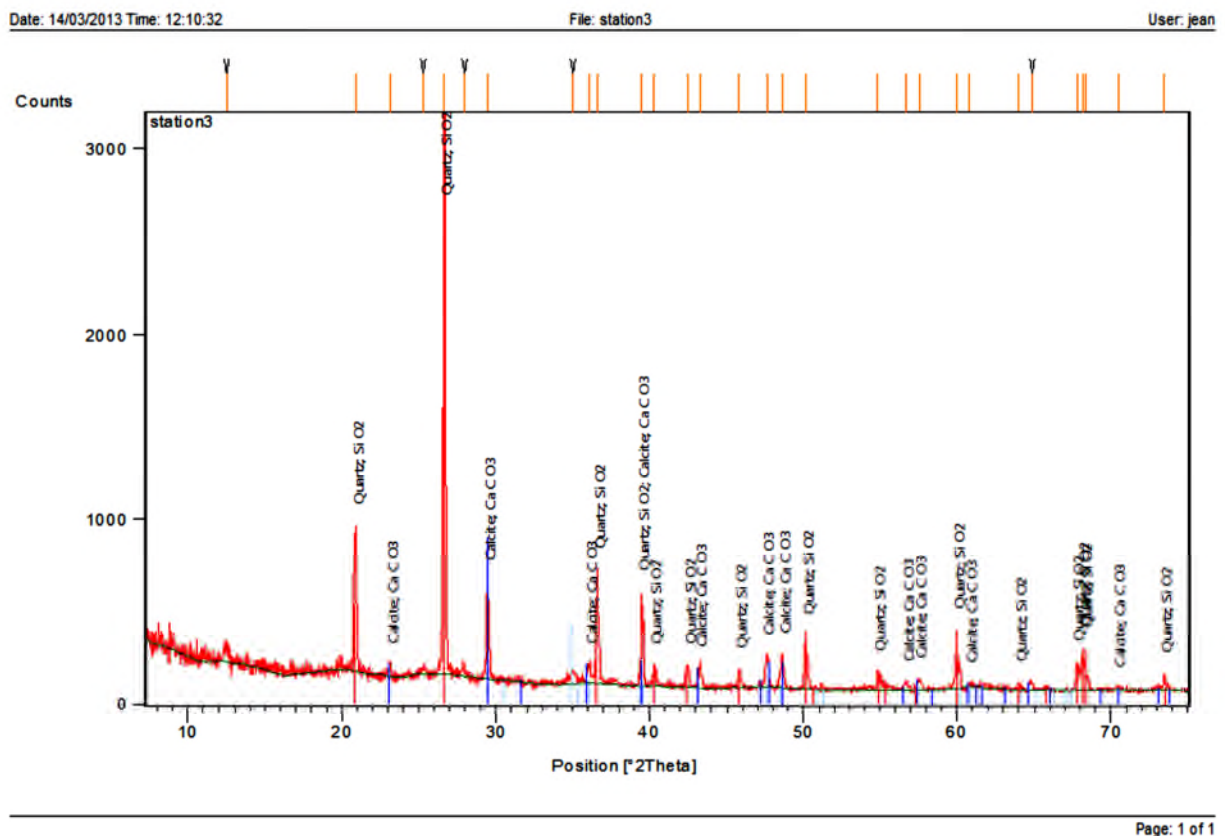
**Figure 14:** spectre DRX de l'échantillon du sol de station 2

Le spectre de DRX de l'échantillon (02), (Fig.14), montre que la Dolomite représente les roches sédimentaires et le Quartz représente les roches magmatiques (Tab.9).



**Tableau 9:** différents propriétés des minéraux constituant l'échantillon 02

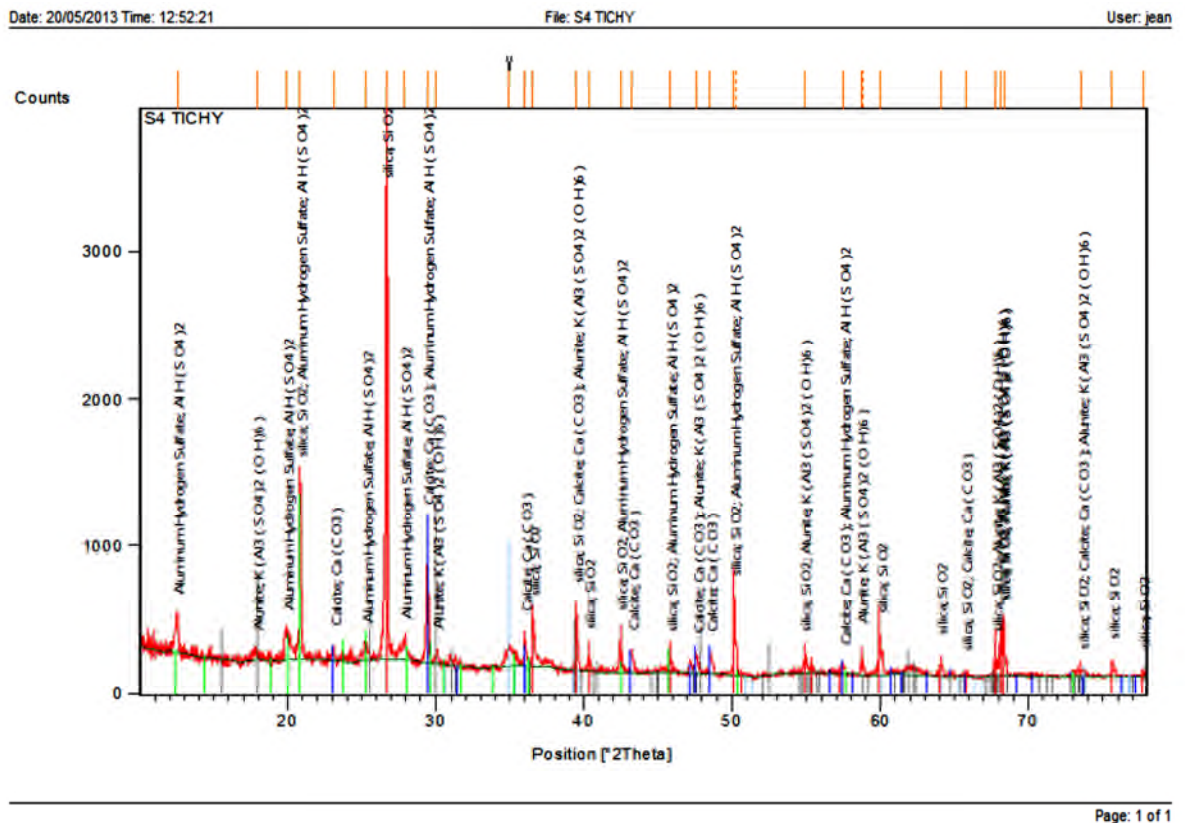
Nom du minéral	Formule chimique	Pourcentage	Type de la roche
Dolomite	(Mg <sub>0.03</sub> Ca <sub>0.97</sub> ) (CO <sub>3</sub> )	44	Sédimentaire
Quartz	Si O <sub>2</sub>	56	Magmatique

**Figure 15:** spectre DRX de l'échantillon du sol de la station 3

Le spectre de DRX de l'échantillon (03) (Fig.15), montre que le Quartz et la Calcite sont les deux minéraux essentiels constituant cet échantillon avec des pourcentages de 56% et 44% respectivement. L'élément majeur constituant cet échantillon est le Quartz qui représente les roches magmatique (Tab.10).

