



UNIVERSITE IBN ZOHR

FACULTE DES SCIENCES

CENTRE DES ETUDES DOCTORALES IBN ZOHR

Formation doctorale: **Chimie fondamentale et appliquée**

THÈSE

Présentée par

Adil CHAHID

Pour l'obtention du grade de

DOCTORAT NATIONAL

Spécialité: Chimie appliquée

**Quantification des éléments traces métalliques (cadmium, plomb et mercure total) de certains produits de la pêche débarqués dans la zone Essaouira-Dakhla :
Evaluation des risques sanitaires**

Soutenue publiquement le **19 mars 2016** Devant le Jury composé de :

Pr. Lahcen BAZZI , Faculté des Sciences Agadir	Président
Pr. Mohamed AZZI , Faculté des Sciences Ain Choq Casablanca	Rapporteur
Pr. Abdelaziz ELHRAIKI , Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II Rabat	Rapporteur
Pr. Abdellatif MOUKRIM , Faculté des Sciences Agadir	Rapporteur
Pr. Houria BENYAICH , Faculté des Sciences Agadir	Examinatrice
Pr. Mohamed ESSAHLI , Faculté des Sciences Settat	Examineur
Pr. Mustapha HILALI , Faculté des Sciences Agadir	Directeur de thèse
Pr. Abdeljalil BENLHACHEMI , Faculté des Sciences Agadir	Co-directeur de thèse
Dr. Taoufiq Bouzid , Directeur du LRAR Agadir	Membre invité

Dédicaces

Afin d'être reconnaissant envers ceux qui m'ont appuyé et encouragé à effectuer ce travail de recherche, je dédie ce mémoire :

A

Ghizlan, ma chère épouse,
Marwa et Malek, mes tendres enfants,
toute ma famille
ma belle famille

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement Monsieur le Professeur HILALI Mustapha et Monsieur le Professeur BENLHACHEMI Abdeljalil, pour avoir acceptés de diriger cette thèse, pour l'ensemble des connaissances qu'ils m'ont transmis et pour leur disponibilité, tout en me laissant une grande liberté et en me faisant l'honneur de me déléguer plusieurs responsabilités dont j'espère avoir été à la hauteur.

Je remercie mes responsables à l'Office National de Sécurité Sanitaire des Aliments, et tout particulièrement Docteur Taoufiq BOUZID, directeur du laboratoire Régional d'Analyses et de Recherches (Agadir), qui ont toujours fait en sorte que je puisse mener de front mon travail au Laboratoire. Je leur en suis extrêmement reconnaissant.

Je remercie aussi Monsieur le Professeur Lahcen BAZZI qui m'a fait honneur de présider ce jury de thèse.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Mohamed AZZI, Monsieur Abdelaziz ELHRAIKI et Monsieur Abdellatif MOUKRIM pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être Rapporteurs de ce manuscrit. Par leurs remarques constructives et leurs suggestions, et pour la compréhension et les efforts qu'ils ont consentis.

Je souhaite également adresser mes remerciements à Madame Houria BENYAICH et Monsieur Mohamed ESSAHLI pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce travail.

Tous mes remerciements vont également

A Monsieur Amri OUKACHA et Monsieur Issam Meftah KADMIRI pour leur aide dans l'utilisation des outils statistiques ainsi que dans l'analyse des résultats.

A Monsieur OUAD Bousselham et Monsieur ELHRA Aziz, qui par leurs remarques et suggestions ont contribué à améliorer la qualité de ce mémoire.

A tous mes collègues de travail.

A mon entourage familial et affectif dont le soutien m'a permis de mener ce travail à son terme.

Enfin, à tous ceux qui ne m'ont pas demandé « et toi, la thèse, t'en es où ? ».

