

TABLE DES MATIERES

DEDICACES	I
REMERCIEMENTS	II
LISTE DES ABREVIATIONS ET DES SIGLES	VII
LISTE DES FIGURES	VIII
LISTE DES TABLEAUX	IX
INTRODUCTION.....	1
PARTIE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE	3
I.1. Généralités sur l'huître perlière rayée : <i>Pinctada imbricata radiata</i>	4
I.1.1. Choix de l'espèce : Principe de bioindicateur.....	4
I.1.2. Mode de vie et caractéristiques.....	5
I.1.3. Taxonomie	5
I.1.4. Anatomie.....	6
I.1.5. Mode de reproduction et cycle de vie	8
I.1.6. Historique et formation des perles	8
I.1.7. Contamination des huîtres.....	9
I.2. Généralités sur les métaux lourds étudiés	10
I.2.1. Le Fer	10
I.2.1.1. Propriétés physiques	11
I.2.1.2. Propriétés chimiques.....	11
I.2.1.3. Propriétés biologiques.....	11
I.2.1.4. Toxicité	12
I.2.1.5. Comportement géochimique	12
I.2.1.6. Utilisation industrielle.....	13
I.2.2. Zinc	13
I.2.2.1. Propriétés physiques	14
I.2.2.2. Propriétés chimiques.....	14
I.2.2.3 Propriétés biologiques.....	15
I.2.2.4. Toxicité	15
I.2.2.5. Comportement géochimique	15
I.2.2.6. Utilisation industrielle.....	15
I.2.3. Chrome.....	16
I.2.3.1. Propriétés physiques	16
I.2.3.2. Propriétés chimiques.....	17

I.2.3.3. Propriétés biologiques.....	17
I.2.3.4. Toxicité	17
I.2.3.5. Comportement géochimique	18
I.2.3.6. Utilisation industrielle.....	18
I.2.4. Cuivre.....	18
I.2.4.1. Propriétés physiques	19
I.2.4.2. Propriétés chimiques	19
I.2.4.3. Propriétés biologiques.....	20
I.2.4.4. Toxicité	21
I.2.4.5. Comportement géochimique	21
I.2.4.6. Utilisation industrielle.....	21
I.3. Méthodes d'analyse	22
I.3.1. Spectroscopie d'absorption atomique	22
I.3.1.1. Principe	22
I.3.1.2. Intérêts.....	23
I.3.1.3 Inconvénients	23
I.3.2. Spectroscopie d'absorption UV/Visible	24
I.3.2.1. Principe	24
I.3.2.2. Intérêts.....	25
I.3.2.3. Inconvénients	25
I.3.3. Gravimétrie	26
I.3.3.1. Principe	26
I.3.3.2. Intérêts.....	26
I.3.3.3 Inconvénients	26
I.3.4. Chromatographie ionique.....	27
I.3.4.1. Principe	27
I.3.4.2. Intérêts.....	27
I.3.4.3. Inconvénients	27
I.3.5. Spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP).....	28
I.3.5.1. Principe	28
I.3.5.2. Intérêts.....	28
I.3.6. Photométrie	29
I.3.6.1. Principe	29
I.3.6.2. Intérêts.....	30
I.3.6.3. Inconvénients	30

PARTIE II : PARTIE EXPERIMENTALE	31
II.1. Présentation de la zone d'étude : Soumbédioune	32
II.2. Echantillonnage	33
II.3. Préparation des échantillons	33
II.4. Traitements des échantillons.....	36
II .5. Matériels et méthodes	36
II.5.1. Matériel.....	36
II.5. 2. Méthode : Analyse par photométrie	36
PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSION.....	40
III.1. Analyse des métaux : Fer, Chrome, Cuivre, Zinc	41
III.2. Détermination des métaux dans les huîtres de la première campagne.....	45
III.2.1. Etude de la variation des teneurs en métaux dans les huîtres.....	45
III.2.2. Etude de la distribution des métaux dans chaque huître	46
III.2.3. Corrélation des teneurs en chrome et en cuivre	47
III.3. Détermination des métaux dans les huîtres de la deuxième campagne.....	48
III.3.1. Etude de la variation des teneurs en métaux dans les huîtres.....	48
III.3.2. Etude de la distribution des métaux dans chaque huître	49
III.3.3. Corrélation des teneurs en chrome et en cuivre	50
III.4. Etude comparative de la teneur des métaux entre les deux campagnes	50
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	53
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	56

LISTE DES ABREVIATIONS ET DES SIGLES

DCP : Direct Current Plasma

ICP : Induction Coupled Plasma

OMS: Organisation Mondiale de la Santé

ppb : partie par billion

ppm : partie par million

UV : Ultra-Violet

µg/g : Microgramme Par Gramme

LISTE DES FIGURES

Figure 1: <i>Pinctada imbricata radiata</i> (Leach, 1814) [11].	5
Figure 2: Présentation de l'huître (disséquée)	7
Figure 3: Anatomie de l'huître [14]	7
Figure 4: Site de prélèvement des échantillons d'huîtres perlières rayées (Soumbédioune) ...	32
Figure 5 : canal IV d'évacuation des eaux usées.	32
Figure 6 : Photomètre PF-11 avec les standards	38
Figure 7 : Evolution de la teneur des métaux en poids sec dans les huîtres.	45
Figure 8 : Distribution des métaux en poids sec dans chaque huître.	46
Figure 9 : Corrélation des teneurs en chrome et cuivre dans les huîtres.	47
Figure 10 : Evolution de la Teneur des métaux en poids sec dans les huîtres.	48
Figure 11 : Distribution des métaux dans chaque huître.	49
Figure 12: Corrélation entre les métaux étudiés dans les huîtres.	50
Figure 13 : Teneurs moyennes en métaux des huîtres (<i>Pinctada imbricata radiata</i>).	51

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I : Paramètres biométriques de la première campagne de l'espèce <i>Pinctada imbricata radiata</i>	34
Tableau II: Paramètres biométriques de la deuxième campagne de l'espèce <i>Pinctada imbricata radiata</i>	35
Tableau III : Limites de quantification des métaux lourds étudiés	39
Tableau IV : Teneurs en métaux lourds étudiés dans les huîtres de la première campagne (janvier 2020).	42
Tableau V : Teneurs en métaux lourds étudiés dans les huîtres de la deuxième campagne (Février 2020).	43

Résumé

Dans ce travail, le profil de contamination des huîtres perlières rayées, *Pinctada imbricata radiata* (Leach, 1814), récoltées à la plage de Soumbédioune, a été étudié. L'échantillonnage s'est déroulé en deux campagnes, aux mois de janvier et février 2020. Les éléments métalliques (fer II, chrome VI, cuivre II et zinc II) ont été analysés par la méthode colorimétrie.

Les résultats montrent que le fer présente les teneurs moyennes les plus élevées, avec 367,5 µg/g en poids sec, largement supérieures à la valeur de référence (60 µg/g), pouvant entraîner ainsi une toxicité. Les teneurs en cuivre sont, respectivement, de 200 et 360 µg/L en poids sec pour la première et deuxième campagne d'échantillonnage. En milieu marin, une concentration supérieure à 10 µg/L de cuivre peut affecter la croissance des phytoplanctons.

Le chrome présente les plus faibles teneurs. Elles sont de 86 et de 93 µg/L en valeur moyenne pour la première et deuxième campagne d'échantillonnage et sont largement supérieures à la concentration normale dans l'eau de mer (0,2 µg/L). Les concentrations en zinc, 0,53 et de 0,2 ppm, respectivement pour la première et deuxième campagne sont analysées alors qu'une teneur supérieure à 0,5 ppm est toxique.

Toutefois, dans certains individus, les teneurs des métaux étudiés sont inférieures aux limites de quantifications (LQ) qui sont respectivement de 0,04, 0,02, 0,2 et 0,1 ppm pour le fer, le chrome, le cuivre et le zinc. Il faut noter l'absence de normes réglementant la présence des métaux étudiés dans les huîtres. Les teneurs en poids sec dans les huîtres obtenues lors de ces deux campagnes, sont largement supérieures aux valeurs de références. L'hypothèse émise est que les eaux usées que reçoit cette plage quotidiennement peuvent influencer ces teneurs. Ainsi, la consommation de ces huîtres peut présenter un danger potentiel pour la santé humaine.

Mots clés: huîtres perlières, pollution, fer II, chrome VI, cuivre II, zinc II, Détection spectrophotométrie, Soumbédioune.

INTRODUCTION

INTRODUCTION

La préservation des écosystèmes est un sujet contentieux à cause des activités anthropiques croissantes telles que l'habitat et l'industrie. On estime à 120 000 le nombre de substances fabriquées par l'homme pouvant se retrouver dans l'environnement, y compris dans le milieu marin. Les produits phytosanitaires, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les produits chimiques industriels utilisés en agriculture, dans l'industrie, peuvent se retrouver dans la mer. Malgré son immense capacité de dilution, celle-ci peut bien être contaminée. Cette contamination peut affecter les espèces endogènes vivant dans ce milieu, comme les huîtres. Cependant, cette pollution causée par les activités humaines est plus élevée au niveau du littoral qu'en haute mer. [1,2].

Parmi les éléments contaminants, on retrouve les métaux qui ont toujours accompagné l'histoire de l'homme et le développement des sociétés. Ces polluants inorganiques, à la différence de ceux organiques, n'ont aucune chance de disparaître.

Au Sénégal, particulièrement au niveau de la presqu'île de Dakar, la contamination par les métaux constitue un facteur endommageant les écosystèmes marins [3].

Les métaux lourds, dont certains ont un rôle biologique important et d'autres sont néfastes, peuvent être présents chez les huîtres. En effet, exposés aux polluants, les mollusques peuvent les rejeter dans leurs pseudo-fèces, sans métabolisme. Cependant, ils peuvent également les métaboliser et rejeter les sous-produits, ou les assimiler dans leurs tissus, voire dans leurs cellules. Le devenir de ces éléments chimiques dépend donc de multiples facteurs, dont leur nature, la dose incriminée ou encore l'état physiologique du mollusque [1].

Ainsi par leur toxicité et leurs propriétés physico-chimiques, ces métaux peuvent constituer des menaces pour la santé humaine mais aussi pour les organismes aquatiques. Les organismes, qui ont un pouvoir de bioaccumulation et de bioconcentration (mollusques filtreurs), peuvent accumuler ces polluants et les transmettre à l'homme par le biais de la chaîne alimentaire [4, 5].

En fait, ces entités sont considérées comme bioindicatrices dans l'étude des contaminants en milieu aquatique et de la pollution de manière générale. Ainsi, il paraît crucial voire primordial d'étudier la contamination (d'origine anthropique) du milieu marin afin de prévoir les risques sanitaires liés à la consommation des produits halieutiques ou à la contamination des écosystèmes. L'opportunité d'une telle étude procède du manque de

données sur la pollution par les métaux lourds dans les produits halieutiques comme les huîtres.

Le but de ce présent travail est de déterminer la teneur des métaux lourds (Fer (Fe), Chrome (Cr), Cuivre (Cu) et Zinc (Zn)) dans les huîtres perlière rayées provenant de la plage de Soumbédioune, située sur la corniche ouest de la région de Dakar.

Le mémoire est divisé en trois parties

1. la première partie est une revue bibliographique portant sur une généralité de l'huître perlière *Pinctada imbricata radiata* (Leach, 1814), les métaux lourds et les méthodes d'analyse.
2. la deuxième partie est consacrée à la partie expérimentale
3. la troisième partie est une présentation des résultats suivis de discussion.

Enfin nous terminerons par une conclusion suivie de perspectives.

PARTIE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Généralités sur l'huître perlière rayée : *Pinctada imbricata radiata*

L'huître perlière rayée *Pinctada imbricata radiata* (Leach, 1814) synonyme de *Pinctada radiata* (Leach, 1814) est une espèce benthique sessile qui vit dans les eaux salées. Ces mollusques caractérisés, en plus du byssus, par leur coquille (formée de calcite, d'aragonite), et leur pied sont différents des huîtres comestibles et sont largement distribués dans les eaux tropicales et subtropicales. Cette espèce se fixe sur des substrats naturels tels que les roches, les racines de *Posidonia oceanica* (Linnaeus) Delile, 1813, les coquilles d'autres espèces ; et artificiels tels que les restes des naufrages. L'huître perlière rayée a la capacité de s'adapter aux environnements subtropicaux et est tolérante aux contaminants chimiques. Ces organismes, filtreurs et sédentaires, possèdent en effet la propriété d'accumuler les contaminants dans leurs tissus en proportion importante avec leur biodisponibilité dans le milieu. Il en résulte un pseudo-équilibre d'échanges entre mollusque et environnement, basé sur les processus d'absorption, excrétion et accumulation. Ainsi, elle est considérée comme une excellente espèce bioindicatrice en écotoxicologie [6, 7].

La large variabilité de la forme, la sculpture et la couleur de la coquille explique le grand nombre de synonymes de l'huître *P. radiata*. Ranson (1961) considère, grâce à une étude basée sur l'électrophorèse des protéines, que *P. imbricata*, *P. fucata*, *P. martensi* et *P. radiata* sont proches [8, 9].

I.1.1. Choix de l'espèce : Principe de bioindicateur

Ces mollusques bivalves (huîtres) sont considérés comme des organismes sentinelles dans le suivi des polluants en milieu marin. Ces huîtres sont benthiques et souvent sédentaires, ce qui les expose à toutes les modifications physico-chimiques de l'environnement (température, salinité, contaminants chimiques, etc.) sans possibilité de fuite. Leur mode de nutrition, de type suspensif, peut les conduire à accumuler dans leurs tissus des polluants de concentrations souvent élevées. D'où elles sont considérées comme bioindicatrices.

I.1.2. Mode de vie et caractéristiques

Le genre *Pinctada* est caractérisé par un pied, un byssus et une coquille nacrée qui le différencie des huîtres comestibles. L'organe locomoteur, le pied, est atrophié à une glande byssogène sur la ligne médio-centrale débouchant dans sa partie postérieure par un conduit d'origine épithéliale. L'huître perlière rayée se nourrit et respire en pompant l'eau de mer au travers des branchies par filtration des aliments en suspension. Elle se nourrit de minuscules végétaux tels que les phytoplanctons (ensemble des particules végétales flottant dans la colonne d'eau). Elle est capable d'accumuler dans ses cellules des polluants comme les métaux lourds [10].

I.1.3. Taxonomie



Figure 1: *Pinctada imbricata radiata* (Leach, 1814) [11].

La taxonomie retenue est celle du registre mondial des espèces marines, WORMS (world register of marine species) :

- **Règne** : Animalia
- **Embranchement** : Mollusca
- **Classe** : Bivalvia
- **Sous classe** : Autobranchia
- **Infra-classe** : Pteriomorphia
- **Ordre** : Ostreida
- **Super famille** : Pterioidea
- **Famille** : Margaritidae
- **Genre** : *Pinctada*
- **Espèce**: *Pinctada imbricata*
- **Sous-espèce**: *Pinctada imbricata radiata* (Leach, 1814)[12].

Elle appartient au règne Animal, à l'embranchement des Mollusques, à la classe des Bivalves, à l'ordre des Ostreida, à la famille des Margaritidae, au genre *Pinctada* et elle a entre autres pour synonymes : *Avicula radiata* Leach, 1814, *Pinctada radiata* (Leach, 1814).

I.1.4. Anatomie

L'huître est constituée d'une coquille formée de deux valves réunies au niveau de la charnière qu'elle fabrique elle-même : c'est une bivalve. Elle est le résultat d'une biominéralisation, c'est-à-dire de la croissance d'un minéral guidé par un être vivant. La biominéralisation est le phénomène par lequel un organisme vivant fabrique des minéraux. Elle permet, ainsi, aux êtres vivants de contrôler le dépôt de minéral à leur bénéfice. Au cours de l'évolution biologique, ce processus ne cesse de construire des formes de plus en plus variées : coquilles des mollusques, carapaces des crabes et squelettes des vertébrés.