**Tableau 10:** différents propriétés des minéraux constituant l'échantillon 03

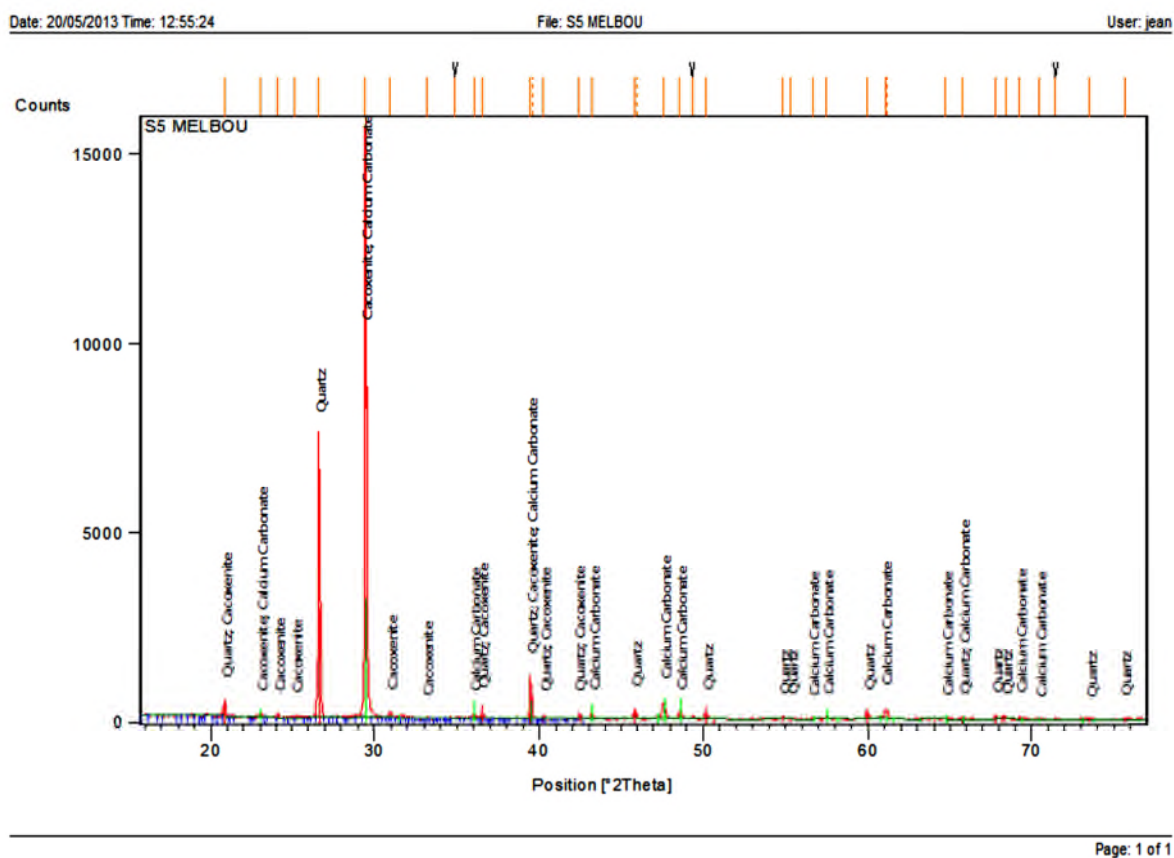
Nom du minéral	Formule chimique	Pourcentage	Type de la roche
Quartz	Si O <sub>2</sub>	56	Magmatique
Calcite	Ca CO <sub>3</sub>	44	Sédimentaire

**Figure 16:** spectre DRX de l'échantillon du sol de station 4

Le spectre de DRX de l'échantillon (04), (Fig.16), montre que les minéraux essentiels constituant cet échantillon sont le Quartz, la Calcite, l'Aluminium et l'Alurite avec des pourcentages de 23.25%, 16.27%, 39.53%, 20.93% respectivement. L'élément majeur constituant cet échantillon est l'Aluminium, Trias (Tab.11).

**Tableau 11:** différents propriétés des minéraux constituant l'échantillon 04

Nom du minéral	Formule chimique	Pourcentage	Type de la roche
Quartz	Si O <sub>2</sub>	23.25	Magmatique
Calcite	Ca CO <sub>3</sub>	16.27	Sédimentaire

**Figure 17:** spectre DRX de l'échantillon du sol de station 5++

Le spectre de DRX de l'échantillon (05), (Fig.17), montre que le Quartz et Calcite sont les deux minéraux essentiels constituant cet échantillon avec des pourcentages de 40% et 60% respectivement. L'élément majeur constituant cet échantillon est la Calcite qui représente les roches sédimentaires (Tab.12).

**Tableau 12:** différents propriétés des minéraux constituant l'échantillon 05

Nom du minéral	Formule chimique	Pourcentage	Type de la roche
Quartz	Si O <sub>2</sub>	40	Magmatique
Calcite	Ca CO <sub>3</sub>	60	Sédimentaire

### 3.4 Résultats d'analyses des métaux lourds (SAA)

**Tableau 13:** Résultats de dosage des métaux lourds dans le sol, l'eau et les mollusques par la SAA (Laboratoire Génie des Procédés -Mai 2013)

Béjaia 2013	Sol			Eau			Moule			
	Pb	Zn	Cd	Pb	Zn	Cd		Pb	Zn	Cd
S1	2.35	9.05	11.75	8.4	28.9	1.45	Patelle	0.4	3	0
							Mytilus	0.25	7.2	0.15
S2	3.25	9.45	0.3	6.9	2.6	0.35	Patelle	1	3.4	0
S3	1.4	57.9	0.4	0.263	2.8	0.9	Patelle	1	3.85	0.05
S4	1.5	3.15	0.3	13.15	14.35	11.45	Patelle	1.3	11	0.65
S5	1.95	2.6	0.25	8.85	3.7	1	Patelle	16.9	5.9	11.25
Moyenne	2.05	16.43	2.6	9.15	10.47	3.02	Patelle	3.475	5.725	2.01
Ecartype	0.65	20.93	4.57	2.5	10.21	4.22	Patelle	6.01	2.78	4.13