Sommaire

Remerciements	ii
Liste des abréviations.....	viii
Liste des tableaux	x
Liste des équations	xii
Liste des figures	xii
Liste des photos.....	xiv
Annexes	xv
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET GENERALITES	8
I.1 Pollution en milieu marin.....	9
I.2 Bio indicateurs	9
I.3 Contamination métallique de l'environnement marin	10
I.4 Rappels généraux sur les ETM.....	10
I.4.1 Caractéristiques générales des éléments traces étudiés	11
I.4.1.1 Cadmium	12
I.4.1.2 Mercure	14
I.4.1.3 Plomb	16
I.4.2 Caractéristiques et les formes physico-chimiques des ETM dans le milieu aquatique	17
I.5 Transport et accumulation des ETM par les organismes marins.	18
I.5.1 Bioaccumulation des ETM dans les organismes marins	18
I.5.1.1 Assimilation	18
I.5.1.2 Bioaccumulation par l'individu : Bioconcentration.....	18
I.5.1.3 Bioaccumulation entre individus : Bioamplification	19
I.5.2 Accumulation préférentielle des métaux dans les divers organes de poisson	20
I.5.2.1 Branchies.....	20
I.5.2.2 Foie et Muscles:	20
I.5.3 Mécanismes de régulation.....	20
I.5.3.1 Formes.....	20
I.5.3.2 Régulation:	22
I.6 Effets des ETM sur la santé humaine	22
I.6.1 Notion de toxicité:.....	22
I.6.2 Toxicité du mercure:	24
I.6.3 Toxicité du plomb	26

I.6.4 Toxicité du cadmium	27
CHAPITRE II : METHODOLOGIE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	33
<u>II.1 Introduction :.....</u>	<u>34</u>
<u>II.2 Présentation des sites d'études :.....</u>	<u>34</u>
<u>II.3 Echantillonnage</u>	<u>35</u>
<u>II.4 Espèces de poissons étudiées</u>	<u>36</u>
II.4.1 Sardine	36
II.4.2 Maquereau	37
II.4.3 Diagramme gris	37
II.4.4 Chinchard.....	38
II.4.5 Poulpe	38
II.4.6 Bogue	39
II.4.7 Bonite.....	40
II.4.8 Capelan	40
II.4.9 Congre.....	41
II.4.10 Thon.....	41
<u>II.5 Méthodes et techniques analytiques utilisées.....</u>	<u>43</u>
II.5.1 Spectrophotométrie d'absorption Atomique (SAA) :	43
II.5.1.1 Aspect théorique de la SAA.....	43
II.5.1.2 Domaines d'application	44
II.5.1.3 Principe de base de SAA	44
a) Eléments constitutifs d'un SAA	46
b) Analyse du mercure total par formation de vapeurs froides (SAA-VF).....	52
c) Interférences	52
II.5.2 Technique analytique de dosage du Pb et Cd par SAA-FG	53
II.5.2.1 Principe	54
II.5.2.2 Produits et réactifs	54
II.5.2.3 Appareillage.....	54
II.5.2.4 Préparation des échantillons	55
II.5.2.5 Analyse des essais.....	56
II.5.2.6 Interprétation des résultats	57
II.5.3 Détermination du mercure total par SAA-VF.....	57
II.5.3.1 Principe	57
II.5.3.2 Produits et réactifs	57
II.5.3.3 Appareillage.....	58

II.5.3.4 Minéralisation des échantillons	58
II.5.3.5 Analyse des essais.....	59
II.5.3.6 Interprétation des résultats	59
II.5.4 Contrôle qualité	60
II.5.5 Analyses statistiques.....	60
<u>CHAPITRE III : TENEURS EN ETM DE QUELQUES PRODUITS DE LA PECHE</u>	
<u>DEBARQUEES DANS LA ZONE SUD DU MAROC</u>	<u>63</u>
<u>III.1 Distribution du cadmium, mercure et plomb dans quelques espèces de poissons</u>	
<u>de la région sud du Royaume.</u>	<u>64</u>
III.1.1 Distribution du cadmium dans les espèces étudiées	67
III.1.2 Distribution du plomb dans les espèces étudiées.....	70
III.1.3 Distribution du mercure total dans les espèces étudiées.....	72
III.1.4 Contrôle qualité	76
III.1.5 Conclusion.....	76
<u>III.2 Distribution des ETM dans les différents organes de la sardine (<i>Sardina</i></u>	
<u><i>pilchardus</i>). Comparaison entre les régions, et entre les organes</u>	<u>77</u>
III.2.1 Introduction	77
III.2.2 Comparaison de la distribution des concentrations en mercure, plomb et cadmium dans les différentes régions par organe	78
III.2.2.1 Distribution des ETM dans le foie de la sardine	78
III.2.2.2 Distribution des ETM dans les branchies	80
III.2.2.4 Distribution des ETM dans le muscle.....	83
III.2.3 Comparaison des concentrations en mercure, plomb et cadmium dans les différents ports par région.....	85
III.2.3.1 Distribution des ETM dans les organes pour la région d'Agadir	85
III.2.3.2 Distribution des ETM dans les organes pour la région d'Essaouira.....	87
III.2.3.3 Distribution des ETM dans les organes pour la région de Sidi Ifni.....	88
III.2.3.4 Distribution des ETM dans les organes pour la région de Laayoune	89
III.2.3.5 Distribution des ETM dans les organes pour la région de Dakhla	90
III.2.4 Analyse et structure typologique de la contamination métallique des organes de la sardine.....	91
III.2.6 contrôle qualité	94
III.2.6 Conclusion.....	95
<u>III.3 Distribution des ETM dans le thon:.....</u>	<u>95</u>
III.3.1 Introduction	95
III.3.2 Détermination des ETM dans le thon congelé.....	96
III.3.3 Les ETM dans le thon en conserve.....	100