Situé entre la coquille et le corps mou, le manteau recouvre et protège l'huître, puis permet aussi de fabriquer les perles. Les branchies ont pour rôle la respiration et l'apport des matières nutritives (le plancton) jusqu'à la bouche de l'huître. Le manteau va sécréter tous les constituants de la coquille. A l'intérieur de l'organisme se trouve un cœur, composé de deux oreillettes et d'un ventricule, qui propulse l'hémolymphe (sang) dans les différentes parties de l'animal. Entre le manteau, la surface interne de la coquille et le péri-ostracum (fine couche de protéines qui couvre la surface externe de la coquille), se trouve un fluide appelé fluide extra-palléal au sein duquel la fabrication de la coquille a lieu [9,13].

Les figures 2 et 3 représentent respectivement une coupe intérieure et une anatomie de l'huître perlière rayée.



Figure 2: Présentation de l'huître (disséquée)

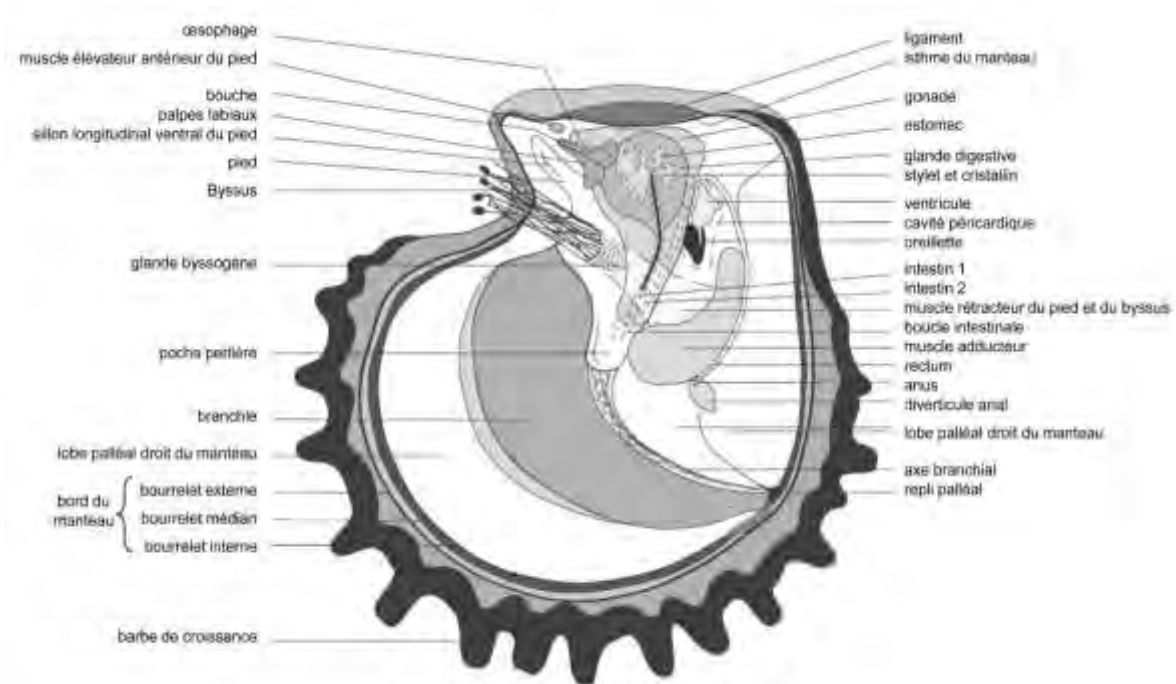


Figure 3: Anatomie de l'huître [14]

I.1.5. Mode de reproduction et cycle de vie

L'huître *Pinctada radiata* est un animal hermaphrodite successif, c'est-à-dire qu'elle est tour à tour mâle et femelle au fur et à mesure de sa croissance. Des études ont montré qu'une huître de deux ans pouvait changer plusieurs fois de sexe au cours d'un même été. Ce phénomène s'expliquerait par la salinité de l'eau, caractéristique constamment changeante dans ce milieu unique soumis aux jeux fluctuant des marées et des humeurs fluviales. Elle a une fécondation interne. La femelle émet ses gamètes en interne dans sa cavité palléale, tandis que le mâle répand sa laitance (spermatozoïdes) dans l'eau où la femelle, en la filtrant, les récolte. Après une période d'incubation qui dure entre 8 et 10 jours et dans des températures de l'eau adéquate (18 °C), se déroule l'union des gamètes, qui produit une larve microscopique qui va ensuite dériver aux grés des flots [15].

Six heures après la fécondation, l'ovule évolue en larve trochophore, caractérisé par la présence de cils, lui permettant de se déplacer par mouvement de rotation.

Au bout de 24 heures, elle aboutit à une larve véligère possédant les capacités de se déplacer et de capter sa nourriture. Cette phase de transformation se termine au bout de 20 jours. Ainsi suit la métamorphose qui va permettre la fixation puis le passage à la phase naissain avant de devenir adulte [10, 14].

I.1.6. Historique et formation des perles

Selon le naturaliste Français Guillaume Rondelet du seizième siècle, les perles seraient des concrétions pathogènes des mollusques.

Une théorie différente a été établie en 1578 par Girolamo Benzoni, qui propose que les germes et les plus nobles parties des œufs des huîtres fussent ceux qui devenaient des perles. Cette fausseté de la transmutation des œufs a été démontrée par des connaissances scientifiques vers la fin du dix-huitième siècle [16].

Vers 1600, Anselmus de Boota a été le premier à lancer l'hypothèse que la perle était, en plus d'une réaction malade, un produit formé par la même substance que celle des coquillages. Le portugais Pedro Texeira (1608) appuya cette théorie, insistant sur la ressemblance de la substance et de la couleur du coquillage avec celles de la perle. Tous deux soutenaient que l'huître, malade en raison de l'intrusion d'un corps étranger, produit une substance qui s'accumulait progressivement pour former une perle. Beaucoup d'autres scientifiques ont parlé de cette formation perlière [17].

En 1710, René-Antoine Ferchault de Réaumer a confirmé cette théorie, en observant au microscope des coupes transversales de perles formées par des lamelles concentriques similaires à la production nacrée du coquillage. Il en conclut que les perles étaient des morceaux de nacre que l'animal formait peu à peu, en sécrétant des couches concentriques autour d'un corps étranger lorsqu'il subissait une certaine irritation [18].

Dans un travail publié par l'académie des sciences en 1717, il suggéra en outre que les perles étaient des fragments disloqués de coquillages formés par des sécrétions excessives de l'organe qui produit la matière nacrée [17].

Ainsi, « même si les perles lumineuses étaient un bien fait pour nous, en fait elles étaient une maladie pour les huîtres », une stratégie de défense mise au point pour protéger son organisme.

Si un parasite ou un grain de sable coupant pénètre à l'intérieur de sa coquille, l'huître peut recouvrir cette source d'irritation de couches chatoyantes de nacre lisse. Le corps étranger se transforme alors en protubérance à l'intérieur de la coquille, ou encore en perle sphérique pouvant avoir une très grande valeur.

I.1.7. Contamination des huîtres

L'absorption de métaux permet aux organismes vivants de couvrir leurs besoins en oligoéléments essentiels tels que le cuivre, le fer, le manganèse le nickel, le zinc... Les concentrations physiologiques requises sont propres à chaque espèce et à chaque tissu.

A côté des métaux essentiels, il y a également une entrée dans les cellules d'éléments métalliques qui n'interviennent pas dans le métabolisme comme le cadmium et le mercure. Ainsi longtemps que l'absorption est contre balancée par l'élimination, les concentrations dans les tissus reflètent uniquement les teneurs géochimiques des métaux dans le milieu. Une augmentation des concentrations métalliques au-dessus des limites physiologiques ou géochimiques ne peut se produire que si les capacités de contrôles métaboliques sont dépassées. Ce qui donne naissance à une bioaccumulation des métaux et leurs effets commencent à se manifester. La bioaccumulation est le processus par lequel un organisme vivant absorbe une substance à une vitesse plus grande que celle avec laquelle il l'excrète où la métabolise. Elle peut donner particulièrement une bioconcentration : processus par lequel une substance (ou un élément) se trouve présent dans un organisme vivant à une concentration supérieure à celle de son milieu environnant [19, 20].

A cet effet, une huître qui passe du stade naissain au stade adulte mobilise beaucoup d'énergies pour sa croissance et peut présenter un métabolisme moins efficace pour éliminer les contaminants. De même, une huître en train de constituer ses réserves au printemps, en vue de la ponte estivale, accumule davantage des pullulants. Cette accumulation est donc l'expression d'une toxicité chronique pouvant évoluer vers une toxicité subaiguë ou aiguë lorsque l'animal n'arrive plus à détoxifier le métal par excrétion [1, 21].

I.2. Généralités sur les métaux lourds étudiés

Les métaux lourds sont omniprésents dans les eaux, l'air et les sols. Toutefois, leurs teneurs sont généralement faibles d'où l'appellation „métaux traces“ ou élément „traces métalliques“. Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai, dotée d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie, en orfèvrerie...

La dénomination métaux lourds désigne les métaux qui ont une densité supérieure à 5. Parmi ceux-ci, les plus fréquents dans l'environnement sont : le cadmium (Cd), le manganèse (Mn), le cobalt (Co), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le molybdène (Mo), le fer (Fe), le nickel (Ni) et le zinc (Zn); on leur associe également le plomb (Pb) et l'arsenic (As) (qui est en fait un métalloïde).

Le Fer, le Cuivre, le Chrome et le Zinc qui peuvent présenter une toxicité chez l'homme ont fait l'objet de notre étude.

I.2.1. Le Fer

Le fer et ses composés se retrouvent dans le milieu naturel par les rejets industriels, urbains et agricoles. La corrosion des canalisations métalliques, l'utilisation de sels ferriques dans le traitement des eaux, l'usage des transports ferrés conduisent également à la production d'oxydes de fer (dans les enceintes de gare et de réseaux souterrains).

I.2.1.1. Propriétés physiques

Le fer, de couleur blanc argenté, est le quatrième métal le plus abondant dans la croûte terrestre à hauteur de 5%. Ce métal est ductile, malléable et unique par ses propriétés magnétiques. C'est un élément chimique de numéro atomique 26, de symbole Fe. Il appartient à la quatrième période, au groupe VIII B (bloc d). Le fer est un métal de transition de masse atomique 55,85g/mol avec une configuration électronique $[Ar] 4s^2 3d^6$.

Dans les conditions normales de température et de pression, le fer est ferromagnétique. Sa capacité calorifique est de 5KJ/Kg/°C avec une masse volumique de 7,8g/Cm à 20°C. A basse température, le fer est un solide cristallin de structure cubique. Ce métal blanc argenté présente un point de fusion à 1538°C, un point d'ébullition à 2861°C et une pression de vapeur de 7,05 Pa.

Le fer est un bon conducteur électrique ($9,93.10^6 \text{ S.m}^{-1}$) et thermique ($80,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Il existe quatre isotopes stables du fer, de nombre de masse 56, 54, 57 et 58, classés par ordre d'abondance. On dénombre six isotopes radioactifs de nombre de masse 52, 53, 55, 59, 60 et 61, de période de décroissance respective 8 h, 9 min, 3 ans, 45 j, 10^5 ans et 100 min [22-24].

I.2.1.2. Propriétés chimiques

Le fer est souvent présent dans la nature sous forme d'alliage. Il est insoluble dans l'eau et les bases tandis qu'il est attaqué par les acides. Le fer présente trois degrés d'oxydation, 0 (corps simple et alliages), + 2 (ion ferreux) et +3 (ion ferrique). Les potentiels standards par rapport à l'électrode normale d'hydrogène (ENH) sont -0,44V pour le couple Fe^{2+}/Fe et 0,77V pour $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Ainsi en présence d'humidité, le fer donne dans l'air libre des oxydes hydratés ($\text{Fe}_2\text{O}_3.n\text{H}_2\text{O}$) et ou des oxy-hydroxydes ferriques hydratés ($\text{FeO}(\text{OH}).n\text{H}_2\text{O}$). C'est le phénomène de la corrosion qui forme la rouille.

I.2.1.3. Propriétés biologiques

Le fer est un minéral essentiel à notre organisme impliqué dans de nombreux processus physiologiques. Notamment la synthèse de l'hémoglobine qui est une protéine indispensable, dans le transport de l'oxygène par les globules rouges. Il participe dans la

synthèse de la myoglobine, protéine du muscle stockant l'oxygène. De même, le fer est inclus dans la production d'enzymes intervenant dans la respiration et la synthèse de l'ADN [25].

Le fer est un élément mineur essentiel en biologie. Il est nécessaire à la photosynthèse, aux réactions de transport d'électrons, aux réactions d'assimilation du nitrate, à la respiration et à de nombreuses autres réactions métaboliques [26].

Toutefois, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) recommande de ne pas dépasser 0,3 g/L, parce que nocif pour les systèmes digestifs [27].

Cependant une carence en fer peut avoir certains effets, notamment une insuffisance de développement mental et de l'activité chez l'enfant, une perte de rendement chez l'adulte et dans les cas graves, un taux d'hémoglobine trop bas entraînant une anémie et une oxygénation compromise.

I.2.1.4. Toxicité

La toxicité dépend de la quantité de fer ingérée. Le fer, dans son état d'oxydation 0, est tolérable jusqu'à 20 mg/Kg. Il est légèrement toxique entre 20 et 60 mg/Kg, peut entraîner des symptômes sévères au-delà de 60 mg/Kg. Ainsi un excès de fer peut se traduire par une accumulation au niveau du foie, du pancréas et au niveau du cœur. On parle d'hémochromatose. L'excès de fer peut aussi avoir une action pro-oxydante, une augmentation du stress, entraîner ainsi un risque plus élevé de cancer chez les gros consommateurs de viande rouge d'où une mauvaise tolérance digestive qui occasionne les nausées, les diarrhées, etc. [28].

I.2.1.5. Comportement géochimique

Le fer peut se lier à de multiples éléments pour former différents minéraux : aux carbonates (sidérite, FeCO_3), aux oxydes (hématite, Fe_2O_3 , magnétite, Fe_3O_4 , limonite, $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), aux sulfures (troilite, FeS , pyrite, FeS_2) ; aux sulfates (mélantérite, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), aux silicates (thuringite, $7\text{FeO} \cdot 3(\text{AlFe})_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et aux chamosites, $4\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Mais à part les minéraux silicatés qui peuvent être d'origine sédimentaire, ignée ou de nature hydrothermale, les autres minéraux sont d'origine sédimentaire.

Dans les environnements aquatiques, le fer se retrouve sous deux formes ioniques; Fe^{3+} (ions ferriques) lorsque le potentiel redox est élevé et Fe^{2+} (ions ferreux) quand le

potentiel redox est bas. Lorsque le milieu aqueux passe de ferreux à ferrique, l'ion Fe^{2+} devient Fe^{3+} grâce à l'oxygène (O_2) qui accepte des électrons. L'ion ferrique en milieux aqueux, se complexe avec un groupement hydroxyle pour former de l'hydroxyde de fer ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), qui se précipite rapidement [29].

I.2.1.6. Utilisation industrielle

Le Fer est de loin le métal le plus utilisé : près de 95 % de la production mondiale. Le fer est un métal très stable d'où le rôle important apporté dans l'industrie en tant que matériau de base pour la fabrication des machines. Il est utilisé notamment pour les pétroliers, en passant par les voitures ou le bâtiment, avec des applications quasi illimitées. Aujourd'hui, les usages les plus courants du fer sont dans le bâtiment, la fabrication de métal, d'instruments, de machines ou encore de véhicules de transport. Le seul problème du fer est qu'il rouille, d'où son utilisation en alliages. Les principaux alliages avec le fer sont :

- **La fonte** : fer + carbone (à plus de 2,1% en masse de carbone)
- **L'acier** : fer + carbone (à moins de 2,1% en masse de carbone)
- **L'acier inoxydable** : fer + carbone + chrome et parfois nickel, molybdène et vanadium.