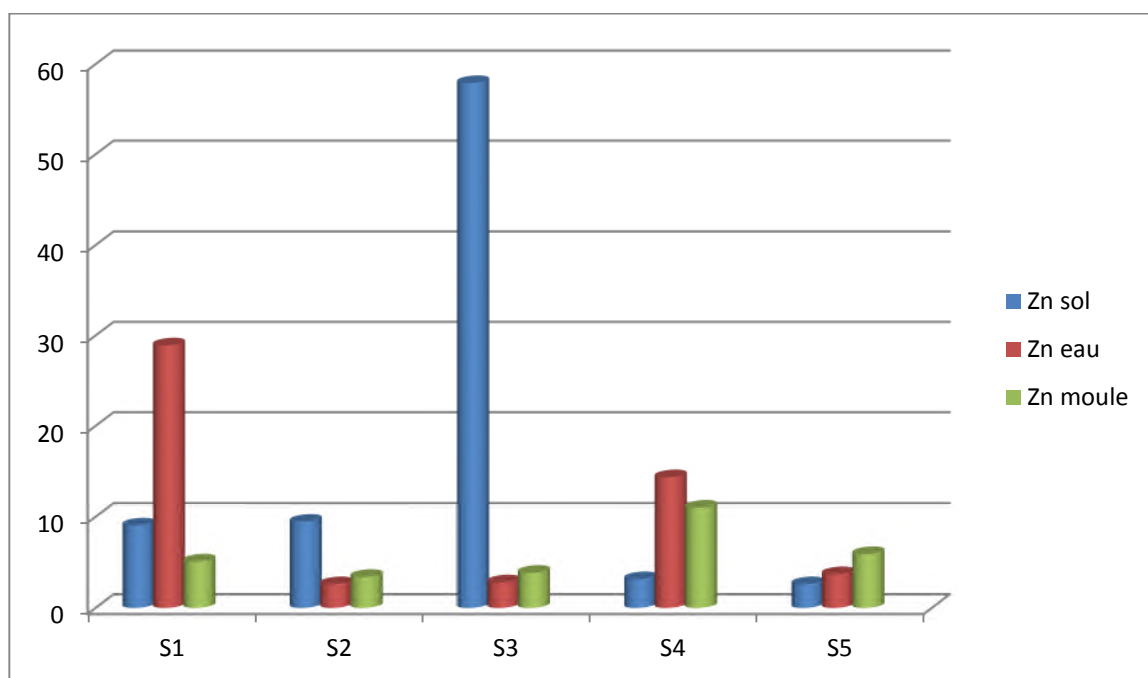
1

Les résultats dans le port de Béjaia montrent que les teneurs en Cd et en Zn sont plus élevés chez *Mytilus galloprovincialis* que chez la *Patella* sp. (Tab. 13). Cependant, les concentrations les plus élevés en Pb ont été observés chez *Patella* sp. (Plus élevé par rapport à la première espèce de 0.15).

Dans notre site d'étude (golfe de Béjaia), tous les polluants métalliques recherchés: zinc (Zn), plomb (Pb), cadmium (Cd), ont été retrouvés dans les échantillons étudiés (l'eau, sol et les moules) à des concentrations très hétérogènes (Tab.13 ; Fig.18).

Les résultats des concentrations des différents métaux lourds permettent de faire le constat suivant :

### Zinc



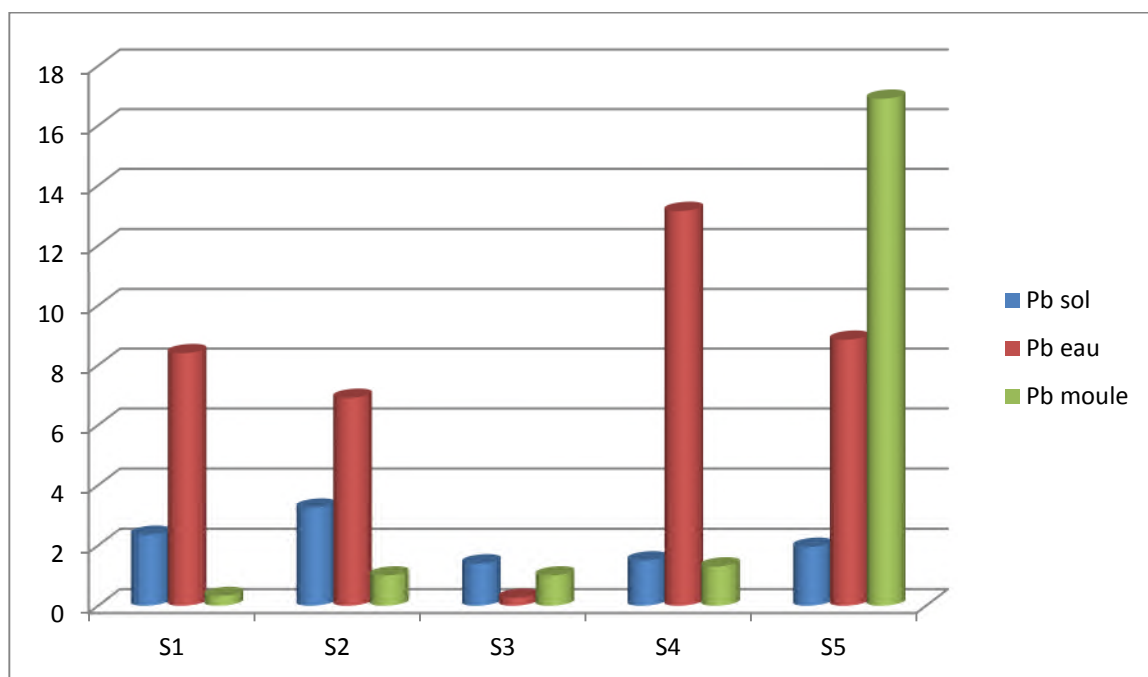
**Figure 18 :** Variation spatio-temporelle des teneurs de zinc au niveau des sédiments, de l'eau et des mollusques du golfe de Béjaia.

Dans l'eau, la teneur la plus élevée en zinc a été observé au niveau de la station 01 avec une concentration de 28.9 mg/l. cependant, la plus faible concentration de ce contaminant a été notée à la station 02 avec une valeur de 6.9 mg/l.

L'analyse spatiale du zinc au niveau des sédiments de golfe montre que ce sont les stations 4 et 5 qui abritent les concentrations les plus faibles, alors que les teneurs les plus élevées sont enregistrées au niveau de la station 3 (Fig. 18).

Dans les moules les concentrations du zinc les plus élevées ont été enregistrées au niveau de la S4 (11 mg /kg) et la S5 (5.9 mg /kg), en revanche, la plus faible concentration a été noté au niveau de la station 2 avec une valeur de 3.4 mg/kg.

### Plomb



**Figure 19 :** Variation spatio-temporelle des teneurs du plomb au niveau des sédiments, de l'eau et moules du golfe de Béjaia.

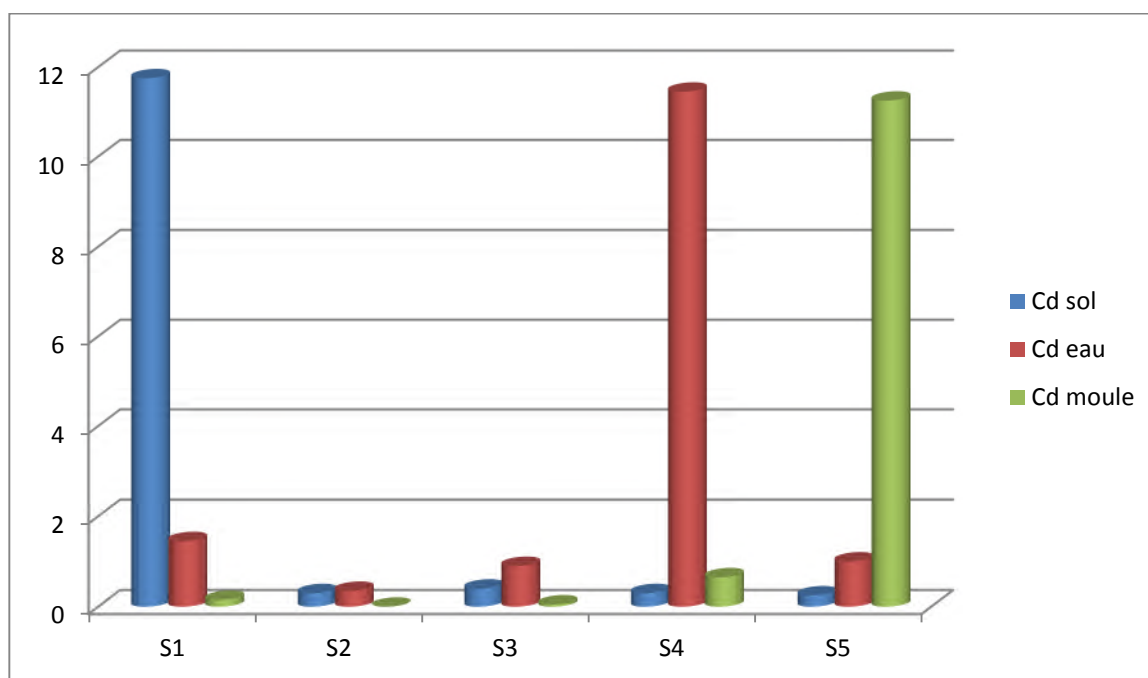
Au niveau de la station 4, nous avons observée la concentration la plus élevée en plomb (13.15 mg/l) dans l'eau avec une concentration moyenne égale à 2.3 mg/l. La S3 est la moins contaminé en plomb (0.263 mg/l) (Fig.19).