III.3.4 Conclusion.....	101
<u>CHAPITRE IV : SANTE HUMAINE ET PREVENTION DES RISQUES</u>	
<u>ALIMENTAIRES.....</u>	<u>108</u>
<u>IV.1 Introduction.....</u>	<u>109</u>
<u>IV.2 Analyse du risque.....</u>	<u>109</u>
IV.2.1 Etude bibliographique sur le risque.....	109
IV.2.1.1 Définitions et contexte historique du risque.....	109
IV.2.1.2 Gestion du risque alimentaire.....	111
IV.2.1.3 Notion de valeurs toxicologiques de référence	112
IV.2.1.4 Méthodologies d'analyse du risque.....	114
IV.2.1.5 Risques liés aux contaminants.....	114
IV.2.1.6 Caractérisation du risque	116
a- Modèle 1.....	116
b- Modèle 2	116
IV.2.3 Résultats et discussion.....	117
IV.2.3.1 Caractérisation du risque chez le consommateur marocain	117
IV.2.3.2 Détermination des quantités limites de chaque espèce et évaluation du risque	126
<u>IV.3 Conclusion</u>	<u>130</u>
<u>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....</u>	<u>134</u>
<u>Conclusion générale</u>	<u>134</u>
<u>ANNEXES.....</u>	<u>138</u>
<u>Liste des communications.....</u>	<u>153</u>
<u>Liste des articles</u>	<u>153</u>
<u>PUBLICATIONS</u>	<u>154</u>
<u>Résumé de thèse.....</u>	<u>171</u>
<u>Abstract.....</u>	<u>172</u>

Liste des abréviations

ACP	Analyse en Composante Principale
AFSSA	Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments
ANSES	Agence National de Sécurité
AGPI-LC n-3	Acide gras polyinsaturé à longue chaîne de la famille de l'oméga 3
ATSDR	Agence pour les substances toxiques et les maladies "Agency for Toxic Substances and Disease Registry"
Cd	cadmium
DHA	Acide docosahexaénoïque
DHE	Dose hebdomadaire d'Exposition
DHTP	Dose hebdomadaire tolérable provisoire
DJA	Dose Journalière Admissible
DJE	Dose Journalière d'Exposition
EPA	Acide docosapentaénoïque
EFSA	Autorité européenne de sécurité des aliments « European Food Safety Authority »
ETM	Eléments traces métalliques
FAO	Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture « Food and Agriculture Organisation »
FDA	"Food and Drug Administration"
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
H ₂ SO ₄	Acide sulfurique
HCl	Acide chlorhydrique
Hg	Mercure
HgT	Mercure total
HNO ₃	Acide nitrique
IARC	"International Agency for Research on Cancer"

JECFA	“Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives”.
LRARA	Laboratoire Régional d’Analyses et de Recherches Agadir.
KMnO ₄	Permanganate de potassium
MeHg	Méthylmercure
ONSSA	Office National de Sécurité Sanitaire des Aliments.
ONUAA	Organisation des Nations Unies pour l’alimentation et l’Agriculture
PC	Poids Corporel
PCBi	PolyChloroBiphényles indicateurs
P.F.	Poids frais
Pb	Plomb
SAA-FG	Spectrophotométrie d’Absorption Atomique - Four à graphite.
SAA-VF	Spectrophotométrie d’Absorption Atomique - Vapeurs froides.
SnCl ₂	Chlorure Stanneux
THQ	Quotient de danger « Target hasard quotient »
VTR	Valeur Toxicologique de Référence
WHO	Organisation mondiale de Santé « World Heath Organisation »