I.2.2. Zinc

Le zinc est présent à l'état naturel dans l'eau, le sol et l'air. Grâce à son fond géologique (background), c'est-à-dire son transport par divers mécanismes d'érosion, les processus géologiques et géochimiques forment des minerais importants en zinc. Ainsi les feux de forêts, la formation d'aérosols au-dessus des océans et les éruptions volcaniques sont des processus naturels qui participent au transport de zinc dans la nature.

Une partie importante de ces minerais se retrouve dans les dépôts carbonatés (calcaires et dolomies), dans les shales noirs marins ou pierres argileuses (schistes à sillimanite et des gneiss), dans les amas de sulfures (roche calcaro-silicaté, la blende) [30].

Les émissions d'origine anthropiques de zinc proviennent essentiellement du secteur routier pour le milieu atmosphérique, et de l'agriculture pour le milieu terrestre.

Elles sont aussi dues à la métallurgie (production de fonte et d'acier, fonderie de métaux ferreux, centrales thermiques et autres installations de combustion), au secteur agroalimentaire, à l'industrie manufacturière, etc. [31]. De par ses propriétés physico-

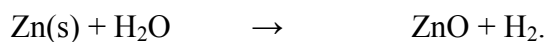
chimiques, le zinc s'adsorbe en milieu aquatique sur les matières en suspension. Ainsi les sédiments d'eau douce constituent un stock potentiel de zinc.

I.2.2.1. Propriétés physiques

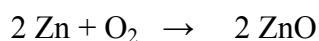
Le zinc est le vingt-quatrième élément le plus important de la croûte terrestre à hauteur de 0,02% de la lithosphère. C'est un élément de transition de masse atomique 65,37 g/mol. Ce métal blanc bleuâtre de numéro atomique (Z) égale à 30 appartenant au groupe IIB et au bloc d, a une structure électronique de $[Ar]3d^{10}4s^2$. Sa structure cristalline est une maille hexagonale compacte ce qui lui confère des propriétés anisotropes. Le zinc possède une masse volumique de 7130Kg/m³ et une densité de 7,14. Ses températures de fusion et d'ébullition sont relativement basses pour un métal et valent respectivement 419,5°C et 907°C. Il n'est malléable qu'entre 100°C et 150°C et devient cassant au-dessus de 200°C ainsi qu'en-dessous de 5°C. Le zinc présente cinq isotopes stables de masse atomique respectif 64, 66, 67, 68 et 70g/mol. Sa conductivité thermique est de 113W/m.K.

I.2.2.2. Propriétés chimiques

Le zinc est un bivalent à caractère amphotère et réducteur vis-à-vis des métaux hormis l'aluminium et le magnésium. Il se dissout dans les acides et les bases fortes avec dégagement d'hydrogène. Le zinc est insoluble dans l'eau. Cependant, il réagit avec de l'eau bouillante sous pression à 100°C ou avec de la vapeur d'eau chauffée en libérant de l'hydrogène comme l'indique les équations suivantes :



La vapeur de zinc s'enflamme à l'air vers 500°C en léchant des flammèches blanches éclatantes [32].



L'état d'oxydation le plus connu du zinc est +2. Il présente, pour le couple Zn^{2+}/Zn , un potentiel standard de -0,728V par rapport à l'électrode normale d'hydrogène.

I.2.2.3 Propriétés biologiques

Le zinc est un oligoélément important qui intervient dans de nombreuses réactions enzymatiques. Il entre dans le métabolisme des protéines, des glucides et des lipides. Il est impliqué dans le métabolisme de plusieurs vitamines constituant de l'insuline, la gustine, la thymuline et de l'ADN (acide désoxyribonucléique) [33].

I.2.2.4. Toxicité

Le zinc peut avoir un effet toxique chez les animaux et chez l'homme. Dans les poissons la dose létale est comprise entre 0,5 et 5 mg/L en Zn. Chez l'homme, une ingestion d'eau contenant 15 mg/L de Zn est toxique. Ainsi les troubles physiologiques humains causés par ce type d'intoxications peuvent comprendre des nausées, des troubles du système gastro-intestinal, ou encore des troubles du système respiratoire ainsi que des affections cutanées [34, 35].

I.2.2.5. Comportement géochimique

La géochimie du zinc est relativement peu complexe et l'on note un comportement chalcophile assez marqué par une association fréquente avec le soufre.

En milieu maritime, le zinc provient principalement de l'érosion des roches riche en zinc, de l'atmosphère ou des eaux usées. Il peut se lier aux sédiments, à des matières organiques et inorganiques. Le zinc peut se retrouver sous forme d'ion aqueux tel que l'ion $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ qui est le plus toxique. Dans l'eau, le Zn est présent sous diverses formes : ion hydraté, zinc complexé par les ligands organiques, adsorbé sur la matière solide, d'oxydes de zinc [36].

I.2.2.6. Utilisation industrielle

Le zinc a une importante utilisation industrielle. Notamment dans l'industrie automobile, il est utilisé en galvanisation : un dépôt d'une mince couche de zinc en surface de l'acier le protège contre la corrosion. Lorsqu'il est exposé à l'air libre, le zinc se recouvre d'une couche

d'oxydation résistant qui empêche une deuxième oxydation. De plus l'action électrolytique accroît l'aptitude du zinc à protéger les métaux. D'où son utilisation dans l'électroménager, les équipements industriels, le bâtiment, dans l'aéronaval, la galvanisation, le laiton, les alliages, les usages chimiques, etc. [29, 31,36].

I.2.3. Chrome

Le chrome se trouve dans presque tous les types de roches et de sols sous forme de chrome (III). Il se retrouve en phase dissoute totalement sous forme Cr(III) dans les bassins anoxiques alors que les eaux océaniques bien oxygénées favorisent la présence de la forme Cr(VI). Le chrome peut entrer dans le milieu marin grâce à l'altération et à l'érosion de ces roches. De ce fait, les émissions volcaniques, les poussières, les aérosols de sels marins, les feux de forêt, les débris végétaux... sont des sources naturelles de chrome.

Le chrome fait partie des métaux les plus utilisés avec une production de plusieurs millions de tonnes. En effet, il est abondamment rejeté dans l'atmosphère dont la voie finale est le milieu aquatique. Ainsi l'industrie, notamment la métallurgie, est un véritable vecteur anthropique. La combustion de carbone fossile, les activités reliées au transport restent des sources de chrome. Les émissions agricoles sont dues aux engrais minéraux. Ces rejets sont principalement dus aux engrais phosphatés qui contiennent des impuretés (cadmium, chrome, etc.) présentes de façon naturelle dans les matières premières (phosphates) dont ils sont issus.

I.2.3.1. Propriétés physiques

Le chrome est découvert en 1798 par Louis-Nicolas Vauquelin (chimiste français) à partir de l'analyse du plomb rouge de Sibérie, ou crocoïte ou chromate de Plomb (Cr PbO.CrO_3).

Le chrome est un métal gris-blanc (argenté) de symbole Cr. Il est le 21^{ie} élément le plus abondant dans la croûte terrestre et le 10^{ie} dans le manteau. Ce métal de transition possède un numéro atomique $Z = 24$, d'où il appartient au groupe VI B et à la 4^{ie} période (bloc d) avec une configuration électronique de $[\text{Ar}]3d^54s^1$. Ainsi possédant une masse molaire moyenne de 51,996 g/mol, le chrome a une masse volumique de 7,15g/cm³. Ses températures de fusion et d'ébullition valent respectivement 1875 °C et 2672 °C. Il est un conducteur thermique et électrique avec des valeurs respectives de 93,7 W·m⁻¹·K⁻¹ et 7,74×10⁶ S·m⁻¹.

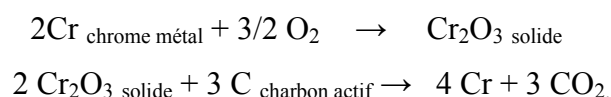
Le chrome possède 26 isotopes connus de nombre de masse variant entre 42 et 67, dont quatre sont stable : ⁵⁰Cr, ⁵²Cr, ⁵³Cr, et ⁵⁴Cr [37].

I.2.3.2. Propriétés chimiques

Le chrome, connu par sa résistivité à la corrosion et au ternissement, possède neuf états d'oxydation de -2 à +6. Cependant les plus stables sont le chrome III et le chrome VI. L'état chromeux (II), instable, qui passe facilement à l'état chromique par oxydation est basique. L'état III est amphotère et l'état VI est acide.

Le chrome se dissout dans les acides halogénohydriques tels que l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide fluorhydrique.

Le chrome métal n'est pas oxydable à l'air libre ; il est inattaquable à l'air et stable en présence d'eau. Mais chauffé au rouge, le chrome métal s'oxyde en sesquioxyde Cr_2O_3 [38, 39]. D'où il peut se libérer par chauffage avec du charbon actif comme l'indique les équations suivantes :



I.2.3.3. Propriétés biologiques

Le chrome n'a pas été trouvé dans une protéine avec une activité biologique. Cependant, le chrome III est un oligo-élément essentiel pour le métabolisme du sucre chez l'homme. Le Cr intervient dans le métabolisme des glucides et des lipides. Par ailleurs une déficience en chrome peut affecter l'insuline, régulateur du sucre dans l'organisme.

I.2.3.4. Toxicité

L'exposition au chrome se fait principalement par voie orale (alimentation et eau). Il existe aussi une exposition par inhalation pour les personnes vivant près d'usines rejetant du chrome et chez les fumeurs.

Les dérivés du chrome sont très toxiques à forte dose. Ses sels provoquent de manière rapide des ulcères. Cette toxicité du chrome varie selon les composés utilisés. Le chrome métal, les composés bivalents et les composés trivalents sont moins toxiques que les composés hexavalents. En milieu marin, le Cr-VI provoque des anomalies dans le développement larvaire des bivalves.

Le chrome III, peu toxique, peut être absorbé par le système digestif ; il peut se combiner avec des protéines dans les couches superficielles de la peau pour former des complexes stables.

Au degré d'oxydation +6, les composés du chrome hexavalent (cancérogène) peuvent pénétrer dans les organismes par absorption ou ingestion et provoquer un phénomène de bioaccumulation. Des études concernant le rapport entre l'exposition au C_r^{6+} et le cancer des organes respiratoires font état de taux supérieur à 50 mg de C_r^{6+}/m^3 [40-41].

I.2.3.5. Comportement géochimique

Le chrome trivalent tend à s'associer à des substances en phase solide relativement inertes. Il se présente alors sous forme d'oxydes, de carbonates ou associé à la matière organique. Le minéral le plus important renfermant ce métal est la chromite, $FeCr_2O_4$. Le chrome est présent sous forme de métal mais aussi sous forme d'Alliages et minerais [42].

I.2.3.6. Utilisation industrielle

Ce métal est utilisé dans divers secteurs de l'industrie. En métallurgie, les alliages ferreux permettent une lutte contre la corrosion et augmentent les propriétés mécaniques. Le chrome est utilisé comme pigment dans les peintures ou comme colorant, en tannerie, dans l'industrie chimique où ses applications sont multiples. Il est utilisé dans les alliages réfractaires. Les matériaux réfractaires sont les briques et blocs en magnésite de chrome, des granules chromifères ou contenant de la chromite. Ils sont utilisés pour l'habillage intérieur des chaudières et fours fonctionnant à haute température.

I.2.4. Cuivre

Le cuivre est présent dans tous les milieux : eaux, air, sols et sédiments. Dans l'air, il est présent dans les poussières et les aérosols. Ces derniers proviennent de l'activité volcanique, de la dégradation de la matière organique (exemple feux de forêts), et des embruns marins [43].

La majeure partie du cuivre provient des activités de l'homme. Dans l'eau, il est introduit par lessivage des sols, de boues de station d'épuration et des déchets divers tels que

l'activité fongicide cuprique. La pollution par le cuivre vient surtout des exploitations minières, de l'agriculture [44].

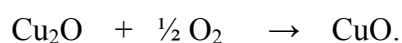
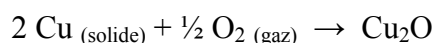
I.2.4.1. Propriétés physiques

De son nom du latin «cyprium aes» (métal de chypre), le cuivre de symbole Cu est un métal de la première série des éléments de transitions. Son numéro atomique 29 lui confère au groupe XI (IB, bloc d) dans le tableau de classification périodique avec une structure électronique de $[Ar] 4s^1 3d^{10}$. Il a une masse molaire est de $63,55 \text{ g.mol}^{-1}$ et une masse volumique de $8,95 \text{ g.cm}^{-3}$. Le cuivre est le seul métal commun qui existe naturellement à l'état métallique. Il est malléable, ductile et résiste à la corrosion de l'air.

Ses deux isotopes naturels, les plus stables, sont le ^{63}Cu et le ^{65}Cu . A l'état métallique (Cu^0), il a une couleur rouge- orangée et sa structure cristalline est cubique à face centrée. Ses points de vaporisation et de fusion valent respectivement 2567°C et 1084°C . Le cuivre est un bon conducteur thermique ($401 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et électrique ($59,6105 \text{ S.m}^{-1}$) [45].

I.2.4.2. Propriétés chimiques

Le cuivre, métal peu oxydable, présente deux degrés d'oxydation possibles : Cu^+ et Cu^{2+} . Le potentiel standard du couple Cu^{2+}/Cu est supérieur à celui de l'hydrogène : $+0,337 \text{ V/EHN}$ (Cu^+/Cu : $+0,52 \text{ V}$). Il est peu soluble, ne réagit pas avec l'eau et n'est pas altéré dans l'oxygène gazeux. Cependant, le cuivre réagit avec l'oxygène de l'air en formant une couche d'oxyde de cuivre qui empêche la corrosion.

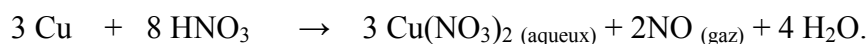
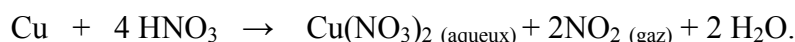


Le cuivre n'est ainsi pas corrodé par les solutions non complexantes. Par contre, les solutions acides ou alcalines renfermant des oxydants le corrodent et peuvent constituer des solutions de décapage (sulfochromique, sulfonitrique). En milieu neutre ou faiblement alcalin et oxydant, le cuivre se passivera par formation superficielle d'oxydes [43].

Le cuivre est attaqué par les acides tels que le sulfure d'hydrogène, l'acide chlorhydrique. A température ambiante la réaction est lente ; elle est plus intéressante quand la température augmente. La réaction provoque un dégagement d'hydrogène avec formation d'un sel.



L'acide nitrique est le composé divalent le plus efficace pour le cuivre avec dégagement de NO_2 (acide concentré) ou de NO (acide dilué).



I.2.4.3. Propriétés biologiques

Le cuivre est un oligoélément indispensable à la vie : l'homme et les animaux ont besoin d'absorber quotidiennement quelques milligrammes de ce métal. Le cuivre est présent dans des enzymes impliquées notamment dans la respiration cellulaire, les fonctions de neurotransmission, la biosynthèse des tissus conjonctifs, la défense contre les radicaux libres et le métabolisme du fer dans les cellules [43]. Le cuivre est surtout présent dans l'hémocyanine qui est un pigment respiratoire assurant le transport de l'oxygène chez certains Arthropodes comme les Crustacés et chez certains Mollusques comme les Bivalves qui ont de l'hémolymphe.