Les concentrations enregistrées pour le plomb dans le sol dénotent une moyenne de 2.05 mg/ kg (Fig. 19). Le site qui présente la plus forte concentration en Pb est celui de Sidi Ali l'Abhar 1 (3.25 mg/kg), suivi des sites du port de Béjaia (2.35 mg/kg). Par ailleurs, la concentration la plus faible est de 1.4 mg/kg à la station 3.

Concernant, le niveau de contamination des moules par le plomb, nous résultats montrent qu'elle est plus important dans la région de Melbou (Fig. 19), enregistrant une

concentration de 16.9 mg/kg. Les sites S2, S3, S4 sont moins contaminés, avec la même concentration de 1 mg/kg. Au port de Béjaïa, les concentrations enregistrent les valeurs les plus faibles, pour les deux espèces *Mytilus galloprovincialis* et la *Patella* sp respectivement 0.25 et 0.4 mg/kg.

### Cadmium



**Figure 19 :** Variation spatio-temporelle des teneurs du cadmium au niveau des sédiments, de l'eau et moules du golfe de Béjaïa.

La valeur moyenne de la contamination de l'eau par le Cd est de 3.02 mg/l. La concentration maximale est enregistrée à la station 4 avec une valeur de 11.45 mg/l et la minimale est notée (0.35 mg/l) à la station 2, avec une différence significative de 11.1 mg/l.

La concentration en cadmium dans le sol des stations de prélèvements est statistiquement différentes, 11.75 mg/kg pour la région de port et 0.25 mg/kg pour la

région de Melbou. Par ailleurs les concentrations des autres stations statistiquement sont pas différentes (tab.13).

La concentration moyenne enregistrée pour le cadmium, dans les moules est de 2.01 mg/kg. On 'a pas enregistrés des concentrations pour les deux échantillons de patelle de port et Sidi Ali l'Abhar 1. La valeur maximale est enregistrée au niveau de S5 est de 11.25 mg/l.



# Partie 4

## Discussion des résultats

## 4. Discussion des résultats

### 4.1 Discussion des paramètres physico-chimique

Pour la plupart des séries de prélèvements, la température des eaux varie sensiblement d'une station à une autre. Les valeurs de températures enregistrées dans les différentes stations sont comprises entre 18.7 et 22.6°C, elles ne dépassent la valeur limite préconisée pour l'eau de mer (30 °C). Les valeurs de température mesurées sont presque les mêmes enregistré par Cheggour et *al.*, 2011 au niveau de site Moulay Bou Selham dans le golfe de Maroc (23.8- 24), par contre les valeurs moyens trouvés par Casas (2005) au niveau de la cote française dans trois sites d'étude (Lazaret, Bages et Port-Cros) sont comprises entre 10,7 et 17,0°C donc inférieur à nos résultats.

Dans l'ensemble les valeurs de la température sont de niveau saisonnier, puisque tout nos prélèvements ont été effectués pendant la période hivernale.

Le pH exprime l'acidité ou l'alcalinité suivant qu'il se trouve dans la bande de 0 à 7 ou de 7 à 14, le 7 constitue la neutralité du milieu. Les valeurs de pH de l'eau mesurés dans les différentes stations de prélèvement sont comprises entre 7.7 et 8.12. Dans la station 04 le pH est neutre ceci peut être dû à un effet de dilution, puisque un temps assez pluvieux a précédé nos prélèvements par contre, des pH basiques ont été obtenus dans les stations (01, 02, 03 et 05). Ceci est justifié par la présence des ions hydroxydes OH<sup>-</sup>. Cette élévation est notamment attribuable aux agrégats qui peuvent se former entre les ions OH<sup>-</sup> et les ions métalliques de type Fer. En générale, Ces résultats sont conformes avec les valeurs du pH de l'eau de mer méditerranéen qui avoisinent 8,2-8,3.

La mesure de la conductivité permet d'apprécier la quantité de sels dissouts dans l'eau. Elle est fonction de la température de l'eau et plus importante quand celle-ci est élevée. Selon le travail de Bendada et Boulakradeche (2011) la conductivité donne les indications suivantes:  $1 \text{ S/m} = 10^4 \text{ } \mu\text{S/cm} = 10^3 \text{ mS/m}$

- Conductivité > 500  $\mu\text{S/cm}$  : minéralisation élevée
- 500  $\mu\text{S/cm}$  < conductivité < 200  $\mu\text{S/cm}$ : minéralisation moyenne
- conductivité < 200  $\mu\text{S/cm}$ : minéralisation faible.

On peut donc déduire que, les eaux de stations S1, S2, S4 et S5 (460.01, 490, 280.29, 470.4  $\mu\text{S/cm}$ ) sont moyennement minéralisées par contre la valeur enregistrée au niveau de

la S3 (530.2  $\mu\text{s}/\text{cm}$ ) montre que l'eau de cette station est très minéralisée. Notons aussi que nos mesures sont prises à une température ambiante (19.62°C) ; ce qui ne nous permet pas de les comparer à la norme (1500  $\mu\text{s}/\text{cm}$  à 20°C). Ces résultats préliminaires, peuvent dès lors introduire la présence des polluants minéraux car cette élévation de la conductivité n'est pas associée à une acidité importante puisque le pH de l'eau est basique. La conductivité suit des variations saisonnières, mais aussi des variations à plus grande échelle de temps. Leurs valeurs dépendent du bilan hydrique entre les apports d'eau douce et l'évaporation d'eau saumâtre et d'eau marine ainsi que la pluviosité.

La salinité correspond à la teneur en sels dissous de l'eau de mer. La salinité des échantillons d'eau prélevés au niveau de notre site d'étude oscille entre (38.8‰ et 40‰). Les valeurs de la salinité notée au niveau des stations 02, 03, 04 sont (38.8‰, 39.5‰, 36.7‰) respectivement, ces valeurs sont inférieures à la salinité des eaux de la Méditerranée, qui avoisine 39‰. Par contre les valeurs enregistrées au niveau de la station 01 et 02 sont supérieures à la norme, cela est probablement due à la réalisation des prises de vagues au niveau de ces stations qui provoquent la stagnation de l'eau en diminuant les échanges entre la zone côtière et le milieu de la mer cela introduit à précipitation des sels.