Liste des tableaux

Tableau 1 : Principales données physico-chimiques du plomb	16
Tableau 2 : Les coordonnées des sites de pêche des poissons prélevés... Erreur ! Signet non défini.	
Tableau 3 : Teneurs métalliques moyennes dans les différentes espèces de poissons issues de différentes régions du monde.	66
Tableau 4 : Teneurs maximales pour le plomb, le cadmium et le mercure dans les poissons étudiés (mg.kg^{-1} de poids à l'état frais) selon le Règlement.	67
Tableau 5 : Concentrations moyennes du cadmium chez les espèces étudiées (mg.kg^{-1} p.f.).	67
Tableau 6: Concentrations moyennes du plomb chez les espèces étudiées (mg.kg^{-1} p.f.).	70
Tableau 7 : Concentrations moyennes du mercure total chez les espèces étudiées (mg.kg^{-1} p.f.).	72
Tableau 8 : Etude des rendements en Cd, HgT et Pb.	76
Tableau 9 : Distribution du cadmium (mg.kg^{-1} P.F.) dans le foie de la sardine.	78
Tableau 10 : Distribution du plomb (mg.kg^{-1} P.F.) dans le foie de la sardine.	79
Tableau 11 : Distribution du mercure total (mg.kg^{-1} P.F.) dans le foie de la sardine.	79
Tableau 12: Distribution du cadmium (mg.kg^{-1} P.F.) dans les branchies de la sardine. .	81
Tableau 13 : Distribution du plomb (mg.kg^{-1} P.F.) dans les branchies de la sardine.	81
Tableau 14 : Distribution du mercure total (mg.kg^{-1} P.F.) dans les branchies de la sardine.	82
Tableau 15: Distribution du cadmium (mg.kg^{-1} P.F.) dans le muscle de la sardine.	83
Tableau 16 : Distribution du plomb (mg.kg^{-1} P.F.) dans le muscle de la sardine.	84
Tableau 17 : Distribution du mercure total (mg.kg^{-1} P.F.) dans le muscle de la sardine.	84
Tableau 18 : Répartition de l'inertie des ETM entre les axes F1 et F2 chez la sardine... ..	91

Tableau 19 : Matrice de corrélation (Pearson (n)) entre variables des ETM chez la sardine.....	93
Tableau 20 : Codes des variables et leurs coordonnées.....	93
Tableau 21 : Résultats de l'étude de la justesse par rapport au contrôle interne de qualité.....	94
Tableau 22 : Distribution des ETM (mg.kg^{-1} pf) dans le thon congelé (n=10).....	98
Tableau 23 : Teneurs moyennes en ETM dans le thon en conserve (mg.kg^{-1} p.f.), n=10	100
Tableau 24 : Recommandations de consommation de poissons par différents organismes	111
Tableau 25 :Doses hebdomadaires tolérables provisoires et doses journalières acceptables des ETM	112
Tableau 26: Estimation des DHE ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ pc. Semaine ⁻¹)et des DJTP ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ pc. jour ⁻¹) chez un adulte Marocain.	118
Tableau 27 : Débarquement des produits de la pêche par espèce et pourcentage de débarquement.....	119
Tableau 28 : destination des produits de la pêche pour l'année 2011	119
Tableau 29 : Pourcentage de la quantité de poissons débarqués et la quantité consommée.....	120
Tableau 30 : Quantité totale de poissons consommés	120
Tableau 31 : Estimation de la quantité (tonnes) de poissons consommée dans les zones d'étude.....	120
Tableau 32 : Estimation des quantités de poissons consommées, en 2011, dans chaque région (gramme/habitant/semaine).	121
.Tableau 33 : Estimations des DHE ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ pc. Semaine ⁻¹) par espèce et par région ...	122

Tableau 34 : Estimation des DHE au Hg.	123
Tableau 35 : Estimation des THQ chez un adulte Marocain.	125
Tableau 36 : Estimation des THQ pour le Hg.	126
Tableau 37 : Estimation des CMT (g/semaine) dans la région d'Agadir.....	128
Tableau 38 : Estimation des CMT (g/semaine) dans la région de Sidi Ifni.....	128
Tableau 39 : Estimation des CMT (g/semaine) dans la région de Laayoune.....	129
Tableau 40 : Estimation des CMT (g/semaine) dans la région de Dakhla	129
Tableau 41 : Estimation des CMT selon la taille du thon.....	130