Il est indispensable pour assurer la formation de l'hémoglobine du sang. Le cuivre a des propriétés hygiéniques reconnues. Il élimine naturellement les micro-organismes comme les bactéries.

Ainsi, dans son quatorzième rapport, le comité mixte FAO/OMS d'experts des additifs alimentaires a conclu que, dans la mesure où l'apport quotidien n'excède pas 0,5 mg/Kg de poids corporel, il n'y a aucun effet délétère à craindre pour l'homme. La carence en cuivre peut entraîner, chez l'homme et les animaux, des anémies, des lésions cardiovasculaires et des anomalies osseuses [46-48].

I.2.4.4. Toxicité

Le cuivre est particulièrement toxique pour les micro-organismes. Lorsqu'il est présent sous forme ionique, il peut être toxique pour l'homme, les plantes et les invertébrés en milieu marin, même à faible dose.

Chez l'homme par exemple, un excès de cuivre peut provoquer des douleurs épigastriques, maux de tête, vomissements, hémorragies gastro-intestinales, diarrhées, etc. Des insuffisances rénale et hépatique peuvent survenir de manière secondaire.

I.2.4.5. Comportement géochimique

Il s'associe à la matière organique, aux oxydes de fer et de manganèse, et aux argiles. Dans l'eau de mer, le cuivre se trouve normalement à l'état d'oxydation + 2 sous forme de chlorures, carbonates ou hydroxydes. Les sources de cuivre, hormis le cuivre natif, sont les sulfures (chalcopryrite : CuFeS_2 , chalcosine : CuS_2) et les carbonates (azurite : $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, malachite : $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) [49].

I.2.4.6. Utilisation industrielle

Du fait de la grande conductivité du cuivre métallique, 60% de sa production entre dans la confection de câbles ou circuits électriques. Le cuivre et ses alliages ne sont pas attaqués par l'eau ni par un grand nombre de produits chimiques [45].

Cette propriété est mise à profit pour fabriquer des canalisations en cuivre ou des récipients et conteneurs pour de nombreuses industries. Le cuivre et ses alliages sont utilisés dans le bâtiment pour la plomberie (laiton et bronze) et les toitures, dans des machines industrielles comme les échangeurs thermiques. Lorsque le cuivre évolue en milieu marin, on l'allie généralement à de l'aluminium ou du nickel pour lui donner une bonne résistance à l'eau de mer. Les pompes et canalisations d'eau de mer utilisées sur les plates-formes pétrolières, à bord des navires, dans les centrales électriques du bord de mer, sont exclusivement en alliages de cupro-aluminium ou en cupro-nickel.

Par ailleurs, pour une connaissance qualitative ou quantitative d'un élément chimique dans une matrice quelconque, il faut nécessairement utiliser une méthode d'analyse.

I.3. Méthodes d'analyse

Il existe plusieurs techniques analytiques pour le dosage des métaux dans les produits halieutiques. Parmi les plus utilisées, on peut citer la spectroscopie d'absorption atomique, la spectroscopie d'absorption UV/Visible, la gravimétrie, la chromatographie ionique, la spectrométrie d'émission atomique par plasma induit (ICP) etc.

I.3.1. Spectroscopie d'absorption atomique

Pour étudier commodément les propriétés absorbantes d'une espèce, on utilise son spectre d'absorption, c'est-à-dire un graphique d'une fonction de l'atténuation d'un faisceau de rayonnement en fonction de la longueur d'onde, de la fréquence ou du nombre d'onde. On emploie couramment deux termes pour mesurer l'atténuation du faisceau :

1. La transmittance: qui est définie comme une fraction de rayonnement incident, transmise par le milieu suite à une interaction entre un photon et la particule de la substance absorbante.

$$T = P/P_0, \text{ avec}$$

P_0 : puissance du faisceau incident

P : puissance du faisceau transmis

2. L'absorbance : elle est définie par la relation : $A = -\log T = \log (P_0/P)$.

Contrairement à la transmittance, l'absorption d'une solution augmente avec l'atténuation du faisceau [50].

I.3.1.1. Principe

La spectroscopie d'absorption atomique est une méthode d'analyse élémentaire qui utilise les propriétés des atomes soumis à une énergie excitatrice sous forme de rayonnement électromagnétique (photon) de fréquence définie. L'absorption de photon de fréquence ν pour un atome n'est possible que si la différence d'énergie entre le niveau initial E_b (avant absorption) et le niveau E_h (après absorption), correspond à une transition entre deux niveaux énergétiques de cet atome, soit :

$$\nu = (E_h - E_b) / h. \quad \text{Avec, } h = \text{constante de Planck} = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Js.}$$

La faculté, qu'ont les atomes, d'absorber l'énergie apportée par des photons de fréquence bien déterminée, est la principale base de la spectroscopie atomique.

Une quantité de lumière de longueur d'onde de résonnance est absorbée lorsqu'elle traverse le nuage d'atomes. La quantité de lumière absorbée augmente d'une façon prévisible lorsque le nombre d'atomes augmente dans le trajet de son faisceau. On peut donc faire une détermination quantitative de la présence d'un élément en mesurant la quantité de lumière absorbée [51].

Pour déterminer individuellement un élément en présence des autres, on utilise une source de lumière spécifique et on sélectionne la longueur d'onde. La valeur atomique nécessaire aux mesures d'absorption est obtenue en apportant à l'échantillon une énergie thermique suffisante pour dissocier les composés chimiques en atomes libres. Ainsi, si c'est dans une flamme aux conditions appropriées, la plupart des atomes resteront dans leur état fondamental et seront capables d'absorber la lumière émise par une lampe à une longueur d'onde appropriée [51].

I.3.1.2. Intérêts

Elle est utilisée pour des analyses qualitatives et quantitatives. La spectroscopie atomique permet de détecter des concentrations en ppm, en ppb ou même plus faibles. Elle est ainsi commode, rapide et très sélective [52].

I.3.1.3 Inconvénients

Les problèmes majeurs en spectroscopie atomique sont les interférences. Dans les méthodes d'absorption atomique, on rencontre deux types d'interférences. Les interférences spectrales s'observant lorsque les raies d'absorption ou d'émission d'une espèce interférente se superposent ou sont très voisines de celles de l'analyte, tellement que la résolution par le monochromateur n'est pas possible. Les interférences, résultant de divers processus chimiques, se produisent pendant l'atomisation et modifient les propriétés d'absorption de l'analyte.

I.3.2. Spectroscopie d'absorption UV/Visible

La spectroscopie d'absorption dans le domaine ultraviolet et visible constitue une technique de choix pour l'analyse qualitative et surtout quantitative d'un grand nombre d'espèces inorganiques et organiques. Les méthodes basées sur l'absorption moléculaire dans l'ultraviolet et le visible figurent parmi les techniques d'analyse quantitatives les plus couramment utilisées. Les domaines de longueur d'onde considérés ici sont, pour la radiation ultraviolette (UV), comprise entre 200 et 400nm pour les spectromètres utilisés dans l'air et entre 400 et 800 nm pour la radiation du domaine du visible (VIS). La radiation UV/VIS est celle impliquée dans l'étude des phénomènes d'excitation électrique.

L'interaction de la radiation visible et ultraviolette avec la matière en particulier avec une cellule contenant une substance sous forme moléculaire, fournit de l'information qualitative sur cette substance. Celle-ci est déduite de l'observation du spectre obtenu en portant l'absorbance, la transmittance ou l'absorptivité molaire en fonction de la longueur d'onde. Une information quantitative est obtenue en étudiant l'absorption ou l'émission UV/VIS par les molécules en solution [53].

I.3.2.1. Principe

On dissout la substance à analyser dans un solvant approprié. Cette solution obtenue est versée dans une cuve, bien nettoyée pour éviter l'absorption de rayonnement, que l'on place dans le spectroscopie.

Le solvant peut être polaire ou apolaire. Les solvants polaires notamment ceux qui sont capables de contracter des liaisons hydrogènes, s'associent aux composés observés. Il en résulte une modification, dans la position et dans l'intensité des bandes, qui peut indirectement conduire à leur identification [54].

L'analyte est traversé par un rayonnement de longueur d'onde allant de 100 à 800 nm. De ce fait, les atomes, molécules ou ions absorbent une partie du rayonnement incident conformément à la loi de Beer-Lambert. Les longueurs d'onde absorbées permettent de mesurer l'absorbance. Ainsi on peut tracer la courbe donnant l'absorbance en fonction de la longueur d'onde ; le graphe obtenu est appelé spectre UV/Visible.

Loi de Beer-Lambert : Absorbance (A) = Log (I₀/I)

Où I₀ est l'intensité lumineuse incidente et I celle à la sortie de l'échantillon.

I.3.2.2. Intérêts

La spectroscopie, dans l'UV et le visible, est l'un des outils les plus utilisés par les chimistes en analyse quantitative.

Les caractéristiques les plus importantes des méthodes spectrophotométriques et photométriques sont les suivantes :

1. Un vaste champ d'application : un très grand nombre d'espèces inorganiques, organiques et biochimiques absorbent le rayonnement UV ou visible et peuvent donc faire l'objet d'une analyse quantitative directe. De nombreuses espèces non absorbantes peuvent également être dosées après transformation chimique en composés absorbants.
2. Une grande sensibilité : les limites de détections en spectroscopie d'absorption sont généralement comprises entre 10⁻⁴ et 10⁻⁵. Ce domaine peut s'étendre jusqu'à 10⁻⁶ ou même 10⁻⁷ en modifiant certaines procédures.
3. Une sélectivité moyenne pouvant être grande : si l'on trouve une longueur d'onde où l'analyte est le seul absorbant, il n'est pas nécessaire d'effectuer des séparations préliminaires. De plus, lorsqu'il y a recouvrement de bandes d'absorptions, des mesures complémentaires à d'autres longueurs d'onde éliminent parfois la nécessité d'une étape de séparation préalable.
4. Une bonne reproductibilité.

I.3.2.3. Inconvénients

Les inconvénients sont généralement liés à la sensibilité, la turbidité, la fréquence de l'étalonnage, la saturation du signal induisant parfois la nécessité de dilution de l'échantillon et la durée de vie des réactifs [55].

I.3.3. Gravimétrie

La gravimétrie ou analyse gravimétrique est une méthode ancienne qui permet la séparation des ions d'une solution à l'aide d'une mesure de masse. Il existe différentes méthodes gravimétriques à savoir la gravimétrie par précipitation, par volatilisation et l'électro-gravimétrie.

I.3.3.1. Principe

En gravimétrie par précipitation, un réactif qui précipite l'ion à déterminer (analyte) est ajouté à la solution. Le précipité formé est ensuite filtré puis pesé. La concentration de l'analyte est déterminée à l'aide de cette masse, de l'équation bilan et des constantes de précipitations.

En gravimétrie par volatilisation, l'analyte est séparé des autres constituants de l'échantillon par transformation en un gaz de composition connue. Ainsi on détermine la concentration en analyte grâce à cette masse.

En électro-gravimétrie, le courant électrique sépare l'analyte en formant sur une électrode un dépôt de masse dont la mesure permet de connaître sa concentration.

I.3.3.2. Intérêts

La gravimétrie permet d'analyser des ions (cations et anions) tels que les métaux lourds ainsi que les espèces inorganiques dans les échantillons. Un grand nombre de substances organiques peuvent être dosées par gravimétrie.

On peut par exemple doser le lactose dans les produits laitiers, les salicylates dans les préparations pharmaceutiques, la phénolphthaléine dans les laxatifs, la nicotine dans les pesticides, le cholestérol dans les céréales et le benzaldéhyde dans les extraits d'amande [56].

I.3.3.3 Inconvénients

Le problème majeur de la gravimétrie est qu'elle ne permet pas de détecter des concentrations faibles de l'ordre de 5 mg/L. De plus, les conditions physico-chimiques de précipitation agissant sur la spéciation des espèces chimiques font que l'échantillon ne doit pas être trop complexe.

I.3.4. Chromatographie ionique

La chromatographie ionique est une performance de la chromatographie en phase liquide basée sur le couplage entre la chromatographie d'échange d'ions et la détection conductimétrique.

I.3.4.1. Principe

Le principe de la chromatographie ionique est basé sur les propriétés de la résine échangeuse d'ions (permettant la fixation sélective des anions ou des cations présents dans la solution) en présence d'un éluant (phase liquide).

La solution à analyser est injectée puis les ions sont fixés sélectivement sur la colonne. Ainsi en fonction de leur taille, leur charge et leur degré d'hydratation, chaque espèce ionique est séparée puis détectée par conductimétrie à la sortie de la colonne proportionnellement à leur concentration. Cette dernière (la colonne) diffère selon les anions ou les cations à analyser [57].

I.3.4.2. Intérêts

Cette technique analytique présente plusieurs avantages. Elle permet une séparation des ions ou molécules en fonction de leur taille et offre les avantages suivants :

1. Haute résolution
2. Séparation rapide
3. Suivi en continue de l'affluent de la colonne
4. Mesures quantiques précises
5. Analyses répétitives et reproductibles avec la même colonne
6. Automatisation des protocoles d'analyse et du traitement des données [58].

Par cette méthode il est possible d'analyser les cations et les anions dans un même échantillon.

I.3.4.3. Inconvénients

Le problème majeur de la chromatographie ionique est la diffusion lente à travers le lit de la résine et la résistance relativement faible du matériau qui aboutissent à une compression de lit de la phase stationnaire dans la colonne.

I.3.5. Spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP)

I.3.5.1. Principe

Cette technique utilise un plasma d'argon induit par haute fréquence comme source d'excitation. Un plasma est un volume de gaz lumineux ayant une fraction de ses atomes ou molécules ionisés [59].

L'ionisation peut se faire sous l'influence d'un fort champ électrique, par un courant continu, ou par radio fréquence. Les deux types de décharges produisent, le plasma à courant continu (DCP) ou le plasma à couplage inductif (ICP). Ces sources de plasma permettent de produire les conditions d'atomisation avec un degré de précision très supérieur à ce que l'on peut obtenir dans le cas de la spectroscopie classique ou à étincelle.

De plus les sources de plasma fonctionnent à de hautes températures de l'ordre de 7000 à 15000 K. Elles fournissent, notamment dans la région des ultraviolets, un plus grand nombre de raies que pour la spectroscopie utilisant une flamme, où les températures sont comparativement basses. En conséquent, on peut obtenir des spectres pour le plus grand nombre d'éléments [58].

1. Plasma à courant continu (DCP)

Le principe est de former une décharge à haute tension entre deux électrodes de graphite. Les modèles récents comportent une troisième électrode placée de manière à avoir une disposition en Y renversé qui améliore la stabilité de la décharge. L'échantillon est transformé en aérosol avec un débit de $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, en prenant l'argon comme gaz vecteur. L'argon ionisé par haute tension est capable de maintenir indéfiniment un courant d'environ 20 A.

2. Plasma induit par haute fréquence ou plasma à couplage inductif (ICP)

La source radiative, la plus fréquemment utilisée, est constituée d'une torche à plasma induit par haute fréquence, appelé aussi **plasma à couplage inductif**. Elle comporte trois tubes coaxiaux en quartz [58].

I.3.5.2. Intérêts

La spectroscopie d'émission à plasma est applicable à un grand nombre d'éléments et permet des études qualitatives et quantitatives directes et précises. Les limites de détection de ces éléments sont généralement dans le domaine des $\mu\text{g/L}$ (ppb), c'est donc une technique bien adaptée à l'analyse des traces. Les courbes d'étalonnages obtenues sont linéaires, en

générale dans un rapport de concentration 1 à 1000 au minimum. Ce large domaine de concentration linéaire présente l'avantage de pouvoir déterminer à la fois de faibles et de fortes concentrations des éléments présents dans une même solution [60].