#### **4.2 Discussion des résultats de DRX**

Vue la composition minéralogique et la nature pétrographique on constate l'absence totale des métaux lourds dans les Cinq stations ce qui explique que l'origine des métaux détectés par la SAA est due probablement à des origines anthropiques.

#### **4.3 Discussion des résultats de dosage des métaux lourds**

L'ensemble des résultats obtenus par la SAA sur les diverses matrices liquides et solides (eau, moule et sols) a montré une corrélation des teneurs métalliques détectées dans les matrices analysées par rapport aux études déjà faites dans certaines régions de la Méditerranée.

Le niveau de contamination métallique de moule a une moyenne de 3.475 mg/kg pour le plomb reste comparable à celui enregistré dans d'autres régions du monde, notamment les côtes françaises, Manche, Atlantique et Méditerranée, dont la valeur moyenne enregistrée en 1993 est de 3,06 mg/kg (R.N.O). Les teneurs en cadmium enregistrées dans les moules provenant des côtes françaises méditerranéennes (Marseille, Toulon, golfe de Fos, Cannes à Menton, Corse est, Corse ouest, Roussillon et Languedoc) et par le Réseau

National d'Observation (RNO) en 1995 varient de 0,30 à 2,28 mg/kg sont comparable avec nos résultats (moyenne de 2.01mg/kg). Pour le zinc nous avons trouvé une valeur moyenne de 5.725 mg/kg. Ce résultat est inférieur à ceux obtenus par Lemaire J. (1989) (64 mg/kg) et par Arniard et *al.* (1986). (39,8 à 104 mg/kg).

Vu que la taille est un facteur qui influence la concentration des métaux lourds chez les mollusques, ceci explique le niveau d'accumulation de Zn, Cd et Pb le plus élevé enregistré dans la région de Melbou dans laquelle la présence de moules de petites taille prélevées est plus importante que dans les autres stations.

La valeur moyenne trouvée pour le plomb dans l'eau ( $9.15 \pm 2.5$ ) est supérieure aux valeurs certifiées ( $1.12 \pm 0.35$ ) et également à d'autres valeurs obtenues à Casablanca ( $1.19 \pm 0.15$ ) (Bouthir et *al.*, 2004). La moyenne de la contamination trouvée pour le zinc et de ( $10.47 \pm 10.21$ ) est supérieure à la norme qui est de 8.6 mg/l. Pour le cadmium, on a noté une valeur moyenne de ( $3.02 \pm 4.22$ ) qui se révèle aussi supérieure à la norme admise qui est de 56-85 ng/l et la valeur enregistrée par Bouthir et *al.* (2004) à Casablanca qui est de ( $0.82 \pm 0.16$ ).

Les fortes teneurs en polluants métalliques décelées dans nos échantillons enregistrés au niveau du port de pêche s'expliquent principalement par la charge polluante charriée par les principaux rejets anthropogéniques côtiers de l'agglomération de Béjaïa correspondant aux émissaires des eaux usées sans aucun traitement préalable. De plus, cette position du port reste aussi sous l'influence directe du trafic maritime qui pourrait être à l'origine de ce type de pollution. Ce constat conduit à incriminer les peintures anti-salissures (peintures antifouling) qui couvrent les coques des embarcations, et qui par le phénomène de la lixiviation des couches de ces peintures entraînerait la libération de différents métaux toxiques dans l'eau.

Les résultats moyens obtenus dans le sol pour les trois métaux étudiés Pb ( $2.05 \pm 0.65$ ), Zn ( $16.43 \pm 20.93$ ), Cd ( $2.6 \pm 4.57$ ) révèlent des concentrations très élevées par rapport aux normes Pb ( $64,24 \pm 41,71 \mu\text{g/g}$ ), Cd ( $0,91 \pm 0,87 \mu\text{g/g}$ ), Zn ( $102,00 \pm 6,85 \mu\text{g/g}$ ) et par rapport aux études d'EL MORHIT (2009) : Pb ( $103,50 - 8,87 \mu\text{g/g}$ ), Cd ( $2,30 - 0,09 \mu\text{g/g}$ ), Zn ( $121,40 - 98,69 \mu\text{g/g}$ ).

La contamination du golf par ces éléments est attribuée essentiellement aux rejets liquides urbains et industriels, ainsi qu'à la pollution générée par les décharges publiques. La caractérisation des rejets a montré qu'ils ont une importante charge polluante, notamment en Zn.

Conclusion

### **Conclusion**

Notre étude porte sur la présence et la distribution de trois métaux lourds (Pb, Cd et Zn) analysés par la méthode de spectrométrie d'absorption atomique au niveau de trois matrices écologiques : eau, sol et organismes aquatiques (*Mytilus galloprovincialis* et *Patella* sp.).

Cette étude a permis d'évaluer dans l'eau de mer certains paramètres physico-chimiques (pH, température, conductivité, salinité) qui peuvent être les indicateurs d'une pollution des zones côtières. Sur chacun des cinq sites étudiés, les valeurs mesurées de ces paramètres manifestent des fluctuations très fortes dans le temps. Celles-ci mériteraient plus d'investigations pour être expliqués et pour comprendre leur influence sur la concentration des métaux lourds étudiés.

Il ressort également de cette étude, une contamination du golf par les métaux lourds analysés, dont les concentrations dépassent les seuils recommandés dans les différentes matrices.

Concernant, les concentrations du cadmium dans l'eau au niveau du port de pêche et du zinc dans le sol au niveau de la ville de Tichy sont très élevées. Ces stations méritent une surveillance particulière des services de l'environnement, la station 5 la plus contaminée en Pb, donc interdire tout prélèvement d'eau ou de poissons ou mollusques destinés à la consommation.

Vue les concentrations élevées des trois métaux étudiée (plomb, zinc, cadmium), probablement les sources de pollution peuvent être d'origine des eaux usées des agglomérations, des eaux pluviales issus de milieu urbain, des unités industriels localisés dans la zone industriel de la ville de Bejaia, de l'activité portuaire.

Dans le cadre d'un contrôle sur le long terme du risque de pollution, il conviendra de poursuivre les investigations sur le degré de contamination du golfe de Bejaia avec :

- Installation d'un réseau de surveillance de la qualité du milieu marin côtier ;
- L'installation d'un réseau de contrôle et d'analyses de l'évolution des polluants ;

## Conclusion

---

- L'installation des stations de traitement des eaux usées et industriels ;
- Traitement des eaux pluviales issues du milieu urbain et du réseau routier.

Les perspectives qui se dégagent du présent travail sont :

- Poursuivre ce type d'étude au niveau de nos côtes ;
- Réalisation des dosages d'autres métaux toxiques et sur d'autres organismes aquatiques (poissons).



# Références bibliographique

# Liste bibliographique

## A

Aarab N., 2004. Les biomarqueurs chez les poissons et les bivalves : de l'exposition à l'effet et de laboratoire au terrain. Thèse de doctorat. Université Bordeaux1. 276 P.

Aminot A. et Chausse-Pied M., 1983. Manuel des analyses chimiques en milieu marin. *Edition : CNEXO, Brest, France, 395 P.*

Aminot A., et Kérouel R., 2004. Hydrologie des écosystèmes marins : paramètres et analyses. *Edition : Ifremer, France, 336 P.*

Anonyme, 2005. Royaume Du Maroc Ministère de l'Aménagement du Territoire, de l'Eau et de l'Environnement. Rapport relatif au Plomb et Cadmium. Direction de la Surveillance et de la Prévention des Risques 7130.