Liste des équations

Équation 1 : loi de Beer-Lambert	46
Équation 2 : détermination des teneurs en Cd/Pb en mg.kg^{-1}	57
Équation 3 : détermination des teneurs en HgT en mg.kg^{-1}	59

Liste des figures

Figure 1 : Principales voies de transformations chimiques et biologiques du mercure dans l'environnement.	14
Figure 2 : Représentation schématique simplifiée du cycle biogéochimique du mercure.	15
Figure 3 : Bioamplification du mercure dans le réseau trophique.	19
Figure 4 : Modèle conceptuel de biodisponibilité des ETM.	21
Figure 5 : Influence de la concentration en élément essentiel (A) ou non essentiel (B) sur l'activité ou la croissance d'un organisme	23

Figure 6 : Carte du Maroc présentant les sites de pêche.	35
Figure 7 : Principe général de l'absorption atomique.	45
Figure 8 : Schéma simplifié des niveaux d'énergie et des transitions électroniques possibles.	45
Figure 9 : Schéma de base d'un appareil de spectrométrie d'absorption atomique.....	46
Figure 10 : Lampe à cathode creuse.	47
Figure 11 : Schéma du four en graphite.....	49
Figure 12 : Programme thermique en SAA-FG.	50
Figure 13 : Monochromateur en absorption atomique.....	51
Figure 14 : Courbe d'étalonnage du cadmium (logiciel WIZARD).....	64
Figure 15 : Courbe d'étalonnage du plomb (logiciel WIZARD).....	65
Figure 16: Courbe d'étalonnage du mercure total (logiciel AULAWIN).	65
Figure 17 : Distribution du cadmium, mercure total et plomb dans le foie de la sardine (mg.kg ⁻¹ PF).	80
Figure 18 : Distribution du cadmium, mercure total et plomb dans les branchies de la sardine (mg.kg ⁻¹ PF).....	83
Figure 19 : Distribution du cadmium, mercure total et plomb dans le muscle de la sardine (mg.kg ⁻¹ PF).....	85
Figure 20 : Distribution de Cd, Hg et Pb (mg.kg ⁻¹) dans les organes de la sardine au niveau du port d'Agadir.....	86
Figure 21 : Distribution de Cd, Hg et Pb dans les organes de la sardine au niveau du port d'Essaouira.....	87
Figure 22 : Distribution de Cd, Hg et Pb dans les organes de la sardine au niveau du port de Sidi Ifni.	88

Figure 23 : Distribution de Cd, Hg et Pb dans les organes de la sardine au niveau du port de Laayoune.	89
Figure 24 : Distribution de Cd, Hg et Pb dans les organes de la sardine au niveau du port de Dakhla.....	90
Figure 25 : Représentation graphique de l'analyse en ACP des ETM dans les organes de la sardine. A; Répartition de l'inertie entre les axes F1 et F2. B : Cycle de corrélation des variables. C : Carte factorielle des organes (B : branchies, F : foie et M : muscle).	92
Figure 26 : Distributions des concentrations moyennes en HgT par rapport à la longueur du thon congelé.	99
Figure 27 : Régression du taux de Hg (mg.kg ⁻¹) par rapport à la longueur (cm) R ² =0,908)	99

Liste des photos

Photo.1 : <i>Sardina pilchardus</i> (Walbaum, 1792).	37
Photo 2 : <i>Scomber scombrus</i> (Linnaeus, 1758).....	37
Photo 3 : <i>Plectorinchus mediterraneus</i> (Guichenot, 1850).	38
Photo 4 : <i>Trachurus trachurus</i> (Linnaeus, 1758).	38
Photo 5 : <i>Octopus vulgaris</i> (Cuvier, 1797).	39
Photo 6 : <i>Boops boops</i> (Linnaeus, 1758).	40
Photo 7 : <i>Sarda sarda</i> (Bloch, 1793).	40
Photo 8 : <i>Trisopterus capellanus</i> (Lacepède, 1800).	41
Photo 9 : <i>Conger conger</i> (Linnaeus, 1758).....	41
Photo 10 : <i>Thunnus thynnus</i> (Linnaeus, 1758).....	42