I.3.5.3. Inconvénients

Cette méthode est couteuse. De plus, il peut y avoir la présence d'interférences spectrales.

I.3.6. Photométrie

Elle peut être définie comme toute technique utilisée pour quantifier une intensité de couleur inconnue par rapport à des références connues. Les tests sont basés sur l'analyse de l'intensité des couleurs produites par les réactifs. Cette intensité chromatique est mesurée par un photomètre spécifique. Ce processus porte le nom de colorimétrie électronique (photo-colorimètre, photomètre).

I.3.6.1. Principe

L'appareil comporte un filtre qui permet de sélectionner la longueur d'onde voulue. Le photomètre utilise la mesure de la lumière colorée, absorbée par un échantillon auquel ou des réactifs ont été ajoutés par rapport à un échantillon non traité (blanc : échantillon sans réactif). Dans un colorimètre, une source lumineuse est utilisée pour produire un faisceau de lumière. La source lumineuse peut être spécifique (longueur d'onde voulue) ou bien le faisceau lumineux de lumière blanche passe à travers un filtre optique qui ne transmet qu'une certaine bande de longueur d'onde lumineuse. Ce faisceau lumineux spécifique traverse alors l'échantillon dans le puits de mesure, puis arrive sur un photodétecteur, au niveau duquel l'intensité lumineuse est mesurée.

Ainsi la différence de la quantité de lumière entre l'échantillon coloré et l'échantillon incolore, permet d'obtenir la concentration de l'analyte.

I.3.6.2. Intérêts

Avec un étalonnage facile, la photométrie permet de faire des mesures rapides et précises de l'ordre de mg/L (ppm) nécessitant une faible quantité de substance. Elle est accessible et moins coûteuse.

I.3.6.3. Inconvénients

Ils résident sur le fait qu'on ne peut pas mesurer diverses valeurs en même temps et la nécessité de faire des dilutions pour rester dans la limite de détection.

PARTIE II : PARTIE EXPERIMENTALE

II.1. Présentation de la zone d'étude : Soumbédioune

Le littoral du Sénégal subit de nombreuses agressions humaines liées notamment au développement croissant des activités socio-économiques telles que l'industrie, l'habitat, la pêche, le tourisme, etc. Cela fait de la mer un réceptacle quotidien des polluants. C'est dans ce sillage de pollution que nous nous proposons d'étudier la bioaccumulation des métaux lourds (fer, zinc, cuivre et chrome) dans les huîtres perlières rayées provenant du quai de pêche de Soumbédioune.

Soumbédioune est un lieu touristique dont la principale activité est la pêche. Elle se situe sur la corniche ouest de la région de Dakar (fig. 4). De cette localité débouche le canal IV ou Ouest (fig. 5)

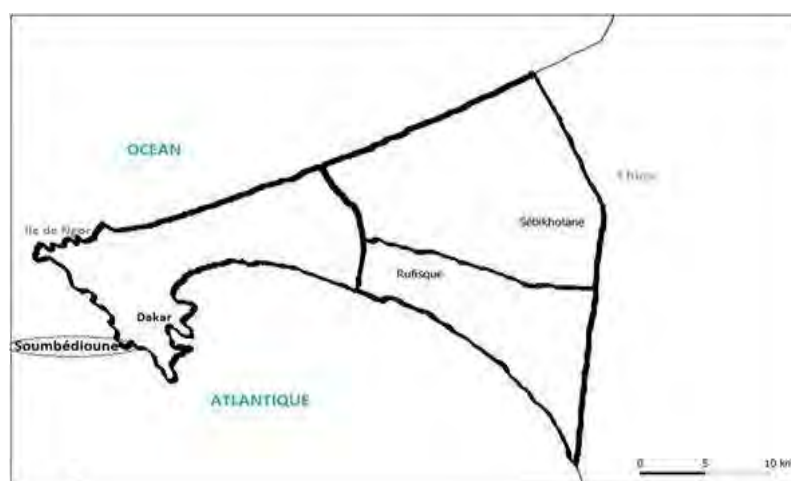


Figure 4: Site de prélèvement des échantillons d'huîtres perlières rayées (Soumbédioune)



Figure 5 : canal IV d'évacuation des eaux usées

II.2. Echantillonnage

C'est une étape importante qui consiste à faire un prélèvement de l'espèce (échantillon) dont on veut connaître la composition. Il doit présenter toutes les caractéristiques physiques et chimiques du milieu.

Ainsi les échantillons d'huîtres perlières sont au nombre de dix par échantillonnage et ont été obtenus par achat à la plage de Soumbédioune (fig. 5). Deux campagnes d'échantillonnages ont été effectuées : le 18 janvier 2020 et le 06 février 2020. Les échantillons ont été acheminés au laboratoire où ils sont conservés au réfrigérateur à - 20 °C avant d'être préparés.

II.3. Préparation des échantillons

Les échantillons préalablement conservés sont décongelés avant de procéder aux mensurations.

Elles consistent à prendre la largeur (cm), la hauteur (cm), le renflement (cm), le poids total (chair + organes + valves) en gramme (g), et le poids (chair + organes) humide et sec après dissection. Les largeurs, hauteurs et renflements ont été pris grâce à « un pied à coulisse à vernier » et les masses à l'aide d'une balance électronique de précision. Lors de la dissection, les cinq premiers individus avec leur byssus et les cinq derniers sans leur byssus ont été étudiés pour chaque campagne d'échantillonnage.

Les tableaux I et II présentent les paramètres biométriques obtenus par mensuration.

Date de prélèvement : 18/01/2020

Localité : Soumbédioune

Nom scientifique : *Pinctada imbricata radiata* (Leach, 1814)

Tableau I : Paramètres biométriques de la première campagne de l'espèce *Pinctada imbricata radiata*

Spécimens (huître)	Largeur (cm)	Hauteur (cm)	Renflement (cm)	Poids total (g)	Poids chair + organes humides (g)	Poids chair + organes secs (g)	Teneur en eau (%)	Nombre de perle
N° 1	7,2	7,9	2,7	56,13	24,22	5,10	78,94	0
N° 2	7,5	7,9	2,8	66,02	24,73	6,30	74,52	0
N° 3	6,4	7,6	2,9	64,25	27,25	6,51	76,11	0
N° 4	6,9	8,0	2,8	72,78	29,48	8,30	71,84	0
N° 5	5,9	7,4	3,1	64,5	22,29	5,72	74,33	0
N° 6	5,7	7, 0	2,8	47,26	20,66	6,43	68,88	0
N° 7	6,0	6,9	2,3	51,67	21,13	4,88	76,90	0
N° 8	6,6	8,2	2,6	57,62	22,59	7,42	67,15	0
N° 9	6,0	6,2	2,7	40,08	16,13	4,10	74,58	0
N° 10	6,4	7,3	3,1	55,80	24,05	7,20	70,06	0

Date de prélèvement : 06/02/2020

Localité : Soumbédioune

Nom scientifique : *Pinctada imbricata radiata* (Leach, 1814)

Tableau II: Paramètres biométriques de la deuxième campagne de l'espèce *Pinctada imbricata radiata*

Spécimens (huître)	Largeur (cm)	Hauteur (cm)	Renflement (cm)	Poids total (g)	Poids chair + organes humides (g)	Poids chair + organes secs (g)	Teneur en eau (%)	Nombre de perle
N° 1	7,0	8,7	3,1	72,89	28,41	7,85	72,37	0
N° 2	6,5	8,1	3,0	74,93	33,39	12,32	21,07	0
N° 3	4,9	6,2	2,1	35,40	15,97	5,00	68,69	0
N° 4	6,5	7,9	2,6	64,54	25,50	8,02	68,55	0
N° 5	5,4	6,6	2,4	53,81	19,53	5,10	73,89	0
N° 6	5,4	6,9	2,7	52,95	21,20	6,53	69,20	0
N° 7	5,9	6,8	2,8	52,65	24,52	7,77	68,31	0
N° 8	5,7	8	2,8	70,82	25,70	8,10	68,48	0
N° 9	5,7	7,4	3	59,92	24,96	8,01	67,91	0
N° 10	6,8	9,1	3,3	101,16	36,86	10,16	72,44	0

II.4. Traitements des échantillons

Après les mensurations et les pesées, les échantillons, mis dans des capsules en verre, sont placés dans une étuve portée à 60°C pendant deux jours. Ce séchage va permettre le broyage des échantillons grâce à un mortier en porcelaine puis leur conservation dans des sachets en plastique.

Pour procéder à l'analyse, une minéralisation des échantillons est d'abord effectuée. Elle consiste à faire, à l'aide d'une spatule et d'une balance électronique de précision, des pesées de 0,4 g. Ces masses sont ensuite introduites dans des capsules en verre. Un volume de 2 mL d'acide nitrique (HNO_3) concentré (14 N) est mis dans chaque récipient. Les produits ainsi obtenus sont placés dans l'étuve, portée à 80°C, pendant 40 à 60 minutes afin de vaporiser totalement l'acide.

Après la minéralisation, les produits sont récupérés dans des fioles jaugées de 50 mL :

Nous utilisons la méthode photométrique à cause de la disponibilité du matériel et des produits, de sa rapidité et de son faible coût.

II .5. Matériels et méthodes

II.5.1. Matériel

Les solutions sont préparées en utilisant de l'eau distillée, des béchers, des capsules en verre, une pissette et une spatule. Une pipette de 10 mL ou de 5 mL et des tubes sont utilisés pour les analyses.

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un photomètre PF-11 à cuve ronde.

II.5. 2. Méthode : Analyse par photométrie

1. Le photomètre PF-11

Le photomètre PF-11 fait le lien entre deux techniques : colorimétrie et photométrie. Il permet une exploitation quantitative des méthodes *VISOCOLOR®*, c'est-à-dire de la colorimétrie visuelle et des mesures photométriques des tests *NANOCOLOR®* avec une bonne précision. Le photomètre PF-11 utilise six filtres colorés nettement supérieurs aux diodes lumineuses. Ils permettent d'obtenir un plus grand domaine d'extinction avec une

largeur de bande optique plus faible, d'où des courbes de dosage linéaires à pente élevée et des mesures reproductibles. L'éventail de filtres disponibles permet de mesurer tous les paramètres de l'analyte dans un domaine spectrométrique compris entre 380 nm et 720 nm.

2. Principe de l'appareil

A l'allumage de l'appareil, l'écran affiche la version de l'appareil, et ensuite automatiquement le choix de mode (méthode d'analyse). On peut ainsi commencer la mesure qui se fait à l'aide de trois touches. La touche **nulle zéro** permet de visualiser la version de l'appareil. La touche **M** (touche de mesure) permet de choisir le mode de travail : *NANOCOLOR®*, *VISOCOLOR®* et *VISOCOLOR® ECO* (*VISOCOLOR® ECO* dans notre cas). La touche \odot (touche de sélection de la mode) fait défiler les différentes méthodes et sert aussi de sélection. Avec la touche **M**, on fait défiler les méthodes en sens inverse, jusqu'au mode de travail.

Une fois la méthode souhaitée est choisie avec la touche **nulle zéro** (l'élément dont on veut connaître la concentration), l'indication de réglage de filtre s'affiche. De ce fait on place manuellement le chariot de filtres à la position affiché puis on choisit la référence. C'est à dire on introduit le blanc dans la porte-cuve et on appuie à nouveau sur la touche **nulle zéro**. En portant l'échantillon dans la porte-cuve, la lecture se fait directement après pression sur la touche **M**. Le résultat affiché est la concentration voulue en mg/L (ppm).



Figure 6 : Photomètre PF-11 avec les standards

3. Analyse

Nous avons utilisé le photomètre PF-11 pour l'analyse des métaux (chrome VI, cuivre, fer et zinc)

1. **Le Chrome VI:** on prélève 5 mL de l'échantillon dans un tube à essai auquel on ajoute 5 gouttes du réactif 1 (Cr^{6+}), on agite pendant quelques secondes pour homogénéiser. Ensuite on rajoute 5 gouttes du réactif 2 (Cr^{6+}) et on agite à nouveau. Enfin le tube est nettoyé puis on attend 3 minutes avant de faire la lecture en mode Visicolor Eco.
2. **Le Cuivre II :** 5 gouttes du réactif 1 (Cu^{2+}) sont ajoutées dans le tube à essai contenant un prélèvement d'un volume 5mL de l'échantillon. On agite pour rendre la solution homogène. Après on ajoute 5 gouttes du réactif 2 (Cu^{2+}) et on agite à nouveau. Ainsi le tube est nettoyé et on attend 10 minutes avant de faire la lecture en mode Visicolor Eco.
3. **Le Fer II :** un volume 5 mL de l'échantillon est mis dans un tube à essai auquel on ajoute 4 gouttes du réactif 1 (Fe^{2+}). On agite pendant quelques secondes. Ensuite on rajoute une cuillère du réactif 2 (Fe^{2+}) et on agite à nouveau. Puis on nettoie le tube et on attend 7 minutes avant de faire la lecture en mode Visicolor Eco.

4. **Le Zinc II** : 5 mL de l'échantillon est prélevé puis mis dans un tube à essai. On y ajoute 2 gouttes du réactif 1 (Zn^{2+}). On agite pendant quelques secondes. Ensuite on ajoute 2 gouttes du réactif 2 (Zn^{2+}), on agite à nouveau. Enfin on rajoute 5 gouttes du réactif 3 (Zn^{2+}) à l'échantillon. Ce dernier est homogénéisé, nettoyé avant de faire la lecture en mode Visocolor Eco après 1 minute d'attente.

Pour les mesures à effectuer, il existe pour chaque élément chimique une limite de quantification (LQ). Lorsque la teneur est supérieure à la limite de quantification, une dilution est faite avant d'effectuer une nouvelle mesure. Dans ce travail les limites de quantification des métaux étudiés sont consignées dans le tableau suivant (tableau III):

Tableau III : Limites de quantification des métaux lourds étudiés

Métaux lourds étudiés	Limite de quantification
Chrome VI	0,02 – 0,5mg/L
Cuivre II	0,2 – 1,5mg/L
Fer II	0,04 – 1,0mg/L
Zinc II	0,1 – 3,0mg/L

PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. Analyse des métaux : Fer, Chrome, Cuivre, Zinc

Vingt spécimens d'huîtres réparties suivant deux campagnes (Janvier et Février 2020), ont été analysés. Les résultats révélés sont variables en concentration de métaux lourds étudiés. Les tableaux IV et V présentent les teneurs (en partie par million et en microgramme par gramme de poids sec) en Fer, Cuivre, Chrome et Zinc mesurées dans les différentes campagnes effectuées au niveau de la plage de Soumbédioune.

Tableau IV : Teneurs en métaux lourds étudiés dans les huîtres de la première campagne (janvier 2020).

Paramètres	Cu^{2+}		Fe^{2+}		Cr^{6+}		Zn^{2+}	
Spécimens	ppm	$\mu\text{g/g}$	ppm	$\mu\text{g/g}$	ppm	$\mu\text{g/g}$	ppm	$\mu\text{g/g}$
n° 1	<LQ	<LQ	2,3	287,5	0,09	11,25	0,9	112,5
n° 2	0,2	25	3,1	387,5	0,09	11,25	0,6	75
n° 3	0,2	25	2,4	300	0,15	18,75	0,6	75
n° 4	0,2	25	6,2	775	0,08	10	0,4	50
n° 5	0,2	25	2,4	300	0,09	11,25	0,8	100
n° 6	< LQ	< LQ	2,5	312,5	0,08	10	0,4	50
n° 7	0,2	25	2,4	300	0,1	12,5	0,3	37,5
n° 8	< LQ	< LQ	1,4	175	< LQ	< LQ	0,3	37,5
n° 9	0,2	25	2,4	300	0,07	8,75	0,5	62,5
n°10	< LQ	< LQ	4,3	537,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Moyenne	0,2	25	2,94	367,5	0,093	11,72	0,53	66,66

Tableau V : Teneurs en métaux lourds étudiés dans les huîtres de la deuxième campagne (Février 2020).