Anonyme, 2009. Carex Canada. Agents cancérigènes: Le Cadmium et ses composés. School of Environmental Health University of British Columbia 3rd Floor — Library Processing Center 2206 East Mall Vancouver, BC, V6T 1Z3 Canada. 4 P.

Asante K. A., Agusa T., Subramanian A., Ansa-Asare O. D., Biney C. A. et Tanabe S. 2007. Contamination status of arsenic and other trace elements in drinking water and residents from Tarkwa, a historic mining township in Ghana. *Chemosphere*, 66: 1513- 1522.

## B

Benbrahim S., A. Chafik, R. Chfiri, F. Zohra Bouthir, M. Siefeddine, A. Makaoui, 2006. Etude des facteurs influençant la répartition géographique et temporelle de la contamination des côtes atlantiques marocaines par les métaux lourds : cas du mercure, du plomb et du cadmium. *Mar. Life*, vol 16 (1-2) : 37-47.

Bendada Kh. et M. Boulakradeche, 2011. Des Conditions de dosage par spectroscopie d'absorption atomique (SAAF et SAAET) : Application à la détermination de la pollution et de la bioaccumulation des métaux lourds. Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene (U.S.T.H.B) Faculté De Chimie.P.73.

Berthois L., 1975. Etude sédimentologique des roches meubles (techniques et méthodes) ;doin éditeurs 8 , place de l'Odéon ; 75006-Paris VIe .

Biney Ch., A.T. Amazu, Calamari D., N. Kaba, I.L. Mbome, Naeve H., O. Chumba, Osibanjo O., Radegonde V., Massad A.H.S., 1991. Etude des métaux lourds présents dans l'environnement aquatique africain. Rapport de la troisième session du groupe de travail sur la pollution et les pêches Accra, Ghana, 25-29.

Boudou A., 2004. Mécanismes de bioaccumulation des métaux-traces chez les organismes aquatiques. Université Bordeaux 1 – Place Dr Peyneau – 33120 Arcachon. Les Journées contamination décontamination des mollusques bivalves. Ifremer – Nantes 26-27 mai 2004.

Bouland C., 2002. Intoxication aux métaux lourds. Fiche de données de l'IBGE : "Interface Santé et Environnement".7 P.

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

Bouthir F.Z., A. Chafik, S. Benbrahim, S. Souabi, H. El Merdhy, A. Messoudi, M. Sifeddine, 2004. Qualité physico-chimique des eaux côtières du littoral de la Wilaya du grand Casablanca (océan Atlantique marocain) utilisant la moule *Mytilus galloprovincialis* comme indicateur de la contamination métallique. *Mar. Life*, 14 (1-2) : 59-70.

## C

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

Cecchi M., 2008. Devenir du Plomb dans le système sol-plante cas d'un sol contaminé par une usine de recyclage du Plomb et de deux plantes potagères (fève et tomate). *Thèse* de Docteur de L'institut National Polytechnique de Toulouse École Doctorale. 226 P.

Cheggour M., A. Chafik, W.J. Langston, Burt G.R, S. Benbrahim, Texier H., 2011. Metals in sediments and the edible cockle *Cerastoderma edule* from two Moroccan Atlantic lagoons: Moulay Bou Selham and Sidi Moussa. Elsevier Science Ltd. *Environmental Pollution* 115 (2001) 149–160. 12 P.

Chiffolleau J.F., Gonzalez J.L., Miramand P., Thouvenin B., 1999. Le cadmium: comportement d'un contaminant métallique en estuaire. Programme scientifique Seine- Aval 10 : 31 P.

Cinquandre C. et al. 2005. Intoxication par le Cadmium, journées de validation, 10, 11 et 12 janvier 2005, Nancy. 39 P.

Cossa D. et Lassus P., 1989. Le cadmium en milieu marin bio-géochimie et éco-toxicologie. Rapports scientifiques et techniques de l'*IFREMER* n°16.

Cossa D., Elbaz-Poulichet F., Gnassia-Barelli M., Roméo M., 1993. Le plomb en milieu marin. biogéochimie et écotoxicologie, *Edition Ifremer, Plouzané, France*. 77 P.

Clerc E. 2008 Caractérisation sédimentologique et géochimique des sédiments du Rhône. Mémoire de master recherche Sciences de l'Environnement Industriel & Urbain (SEIU). Laboratoire des Sciences de l'Environnement (LSE) de l'ENTPE.

## D

Damy P. C. 2011. Synthèse des connaissances sur l'origine et la disponibilité du cadmium dans les eaux continentales. Rapport de l'institut des sciences et industrie du vivant et de l'environnement ENGREF. *Centre de Montpellier*. 39 P.

Dange C., 2002. Étude du comportement des éléments traces en milieu estuarien : approche expérimentale et modélisation application à l'étude de la spéciation de Cd, Co et Cs dans les estuaires majeurs français (Seine, Loire, Gironde, Rhône). *Thèse*. Université de Reims Champagne- Ardenne, *l'IFREMER et l'IPSN*. 644 P.

Dutoit T. 2007. Revue internationale d'écologie méditerranéenne .*ecologia mediterranea*. Vol. 33.

## G

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

Ghali S., 2008. Étude de La carbonisation d'un précurseur végétal, Les noyaux d'olives. Utilisation Dans Le Traitement Des Eaux. Pollution chimique et environnement. *Mémoire de Magister Université du 20 août 1955 – Skikda*. 130 P.

Grimes S., Boutiba Z., Bakalem A., Bouderbala M., Boudjllal B., Boumaza S., Boutiba M., Guedioura A., Hafferssas A., Hemida F., Kaidi, N., Khelifi H., Kerzabi F., Merzoug A., Nouara A., Sellali B., Sellali M.H., Samroud R., Seridi H., Taleb M.Z., et Touahria T., 2004. Biodiversité Marine et littorale Algérienne. Editions Diwan, Alger, 400 P.

Güven K., Özbay C., Ünlü E., et Satar, A. 1999. Acute lethal toxicity and accumulation of copper in *Gammarus pulex* (L.) (Amphipoda). *Turkish Journal of Biology*, 23, 510-521.

## H

Hammi H. 2010. La pollution des eaux par les métaux lourds. Les IIIème Olympiades Tunisiennes de Chimie 2010. 31 P.

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

## J

Jefferies D. J. ET Freestone P. 1984. Chemical analysis of some coarse fish from a Suffolk River carried out as part of the preparation for the first release of captive-bred otters. *J. Otter Trust*, 1(8), 17-22.

Joubert A. 2006. Étude des processus biogéochimiques prépondérants responsables de la mobilité du Pb, Cd, Zn, As et Hg du sol vers l'hydrosphère. Rapport de fin de première année de thèse BRGM/RP-54483-FR. 156 P.

Jumarie C., Fortin C., Houde M., Campbell P.G.C., Denizeau F., 2001. Cadmium uptake by Caco-2 cells: effects of complexation by chloride, glutathione and phytochelatins. *Toxicol Appl Pharmacol*, 170: 29-38.

## K

Kadem D., 2005. Evaluation et comportement des métaux lourds (Cd – Cr – Cu – Ni – Pb – Zn Et Mn) dans les sols a vocation agricole et a végétation naturelle soumis à une pollution atmosphérique. (El-Hadjar – Annaba – Est Algérien). Influence de la végétation sur la

dynamique de ces métaux. *Thèse de docteur d'état en écologie Université M'entourai de Constantine*. 76 P.

Khan S., Cao Q., Zheng Y. M., Huang Y. Z. et Zhu Y. G. 2008. Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China. *Environmental Pollution*, 152: 686-692.

## L

Lane, T. W. et F. M. M. Morel. 2000. A biological function for cadmium in marine diatoms. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 97(9): 4627-4631.

Lenntech BV., 2012. (Page consulté le 21 /04/2013) Zinc – Zn Propriétés chimiques - Effets du zinc sur la santé – Impact du zinc sur l'environnement. Rotterdamseweg 402 M 2629 HH Delft Pays Bas France - Belgique - Suisse – Canada. [*En ligne*] [info@lenntech.com](mailto:info@lenntech.com).

Li M. S., Luo Y. P. et Su Z. Y. 2007. Heavy metal concentrations in soils and plant accumulation in a restored manganese mineland in Guangxi, South China. *Environnement Pollution*, 147 : 168-175.

## M

Marcato C.E., 2007. Origine, devenir et impact du cuivre et du zinc des lisiers porcins rôle de la digestion anaérobie. Thèse de doctorat spécialité fonctionnement des écosystèmes et agrosystèmes. Institut national polytechnique de Toulouse.

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

## N

Nakib L., 2010. Mise au point d'une technique d'extraction des éléments traces métalliques dans les produits de la mer et leurs dosages par spectrophotométrie d'absorption atomique. Surveillance de la chaîne alimentaire de la filière viande. Université Mentouri de Constantine.

NAS/NRC., 1989. Recommended dietary allowances, National Academy of Science/National Research Council, Washington.

Neathery M., et Miller WJ., 1975. Metabolism and toxicity of cadmium, mercury and lead in animals. *Journal of Dairy Science*, 58, 1767-1781.

Nriagu, J.O. 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, 338:47-49.

## P

Phillips, D.J.H., 1977. The use of biological indicator organisms to monitor trace metal pollution in marine and estuarine environments. *Environnemental Pollution*, 13, 281-317.

Price N.M., Morel F.M.M., 1990. Cadmium and cobalt substitution for zinc in marine diatom. *Nature*, 344, 658-661. 118 P.

## R

Ramade F., 2000. Dictionnaire encyclopédique des pollutions. Edition: Ediscience International, France, 690 p.p428

RNO., (1974-2004). Surveillance du milieu marin. Bulletins annuels édités par l'Ifremer et le Ministère de l'Aménagement du Territoire de l'Environnement.

Rodier J., 1997. *L'analyse de l'eau (eaux naturelles, eaux résiduaires et eaux de mer)* 8<sup>ème</sup> Edition Dunod, Paris.

Roger K. et G. Pergent. 2007. Gestion des écosystèmes littoraux méditerranéens, GdR Rapport final IFREMER, Groupement de Recherche (GDR).

Roussel A. M., I. Hininger-Favier. 2009. Éléments-trace essentiels en nutrition Humaine : chrome, sélénium, zinc et fer. Emc n°10-359-b-10.

Ruiz-Pino D. P., C. E. Lambert, C. Jeandel et P. Buat-Menard. 1990. Modeling the biogenic transport of atmospheric particles in the Mediterranean Sea. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology* 89(1-2): 47-64.

Ruiz-Pino D. P., E. Nicolas J. P. Bethoux et C. E. Lambert. 1991. "Zinc budget in the Mediterranean Sea: A hypothesis for non-steady-state behavior." *Mar. Chem.* 33(1-2): 145-169.

## S

Salomons V., Förstner, U., 1984. *Metals in the Hydrocycle*. Springer-Verlag, Heidelberg.

Sammut M. 2007. Spéciation du cadmium, du plomb et du zinc dans les poussières d'émission atmosphérique d'origine sidérurgique. *Thèse de doctorat*. Université Paul Cézanne. 333 P.

Shallari S., Schwartz C., Hasko A. et Morel J.L. 1998. Heavy metals in soils and plants of serpentine and industrial sites of Albania. *The Science of the Total Environment*, 209: 133-142.

Santé Canada. 2007. (page consultée en avril 2013) Feuillet d'information «Votre santé et vous» Le plomb et la santé. [*En ligne*]. [http:// www.sc-hc.gc.ca](http://www.sc-hc.gc.ca).

## T

Taleb M. Z., Z. Boutiba. 2007. La Moule *Mytilus Galloprovincialis* : Bioindicatrice de pollution marine – cas du port d'Oran. *Sciences et Technologie C – N°25*, juin (2007), PP.59-64.

## U

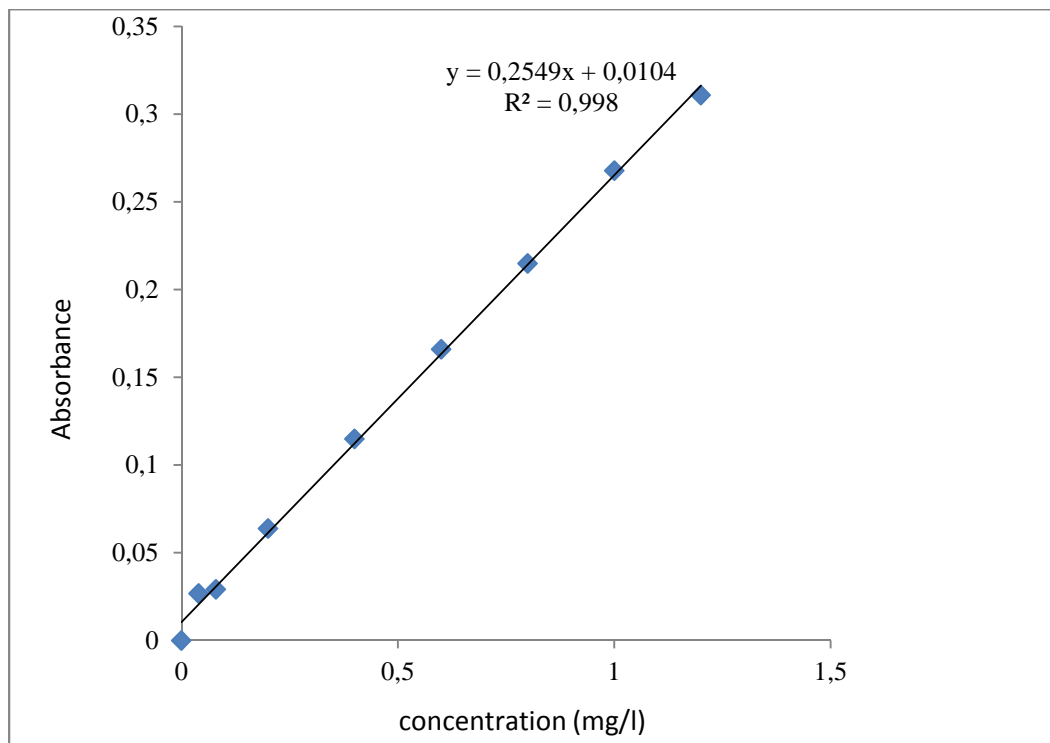
U.S.Environmental Protection Agency Washington D.C. 2005. Toxicological review of zinc and compounds. In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS). 7440-66-6. EPA/ 635/R-05/002. 83 P.