Paramètres	Cu^{2+}		Fe^{2+}		Cr^{6+}		Zn^{2+}	
	ppm	$\mu\text{g/g}$	ppm	$\mu\text{g/g}$	ppm	$\mu\text{g/g}$	ppm	$\mu\text{g/g}$
n° 1	0,2	25	0,09	11,25	0,05	6,25	< LQ	<LQ
n° 2	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	<LQ
n° 3	0,6	75	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,1	12,5
n° 4	<LQ	< LQ	0,05	6,25	0,1	12,5	< LQ	< LQ
n° 5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,16	20	< LQ	< LQ
n° 6	< LQ	<LQ	0,1	12,5	0,02	2,5	< LQ	< LQ
n° 7	0,2	25	0,19	23,75	0,13	16,25	0,1	12,5
n° 8	< LQ	< LQ	1,9	237,5	0,12	15	0,3	37,5
n° 9	0,4	50	1,6	200	0,03	3,75	0,2	25
n° 10	0,4	50	3,8	475	0,08	10	0,3	37,5
Moyenne	0,36	45	1,10	138,03	0,086	10,78	0,2	25

Les teneurs en métaux en poids sec dans les huîtres sont remarquablement variables. Pour la première campagne d'échantillonnage, les résultats des analyses révèlent des concentrations plus importantes en fer avec une valeur moyenne de 367,5µg/g. Cette teneur est largement supérieure à 60µg/g, concentration à partir de laquelle l'accumulation du fer peut entraîner des effets toxiques [28].

Le chrome, présente la plus faible teneur moyenne (11,72µg/g de poids sec) et n'est pas détecté dans les spécimens 8 et 10. Il ne présente pas de réglementation mais cette teneur corrobore à une bioconcentration du métal [61].

Les concentrations en Zinc donnent une moyenne de 0,53ppm de poids sec. Cependant, le zinc n'est pas détecté pour le spécimen n°10. Cette valeur moyenne est toxique (supérieur à 0,5 ppm [62]) mais le zinc ne présente aucune classification par les instances sanitaires [63].

Sur les dix individus analysés, six présentent des concentrations, en cuivre avec une même valeur de 0,2 mg/L soit 200µg/L) en poids sec.

En effet, la croissance de populations naturelles de phytoplanctons n'est pas affectée par des teneurs en cuivre inférieures à 10µg/L [64]. Les résultats des analyses révèlent des teneurs en cuivre largement supérieures à cette référence.

En effet, ces valeurs dépassent les limites pour lesquelles les effets toxiques de fer, de chrome, de cuivre ou de zinc peuvent se manifester. Elles sont au-delà des teneurs admissibles.

Pour la deuxième campagne d'échantillonnage, les analyses montrent des teneurs élevées en fer et il n'est pas détecté pour trois échantillons (2, 3 et 5). La concentration moyenne de 138,03µg/g de fer en poids sec dans les huîtres est toxique bien qu'il soit un oligoélément, en besoin accru.

La teneur en cuivre est inférieure à la limite de quantification dans cinq échantillons (spécimen 2, 4, 5, 6 et 8). Ainsi elle présente une moyenne de 45µg/g (0,36 ppm). Cette concentration est toxique pour les phytoplanctons et les huîtres [64].

Le zinc présente des valeurs en dessous des limites toxicologiques (0,5ppm) avec un maximum de 0,3ppm. Cependant il n'est pas détecté pour les individus 4, 5 et 6.

Une valeur moyenne de 10,78µg/g de chrome en poids sec dans les huîtres est obtenue pour l'analyse de huit spécimens ; deux échantillons d'huîtres (spécimen 2 et 3) présentent des teneurs en chrome inférieurs à la limite de quantification.

Ainsi, les teneurs moyennes en poids sec des différents métaux sont toxiques pour le fer, le cuivre et le chrome.

Dans la suite de notre étude, les variations, la distribution des métaux seront illustrées dans les différents spécimens analysés. Ainsi une corrélation entre les teneurs en cuivre et en chrome sera faite pour chaque campagne d'échantillonnage.

III.2. Détermination des métaux dans les huîtres de la première campagne

Les résultats obtenus lors de la première campagne ont permis d'étudier l'évolution de la teneur des métaux dans les huîtres, leur distribution dans chaque individu et une corrélation entre les teneurs en chrome et en cuivre dans les huîtres.

III.2.1. Etude de la variation des teneurs en métaux dans les huîtres

La figure 7 présente l'évolution de la teneur des métaux, en poids sec, dans les huîtres de Soumbédioune.

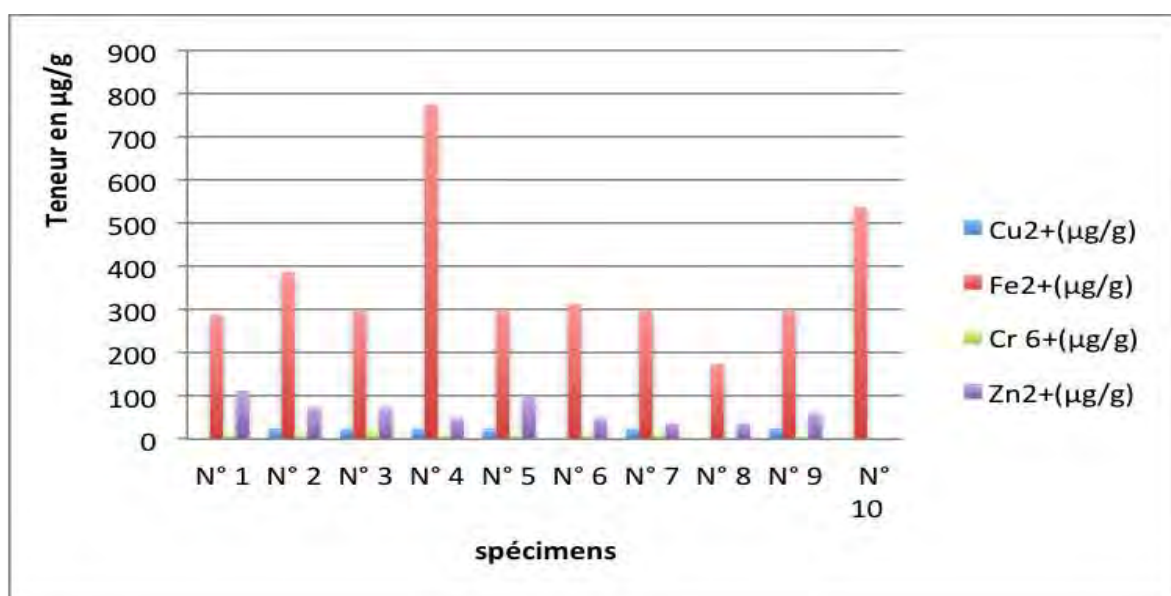


Figure 7 : Evolution de la teneur des métaux en poids sec dans les huîtres.

Le fer est présent chez tous les spécimens d'huîtres analysées avec une teneur maximale de 775 µg/g et un minimum de 175 µg/g de poids sec. Cette forte concentration peut s'expliquer par les besoins en oligo-éléments de fer et le fait qu'il est bioaccumulé. Cette bioaccumulation peut des fois aboutir à une bioconcentration. Le cuivre et le chrome ont des concentrations beaucoup plus faibles avec respectivement 25 µg/g et 11,72 µg/g en valeur moyenne de poids sec.

Le zinc, qui n'est détecté que pour un spécimen (échantillon n°10), présente une teneur maximale de 0,9ppm de poids sec dans les huîtres. Cette valeur dépasse la limite de toxicité du métal (0,5ppm) [32, 33, 62].

La présence du cuivre et celle du zinc se font préférentiellement sous forme ionique (Cu^{2+} , Zn^{2+}) par l'intermédiaire des protéines de transports. Ces métaux essentiels sont indispensables à la vie de l'huître à des quantités relativement faibles. L'absorption de ces métaux est, cependant, régulée [65, 66]. Ainsi, ils se retrouvent en quantités moins importantes que le fer dont les besoins en oligoéléments sont plus importants.

III.2.2. Etude de la distribution des métaux dans chaque huître

La figure 8 présente la distribution des métaux en poids sec dans chaque huître provenant de la plage de Soumbédioune.

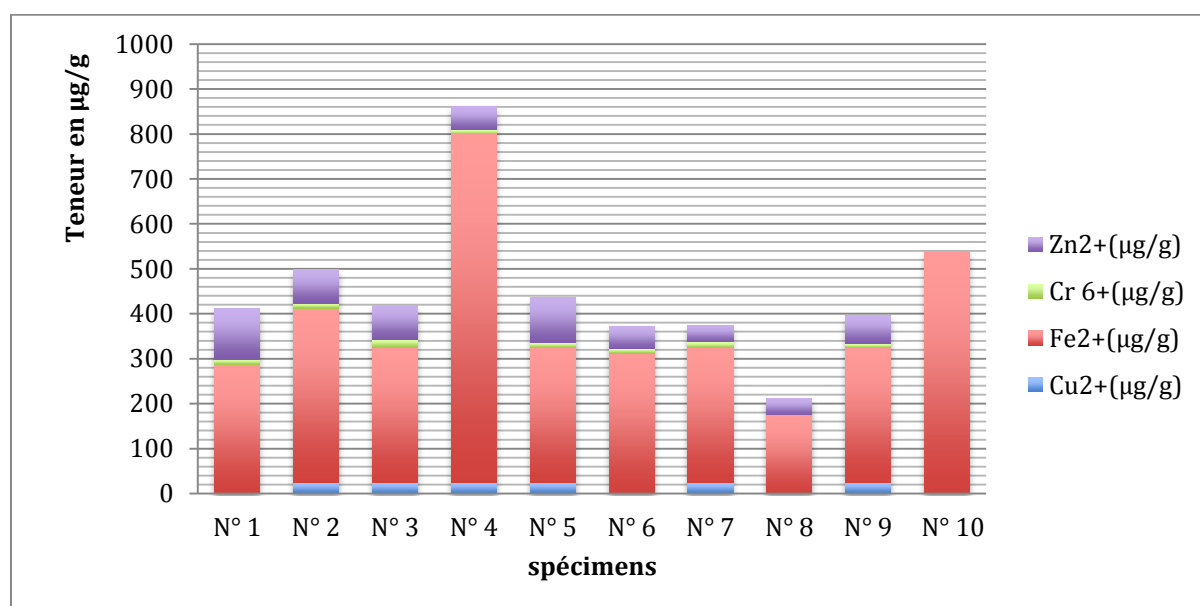


Figure 8 : Distribution des métaux en poids sec dans chaque huître.

La distribution des métaux est importante chez chaque huître. L'individu le plus touché, le numéro 4, a le poids total le plus important. D'ailleurs, vu leurs paramètres biométriques, particulièrement les poids totaux, ces huîtres sont pratiquement adultes. Donc la forte teneur en métaux montre que la bioaccumulation est plus accentuée chez les individus adultes.

En outre, les éléments traces étudiés sont essentiels (hormis le Cr^{6+}). Ils sont piégés par les organismes aquatiques par deux voies, à partir de l'eau (voie directe) et à partir de la nourriture (voie trophique). Ainsi la spéciation fait que l'ion libre métallique est plus important et plus disponible. Par conséquent, plus l'animal est âgé dans son milieu, plus il reflète les polluants [67].

III.2.3. Corrélation des teneurs en chrome et en cuivre

La figure 9 présente la corrélation des teneurs en chrome et cuivre dans les huîtres.

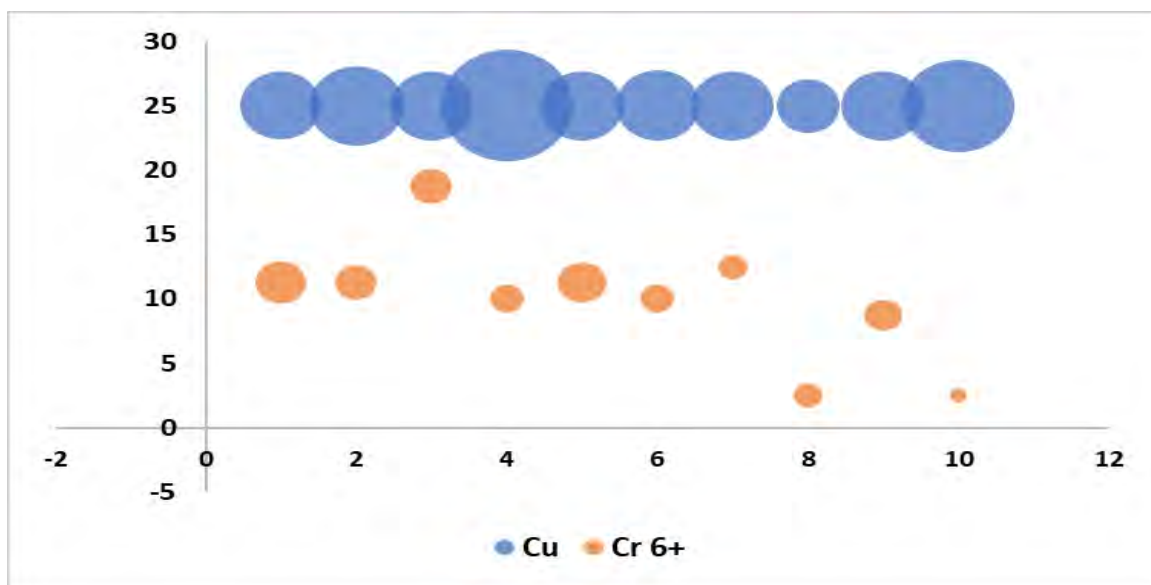


Figure 9 : Corrélation des teneurs en chrome et cuivre dans les huîtres.

Les teneurs en chrome et en cuivre sont généralement plus faibles. La corrélation des concentrations en cuivre est plus homogène que celle en chrome dont les valeurs sont moins élevées. Une concentration moindre de ces métaux n'équivaut pas à des risques moins élevés, mais du fait que ces éléments traces sont régulés par les huîtres. Ce phénomène est accentué par le fait qu'ils se présentent sous leur forme toxique (Cu^{2+} et Cr^{6+}). Les valeurs moyennes en cuivre et en chrome qui valent $25\mu\text{g/g}$ ($200\mu\text{g/L}$) et $11,72\mu\text{g/g}$ ($93,75\mu\text{g/L}$) respectivement, sont supérieures aux concentrations de ces métaux admises dans l'eau de mer ($0,05\mu\text{g/L}$ et $0,2\mu\text{g/L}$ respectivement) [61]. Une corrélation des teneurs nous permette de savoir comment les individus ont tendance à accumuler le métal. Ainsi ces teneurs supérieures aux concentrations géochimiques sont le résultat d'une bioconcentration.

III.3. Détermination des métaux dans les huîtres de la deuxième campagne

Les résultats obtenus lors de la deuxième campagne ont permis d'étudier l'évolution de la teneur des métaux dans les huîtres, leur distribution dans chaque spécimen et une corrélation entre les teneurs en chrome et en cuivre dans les huîtres.

III.3.1. Etude de la variation des teneurs en métaux dans les huîtres

La figure 10 présente l'évolution de la teneur des métaux en poids sec dans les huîtres.