# Annexes

## Annexe 1 : la courbe d'étalonnage de zinc

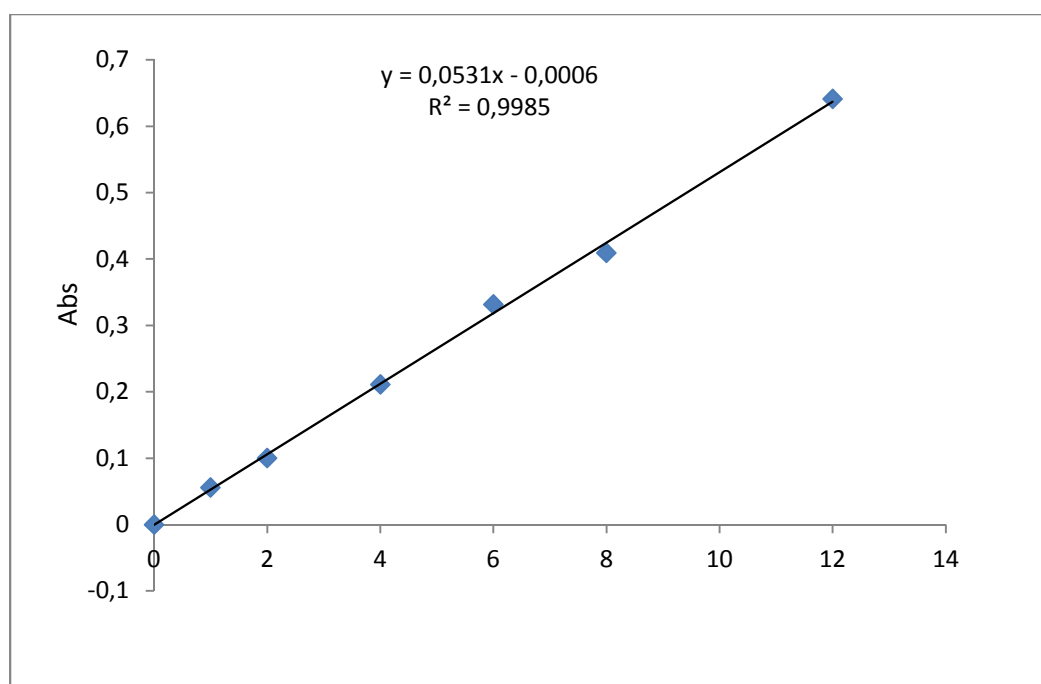
Etalons	concentration (mg/l)	Abs
1	0	0
2	0,04	0,0267
3	0,08	0,0292
4	0,2	0,0639
5	0,4	0,115
6	0,6	0,1661
7	0,8	0,2149
8	1	0,2678
9	1,2	0,311



Les résultats des absorbances et La courbe t'étalonnage de Zn<sup>2+</sup>

## Annexe 2 : la courbe d'étalonnage de plomb

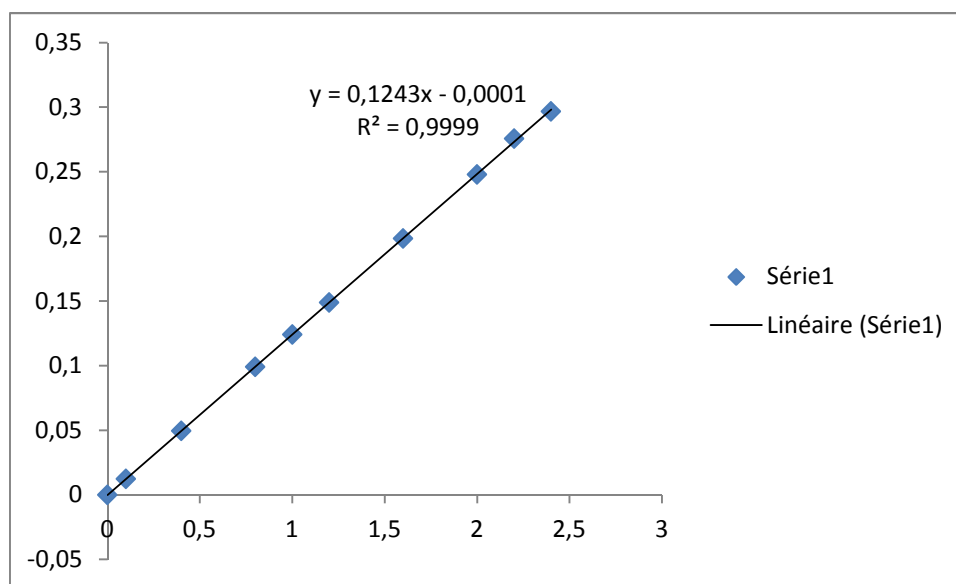
Etalons	Concentrations (mg/l)	Abs
1	0	0
2	1	0.0556
3	2	0.0999
4	4	0.211
5	6	0.3317
6	8	0.4093
7	12	0.6409



Les résultats des absorbances et La courbe t'étalonnage de  $Pb^{2+}$

## Annexe 3 : la courbe d'étalonnage de cadmium

Etalons	Concentrations (mg/l)	Abs
1	0	0
2	0.1	0.0124
3	0.4	0.0496
4	0.8	0.0992
5	1	0.124
6	1.2	0.1488
7	1.6	0.1984
8	2	0.248
9	2.2	0.2758
10	2.4	0.2968



Les résultats des absorbances et La courbe t'étalonnage de Cd<sup>2+</sup>



**Figure 1:** image de la station de prélèvement du port



**Figure 2:** image de la station de prélèvement de Tichy



**Figure 3** : de la station de prélèvement de Melbou

## Résumé

L'analyse de métaux traces (Zn, Cd, Pb,) sur des échantillons de moules *Mytilus galloprovincialis* et *Patella sp*, sol et eau prélevées durant les mois de mars et avril 2013 au niveau du golfe de Béjaia (zone polluée) ont montré une évaluation quantitative par la méthode spectrométrie d'absorption atomique, du degré de contamination, ainsi que l'évaluation de la qualité physico-chimique des eaux marines pour déterminer l'impact potentiel de la pollution métallique au golfe de Bejaia.

Ceci montre le danger que peut présenter cette zone du littoral algérien en matière de pollution marine et le risque possible sur la santé humaine suite à la consommation des moules contaminées par les métaux lourds vu les teneurs décelées et comparées aux doses maximales admissibles.

Mots clés: métaux lourds, Moule (*Mytilus galloprovincialis*, *Patella sp*), sol, eau, contamination, golfe de Béjaia, concentration.

## Abstract

The analysis of metals traces (Zn, Cd, Pb,) on samples of mussels *Mytilus galloprovincialis* and *Patella sp*, ground and water taken during April 2013 and March on the level of the gulf of Béjaia (zone polluted) showed a quantitative evaluation by the method atomic absorption spectrometry, of the degree of contamination, as well as the evaluation of the physicochemical quality of marine water to determine the potential impact of metal pollution to the gulf of Bejaia.

This shows the danger which this zone of the Algerian littoral as regards marine pollution and the possible risk can present on the human health following the consumption of the mussels contaminated by heavy metals considering the contents detected and compared with the permissible maximum amounts.

Keywords: heavy metals, Mould (*Mytilus galloprovincialis*, *Patella sp*), ground, water, contamination, gulf of Béjaia, concentration.