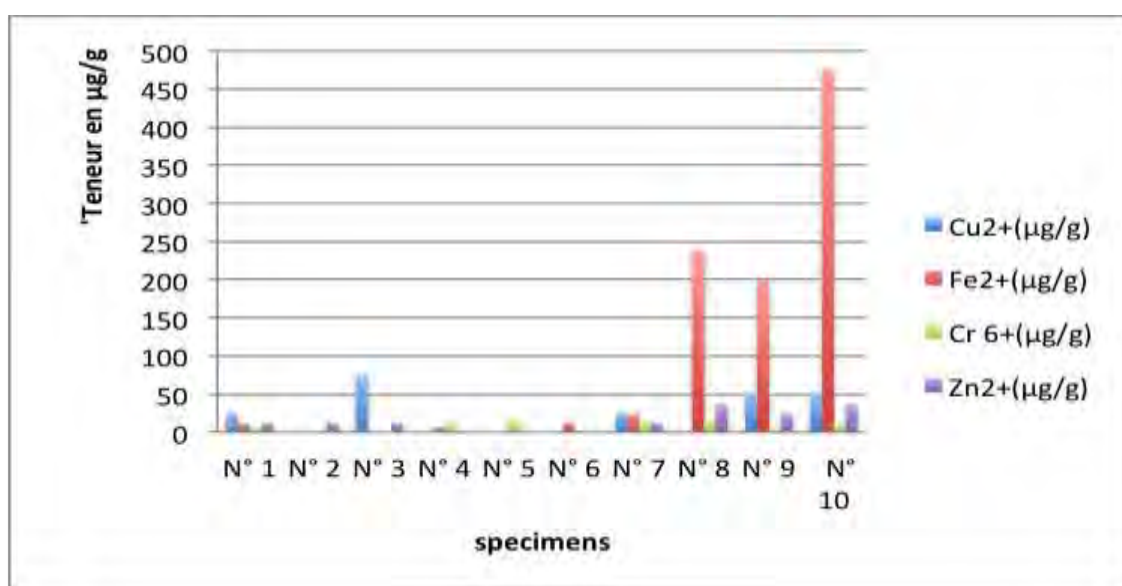


Figure 10 : Evolution de la Teneur des métaux en poids sec dans les huîtres.

Les résultats des analyses révèlent des teneurs variables en métaux lourds. Les concentrations en fer sont plus importantes avec un maximum de 475µg/g de poids sec. Cette valeur dépasse les limites de toxicité du fer (60µg/g). Par contre le fer n'est pas détecté pour les spécimens 2, 3 et 5. D'après les paramètres biométriques, les teneurs les plus importantes en fer se focalisent généralement sur les plus adultes. Cela explique que les organismes qui durent plus longtemps en mer, ont des capacités métaboliques plus importantes. D'où une bioaccumulation plus intéressante chez ces huîtres.

Le chrome a la teneur moyenne la plus faible ($10,78\mu\text{g/g}$) et il n'est pas détecté pour les espèces 2 et 3. Cette valeur moyenne ($86,25\mu\text{g/l}$) est largement supérieure à celle de l'eau de mer ($0,2\mu\text{g/l}$) [61]. Cependant, le chrome hexavalent n'a pas de rôle biologique. D'ailleurs, c'est la forme la plus toxique du chrome et contre tenu des concentrations géochimiques, la teneur en chrome hexavalent dans les huîtres ne doit pas dépasser ces dernières car son absorption est toujours suivie d'une excrétion. Ainsi, une telle concentration équivaut à une bioaccumulation de ce métal.

Le zinc n'est pas détecté dans les spécimens 4, 5, et 6. Il a une teneur maximale de $37,5\mu\text{g/g}$ en poids sec.

Dans l'ensemble, le cuivre et le zinc sont plus présents chez ces huîtres. Par ailleurs, ces métaux sont régulés, l'absorption est contre balancée par l'élimination. Lorsque l'huître passe au stade adulte, elle mobilise beaucoup plus d'énergie pour sa croissance : un métabolisme moins efficace pour éliminer les métaux [19]. De cela résulte une bioaccumulation des métaux dans leurs tissus.

III.3.2. Etude de la distribution des métaux dans chaque huître

La figure 11 présente la distribution des métaux dans chaque huître.

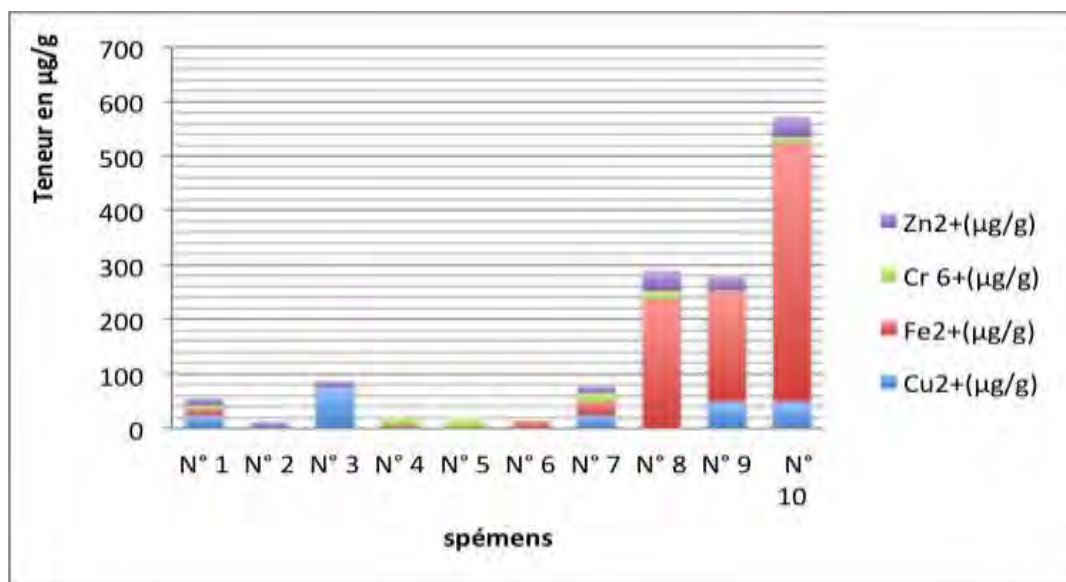


Figure 11 : Distribution des métaux dans chaque huître.

Les individus les plus touchés sont les spécimens 8, 9 et 10. Ceux pour lesquelles les paramètres biométriques présentent des valeurs plus faibles, donc petites, ont des teneurs en métaux lourds moins importantes. Cette différence de concentrations en métaux lourds de poids sec peut être expliquée par les facteurs biotiques liés notamment à la physiologie, à l'âge, à l'environnement, etc.

III.3.3. Corrélation des teneurs en chrome et en cuivre

La figure 12 présente la corrélation des teneurs en chrome et cuivre dans les huîtres.

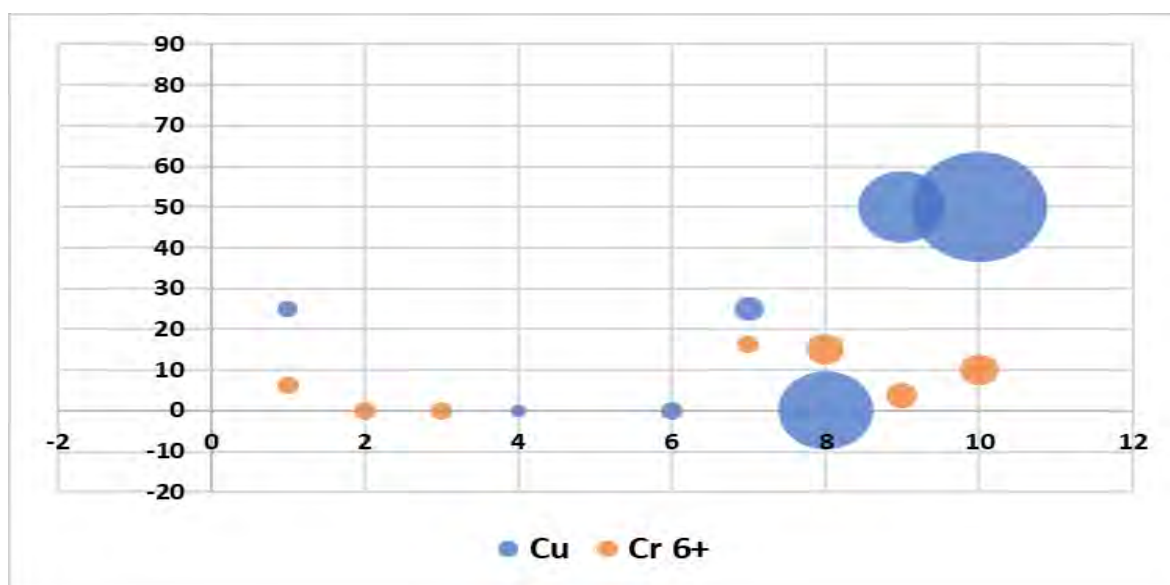


Figure 12: Corrélation entre les métaux étudiés dans les huîtres.

Les résultats des analyses montrent une corrélation moins linéaire des teneurs en Cu^{2+} et en Cr^{6+} . Elle est particulièrement plus importante chez les huîtres 7, 8, 9 et 10. D'ailleurs, ce sont les individus adultes qui présentent en générale une bioaccumulation de ces métaux. Deux facteurs peuvent expliquer cela ; un facteur biotique lié notamment à l'âge et un facteur anthropique plus important du fait que le littoral constitue un réceptacle quotidien des eaux usées.

III.4. Etude comparative de la teneur des métaux entre les deux campagnes

La figure 13 présente une étude comparative des teneurs moyennes des métaux dans les deux campagnes.

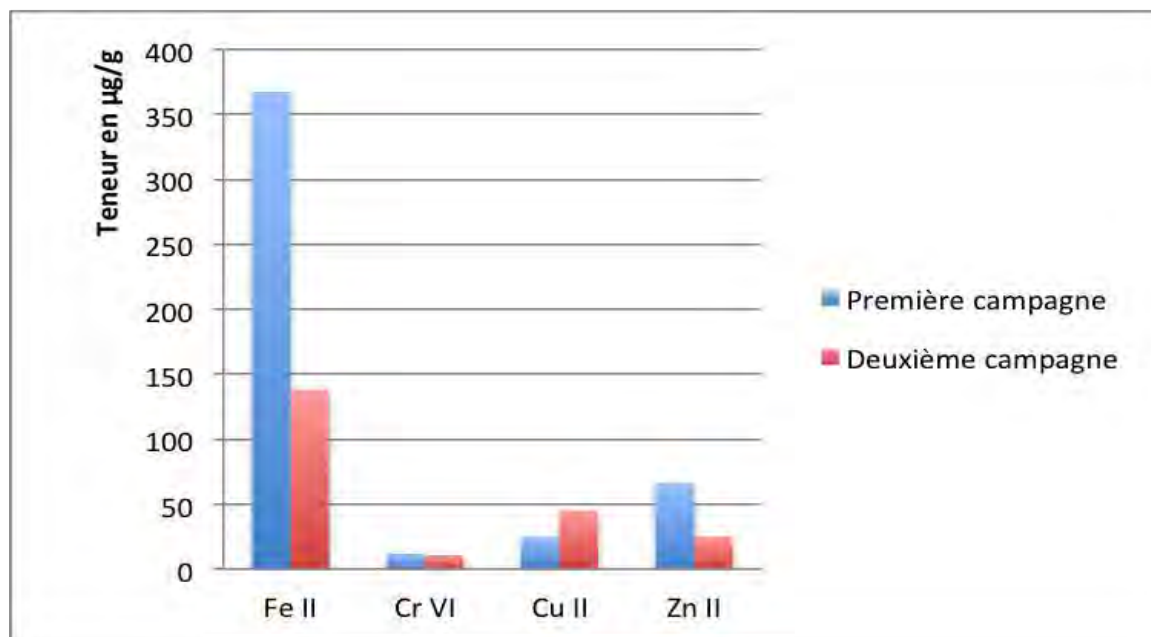


Figure 13 : Teneurs moyennes en métaux des huîtres (*Pinctada imbricata radiata*).

Le fer et le zinc présentent des teneurs plus élevées dans la première campagne. Les spécimens de la première campagne, majoritairement adultes, présentent une taille moyenne plus importante que ceux de la deuxième campagne d'échantillonnage (individus plus diversifiés). Cela explique que la bioaccumulation est en fonction de l'âge des huîtres ou de leur taille moyenne ; plus elles ont duré dans le milieu, plus elles accumulent ces métaux dans leurs tissus.

Le chrome a une concentration plus faible et il n'existe pas de différence significative dans les deux campagnes. En effet, le chrome VI (hexavalent) est plus toxique sur toutes les spéciations du chrome. Par conséquent, les organismes contaminés à ce métal, tendent à l'éliminer. Son absorption est contrée par une excrétion tant que les limites métaboliques ne sont pas dépassées.

Le cuivre a une teneur plus élevée dans la deuxième campagne (45µg/g soit 360µg/L en valeur moyenne) que la première campagne (25µg/g soit 200µg/L en valeur moyenne). En effet, le cuivre est présent dans l'hémocyanine qui assure le transport de l'oxygène chez les bivalves. De ce fait, les individus qui passent au stade adulte mobilisent plus d'énergie pour leur croissance, d'où une teneur plus importante en cuivre.

Ainsi, il faut noter que ces concentrations sont supérieures à celle pour laquelle le développement des phytoplanctons peut être compromis (10µg/L) [64]. En outre, le cuivre est

présent dans les peintures antisalissure des coques des navires et les eaux usées provenant du canal IV peuvent renforcer leurs teneurs. De ce fait, ces facteurs anthropiques sont des vecteurs de contamination.

Par ailleurs, dans chaque campagne, les cinq premiers individus ont été pris avec leur byssus. Ainsi, on constate que la présence ou l'absence de byssus n'influe pas sur la teneur des métaux dans les huîtres.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'environnement est très souvent contaminé par divers polluants organiques et inorganiques comme les métaux lourds. Cette pollution, qui est en grande partie de nature exogène, peut mettre en péril les écosystèmes et la santé humaine. Les métaux, particulièrement toxiques et non biodégradables, peuvent se concentrer dans certaines espèces consommables.

Dans ce travail, un profil de contamination, des huîtres perlières rayées récoltées à la plage de Soumbédioune, a été étudié. L'échantillonnage s'est déroulé en deux campagnes, aux mois de janvier et février 2020. Les éléments métalliques (fer II, chrome VI, cuivre II et zinc II) ont été analysés par la méthode colorimétrique à l'aide du photomètre PF-11.

Les résultats montrent que le fer présente des teneurs moyennes, en poids sec, les plus élevées avec des concentrations largement supérieures à la norme admise, pouvant entraîner ainsi une toxicité.

Les teneurs en cuivre sont, respectivement, de 200 et 360µg/L en poids sec pour la première et deuxième campagne d'échantillonnage. En milieu marin, une concentration supérieure à 10 µg/L de cuivre peut affecter la croissance des phytoplanctons.

Le chrome présente la plus faible teneur 86µg/L mais largement supérieure à la concentration normale dans l'eau de mer (0,2µg/L). Les concentrations en zinc, 0,53 et de 0,2 ppm, respectivement pour la première et deuxième campagne sont analysées alors qu'une teneur en zinc supérieure à 0,5ppm est toxique.

Toutefois, dans certains spécimens, les teneurs, des métaux étudiés, sont inférieures aux limites de quantification. Il faut noter l'absence de normes réglementant la présence des métaux étudiés dans les huîtres.

En définitive, les résultats obtenus montrent que les huîtres peuvent être utilisées comme bioindicatrices dans le suivi de la contamination en milieu marin. Les teneurs en poids sec dans les huîtres obtenues lors de ces deux campagnes, sont supérieurs aux valeurs de références de toxicologies. L'hypothèse émise est que : les eaux usées que reçoit cette plage quotidiennement peuvent influencer ces teneurs. Ainsi, la consommation de ces huîtres peut présenter un danger potentiel pour la santé humaine.

Par ailleurs, l'étude des conséquences de la pollution, en générale et des métaux lourds en particulier, nécessite une évaluation quantitative de leur présence dans l'environnement. La résolution de ce problème nécessite l'implantation de stations d'épuration des eaux usées, la mise en place d'un plan de contrôle ou de surveillance des contaminants : une biosurveillance permettra de mieux suivre les contaminants et leurs impacts dans l'eau, l'air et les sols.

De même, l'évaluation des effets des polluants sur les organismes marins par l'étude de la génotoxicité de ces derniers et l'utilisation de biomarqueurs (méthallothionéines, acétylcholinestérase...) contribuera essentiellement à une bonne sécurité alimentaire et à la valorisation des produits halieutiques. En outre, la problématique de la qualité des eaux exige une politique efficace pour conscientiser les acteurs concernés (populations, industriels, la communauté scientifique et l'Etat).

Par conséquent, il est très opportun d'envisager des études sur d'autres éléments contaminants comme le cadmium, le plomb, les pesticides, les PCB (polychlorobiphényles), les HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques) afin de mieux cerner la pollution en milieu marin.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Lescroart M., (2017) Les huitres ? 60 clés pour les comprendre, Edition Quae, p 98-99
- [2] Marchand M., Martin J-L., (1985) Détermination de la pollution chimique (hydrocarbures, organochlorés, métaux) dans la lagune d'Abidjan (côte d'Ivoire) par l'étude des sédiments, *Océanographie tropicale*, 20 (1), p 25-39.
- [3] Kane A. (2014) programme d'action mondiale pour la protection du milieu marin contre la pollution due aux activités terrestres : le cas du Sénégal, UCAD, Département de Géographie, 51p.
- [4] Ettajani H, Pirastru L. (1992) Méthodologie pour prévoir le transfert des métaux lourds dans les chaines trophiques marines incluant les mollusques filtreurs, *Hydroécol.Appl*, 4 (2), p 79-90.
- [5] Sornin J. M, Deslous-Paoli J. M & Hess O. (1988) Experimental study of the filtration of clays by the oyster *Crassostrea gigas* Thunberg: ajustement of particle size for best retention, *Aquaculture*, 69, p355-366.
- [6] Derbali A., Kandeel E., (2009) Othman Jarboui, Comparison of the Dynamics between Coastal and Midshore Populations of *Pinctada radiata* (Leach, 1814) (Mollusca: Bivalvia) in the Gulf of Gabes, Tunisia, *Turc. J. Fish. & Aquat. Sci.*, 20 (4), p 301- 310.
- [7] Rym B. A., (2009) Mémoire de Master : Etude des effets de la stérilisation aux rayons gamma sur un biomatériau potentiel de substitution osseuse : la nacre de *pinctada radiata* (Leach, 1814), 101p.
- [8] Colgan D.J & Ponder W. F. (2002) Genetic discrimination sympatric species of pearl Oyster (Mollusca: Bivalvia: *Pinctada*) in eastern Australie. *Aust.J. Mar Freshw.Res*, 50, p 697-709.
- [9] YU D. H & N.A. (2006) Species identity and cultureal populations of the Pearl Oyster *Pinctada fucata* from southern China. *Hyuaculture*, 258, p 220-227.
- [10] Derbal A. K., (2011) Thèse de doctorat : Biologie, Abondance et Cartographie de deux espèces de bivalves : l'huître perlière, *Pinctada radiata* et la coque glauque, *Cerastoderma glaucun* dans le golfe de Gabes. UNIVERSITÉ DE SFAX, 194p.
- [12] Leach, W. E. (1814-1817). Zoological miscellany: being descriptions of new or interesting animals. *London*. Vol. 1 [1814]. Vol. 2 [1815], Vol. 3 [1817].
- [11] <https://www.schnecken-und-muscheln.de/Sorting-Country/SN-Senegal/Pinctada-radiata-SN-7-5-cm::6859.html?language=en>, le 26 décembre 2020.
- [13] Rym B. A., (2014) Thèse de Doctorat : Ostéogénie, intégration et qualité de la nacre d'un bivalve des côtes tunisiennes : *pinctada radiata* (Leach 1814), 402p.

- [14] P.R. Walne. (1964) Observation on the Fertility of the oyster (*Ostrea Edulis*), Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom, 44 (2), p 293-310.
- [14] Teaniniuraitemoana V., (2014) Thèse de Doctorat : La Reproduction de l'huître perlière *Pinctada margaritifera* : Étude des déterminants du sexe femelle chez l'adulte. Université de la Polynésie française, 155p.
- [16] Kiyohito Nagai. (2013) A History of the Cultured Pearl Industry, Zoological Society of Japan., 27p.
- [17] Cariño M. et Monteforte M., (2006) une histoire mondiale des perles et des nacres, pêche, culture, commerce, Harmattan, Paris, p 16-17.
- [18] Cuvier G., (1841) Histoire des sciences naturelles. Troisième partie comprenant la première moitié du 18^e siècle, 348p.
- [19] Mersch J., (1993) Thèse de Doctorat : Modalités d'utilisation de la moule zébrée *Dreissena Polymorpha* en tant qu'indicateur biologique de la contamination des écosystèmes d'eau douce par les métaux lourds. Comparaison avec un autre type d'organismes sentinelles, les mousses aquatiques, 244p.
- [20] White S.L, Rainbow P.S. (1985) On the metabolic requirements for copper and zinc in molluscs and crustaceans. Mar. Environ. Res. 16, p 215-229.
- [21] Kaitala S., (1988) Multiple toxicity and accumulation of heavy metals in two bivalve mollusc species water, Sci. Technol, 20, p 23-32.
- [22] H.S. Washington (1924) : The composition of the Earth's Crust. US. Geol. Surv. Prof. Pap., 127p.
- [23] <https://www.universalis.fr/encyclopedie/fer-l-element-metallique/>, le 27 janvier 2020.
- [24] <https://www.superprof.fr/ressources/scolaire/physique-chimie/tout-niveau/tableau-periodique/acier-mineral.html>, le 28 janvier 2020.
- [25] Anonyme., (2007) Britannica Encyclopedia. Sociedad Comercial y Editorial Santiago Ltda., Lima, 2800 p.
- [26] Dodds W.K., (2002) Freshwater Ecology: Concepts and Environmental Applications. Elsevier Science, p 364- 368.
- [27] O.-P.-S. (1987), Guías para la Calidad del Agua Potable. Criterios relativos a la salud y otra información de base. Publicación científica 506. Organización Panamericana de la Salud, Washington, 350 p.
- [28] Dione. C.T., (2016) Mémoire de Master : Teneur des métaux dans certaines espèces de poissons (*Mugil curema*, *Brama brama* et *Diplodus sargus cadenati*): Application au dosage des paramètres métalliques par la spectrométrie UV-visible, 61p.

- [29] Aebischer S., (2013) Mémoire de Master : Le cycle géochimique des métaux de surface en période d'exploitation minière : Etude isotopiques des sédiments lacustres de Schefferville, 125 p.
- [30] Porter, F.C., (1991) Zinc Handbook: Properties, Processing, and Use in Design. Dekker. <http://books.google.ca/books?id=LCixI0TZ-D4C>, , p 3-4.
- [31] INERIS, (2014). Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Zinc et principaux composés, DRC-14-136881-02237A, 74 p.
- [32] Auger D., (1989) Méthode de dosage du cadmium, du cuivre, du plomb et du zinc dans les milieux biologiques. Rapp. Direction Environnement Recherches océaniques (DERO) 07-MB.
- [33] Martin A., (2001) The "apports nutritionnels conseillés (ANC)" for the French population, *Reprod. Nutr. Dev.* 41-119–128
- [34] INRS., (2010) Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES Zinc et composés minéraux, Fiche toxicologique n°75, 13p
- [35] Moore, J.W., (1984) et Ramamoorthy, S. *Metals in Water, Sediment and Soil Systems*. Springer-Verlag, New York, 125 p.
- [36] Aranguren M.M.S., (2008) Thèse : La contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers. Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique, 489 p.
- [37] Garnier J., (2008) Thèse : Sources et dynamique du chrome dans les sols de Niquelandia, Brésil. UNIVERSITE PARIS SUD, 229p.
- [38] Brignon J.M., *Chrome et ses composés*, INERIS, PDF, 104p, 2015.
- [39] Pascal P., (1956) *Nouveau traité de chimie minérale*, Paris, Masson, vol 32.
- [40] Langård S, Anderson A et Gylseth B. (1980) <<indice of cancer amory fluochromium and ferrosilicon workers>>, *Brithish Journal of industrial Medicine*, vol 37, n°2, p114-120.
- [41] Barlett J.R, James B.R,(1996) *Chromium in: Methodes of soil Analysis part. 3 chemical methodes*, *Soil sci.socc.of Amer.series*, 25, p 683-701.
- [42] Chiffolleau J-F., (1994), *Le chrome en milieu marin*, Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer N°8 –, 49 p.
- [43] Lenoir T., (2011) Thèse de Doctorat : Mécanismes de rétention du cuivre dans les sols : Évaluation statistique des approches macroscopiques et spectroscopiques, 267p.
- [44] Brun, L. A., Maillet, J., Hinsinger, P., et Pépin, M. (2001). "Evaluation of copper availability to plants in copper-contaminated vineyard soils." *Environmental Pollution*, 111(2), 293-302.

- [45] INRS, Base de données, Fiche toxicologique n°294, Edition : 2013, 16p.
- [46] Schoenemann, H. M., Failla, M. L., et Steele, N. C. (1990). "Consequences of severe copper deficiency are independent of dietary carbohydrate in young pigs." *American Journal of Clinical Nutrition*, 52, 147-154.
- [47] FAO/OMS., (1973) série de rapports techniques N° 532, les oligo-éléments en nutrition humaine, 71p.
- [48] Rucker R. B., Parker, H. E., et Rogler J. C. (1969). "Effect of copper deficiency on chick bone collagen and selected bone enzymes." *Journal of Nutrition*, 98, 57-63.
- [49] Hlavackova .P., (2005) Thèse Doctorale : Evaluation du comportement du cuivre et du zinc dans une matrice de type sol à l'aide de différentes méthodologies, 202p.
- [50] Claidine B. H., Weymeers .J. D. et Dumant .F.,(1997) Chimie analytique, traduction et révision scientifique, , 7e édition, p503.
- [51] Lynch J., (2001) Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels, Edition TECHNIP, p31-33.
- [52] Jose A. C. (2002) Broket, Analytical Atomic spectrometry with Flames and Plasma, 432p.
- [53] Emile Biemont., (2008) Spectroscopie moléculaire, structures moléculaire et analyse spectrale, 1er Edition, p299-300.
- [54] Burgot G., Bargot J. L., (2011) Méthodes instrumentales d'analyse chimique et application, 3ie Edition,.
- [55] Rosado J. C. D., (2013) Thèse de Doctorat : Étude et développement de la spectroscopie d'émission optique sur plasma induit par laser pour la réalisation d'analyses de terrain : application à l'analyse en ligne de métaux dans les liquides, 137p.
- [56] C. Buess Herman, J Dauchot et T. Donneux, (2015) Chimie analytique, Traduction et révision scientifique 3e Edition, p295.
- [57] Hubert H. G, (2007) Electrochimie physique et analytique, Presses polytechnique et universitaires romandes, Deuxième Edition, p340-348.
- [58] Toullec J., et Mollet .M, (2005) Analyse chimique quantitative de Vogel, Traduction et révision scientifique Anglaise, 6e édition, nombre de pages 852.
- [59] KATSOKA, LORD H.L , PAWLISZYN J, (2000) *journal of chromatography*, 880,35-62.
- [60] Lynch J., (2001) Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels, EDITION TECHNIP, p62-63.

- [61] afssa, (Février 2008) Évaluation du dispositif de surveillance chimique des zones de production conchylicole et du risque lié à la consommation des coquillages, notamment dans la situation du bassin d'Arcachon, 71p.
- [62] Mouabad A., (1991) Thèse de Doctorat : Toxicité Comportement et physiologique (Filtration Extrusion des métaux lourds (Cu, Zn, Hg, Cd et Pb) Chez la moule d'eau douce *Dreissena Polymorphapallas*, 274p.
- [63] Bisson, M., Diderich, R., Houeix, N., Hulot, C., Lacroix, G., Lefevre, J.P., Leveque, S., Magaud, H., Morin, A., (2005) Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : le zinc et ses dérivés. INERIS. 69 p.
- [64] Auby I. et Maurer D., 2004. Etude de la reproduction des huîtres creuses dans le bassin d'Arcachon, Ifremer Edition, 327 p.
- [65] Sunda, W. G. et S. A. Huntsman., (1998) "Processes regulating cellular metal accumulation and physiological effects: Phytoplankton as model systems." The Science of the Total Environment, , p165-181.
- [66] Chong, K. et W.-X. Wang., (2001) "Comparative studies on the biokinetics of Cd, Cr and Zn in the green mussel *Perna viridis* and the Manila clam *Ruditapes philippinarum*." Environ. Pollut, p107-121.
- [67] Stello C., (2005) Thèse de Doctorat : Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) Chez la moule, *Mytilus galloprovincialis*, en milieu méditerranéen, 364p.

Titre: Etude de la contamination des huîtres perlières par les métaux lourds (chrome, cuivre, fer et zinc) par la spectrophotométrie UV/visible.

Prénom et Nom du candidat: **Sitor DIOUF**

Nature du mémoire: **Master de Chimie Physique Appliquée à l'Energie et à l'Analyse**

Composition du jury

Président: M. Abdoulaye DIOP

Professeur Titulaire, FST-UCAD

Membres: M. Cheikhna DIEBAKATE

Maître Assistant, FST-UCAD

M. Modou FALL

Professeur Titulaire, FST-UCAD

M. Ibrahima DIAGNE

Docteur en Chimie, FST-UCAD

Encadreur: M. Momar NDIAYE

Maître de Conférences, FST-UCAD

Résumé

Dans ce travail, le profil de contamination des huîtres perlières rayées, *Pinctada imbricata radiata* (Leach, 1814), récoltées à la plage de Soumbédioune, a été étudié. L'échantillonnage s'est déroulé en deux campagnes, aux mois de janvier et février 2020. Les éléments métalliques (fer II, chrome VI, cuivre II et zinc II) ont été analysés par la méthode colorimétrie.

Les résultats montrent que le fer présente les teneurs moyennes les plus élevées, avec 367,5 µg/g de poids sec, largement supérieures à la valeur de référence (60 µg/g), pouvant entraîner ainsi une toxicité. Les teneurs en cuivre sont, respectivement, de 200 et 360µg/L en poids sec pour la première et deuxième campagne d'échantillonnage. En milieu marin, une concentration supérieure à 10 µg/L de cuivre peut affecter la croissance des phytoplanctons.

Le chrome présente les plus faibles teneurs. Elles sont de 86 et de 93µg/L en valeur moyenne pour la première et deuxième campagne d'échantillonnage et sont largement supérieures à la concentration normale dans l'eau de mer (0,2µg/L). Les concentrations en zinc, 0,53 et de 0,2 ppm, respectivement pour la première et deuxième campagne sont analysées alors qu'une teneur supérieure à 0,5ppm est toxique.

Toutefois, dans certains individus, les teneurs des métaux étudiés sont inférieures aux limites de quantifications (LQ) qui sont respectivement de 0,04, 0,02, 0,2 et 0,1ppm pour le fer, le chrome, le cuivre et le zinc. Il faut noter l'absence de normes réglementant la présence des métaux étudiés dans les huîtres. Les teneurs en poids sec dans les huîtres obtenues lors de ces deux campagnes, sont largement supérieures aux valeurs de références. L'hypothèse émise est que les eaux usées que reçoit cette plage quotidiennement peuvent influencer ces teneurs. Ainsi, la consommation de ces huîtres peut présenter un danger potentiel pour la santé humaine.

Mots clés: huîtres perlières, pollution, fer II, chrome VI, cuivre II, zinc II, Détection spectrophotométrie, Soumbédioune.