Photo 11 : Four à micro-ondes pour la digestion des échantillons.	55
Photo 12 : Spectrophotomètre d'absorption atomique - Four à graphite.....	56
Photo 13 : Analyseur du mercure total.	58

Annexes

Annexe 1: Distribution du cadmium dans les branchies de la sardine (mg.kg ⁻¹)	139
Annexe 2: Distribution du cadmium dans le foie de la sardine (mg.kg ⁻¹)	140
Annexe 3: Distribution du cadmium dans le muscle de la sardine (mg.kg ⁻¹)	141
Annexe 4: Distribution du plomb dans le muscle de la sardine (mg.kg ⁻¹)	142
Annexe 5 : Distribution du plomb dans le foie de la sardine (mg.kg ⁻¹)	143
Annexe 6: Distribution du plomb dans les branchies de la sardine (mg.kg ⁻¹)	143
Annexe 7 : Distribution du mercure dans le muscle de la sardine (mg.kg ⁻¹)	144
Annexe 8 : Distribution du mercure dans le foie de la sardine (mg.kg ⁻¹).....	145
Annexe 9 : Distribution du mercure dans les branchies de la sardine (mg.kg ⁻¹)	146
Annexe 10 : Bilan des essais inter laboratoires 2009-2010	147
Annexe 11 : Distribution du Cd, Pb et Hg (mg/kg pf) dans le thon congelé.	148
Annexe 12: Distribution du Cd, Pb et Hg dans le thon en conserve (mg/kg pf)	149
Annexe 13 : Estimation des DHE (µg.kg ⁻¹ p.c.) et THQ pour le thon congelé.....	149
Annexe 14 : Estimation des DHE (µg.kg ⁻¹ p.c.) et THQ pour le thon en conserve.....	150
Annexe 15 : Estimation des DHE (µg.kg ⁻¹ p.c.) et CMT (g/semaine) pour le thon congelé	150
Annexe 16 : Estimation des DHE (µg.kg ⁻¹ p.c.) et CMT (g/semaine) pour le thon en conserve.....	151

Annexe 17 :Concentrations moyennes (mg/kg poids frais) du cadmium, mercure et plomb dans les branchies, le foie et le muscle de la sardine d’Agadir, Essaouira, Sidi Ifni, Laayoune et Dakhla.....	151
---	------------

"Tout est poison, rien n'est poison. Tout est dans la dose" (Claude Bernard/ 1813 – 1878)

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Depuis quelques années, la consommation des produits de la mer, et plus spécifiquement le poisson, se retrouve au centre de l'actualité par rapport aux éléments ou composants bénéfiques à la santé, tels que les acides gras essentiels et principalement les acides gras polyinsaturés à longue chaîne de la famille des oméga-3, les protéines, les vitamines A, D et E et les éléments minéraux [1]. En effet, une portion de 150 g de poisson peut fournir, environ, de 50 à 60 pour cent des besoins protéiques journaliers d'un adulte [2].

De nombreuses études ont montré l'action potentielle de la consommation de poissons quant à la prévention des maladies cardiovasculaires et des maladies coronaires [3, 4], des accidents vasculaires cérébraux [5], de certains cancers [6-8], de la dépression [9, 10], et de certaines maladies neurodégénératives [11, 12].

Cependant, le poisson est également un contributeur parfois majoritaire de l'exposition à certains contaminants de l'environnement [13, 14]. Les éléments traces métalliques (ETM), tels que le mercure, le cadmium, le plomb et les polluants organiques persistants (Dioxines, Polychlorobiphényles, Polybromodiphényléthers, etc.) représentent un groupe de substances toxiques qui s'accumulent dans les tissus des poissons et se transfèrent le long de la chaîne alimentaire jusqu'à l'homme [15].

Les accidents successifs d'empoisonnement humains au mercure, au cadmium et au plomb, mis en évidence dans les pays industrialisés, ont placé le sujet de la pollution environnementale comme l'un des défis majeurs de notre temps. La révolution industrielle et technologique du 19^{ème} siècle s'est accompagnée d'un accroissement notable de rejets, dans l'environnement, par les humains de ces substances naturelles ou de synthèses qui ont des effets directs ou indirects sur la santé humaine et environnementale.

En 1956, les rejets, dans la baie de Minamata au Japon, d'une usine de pétrochimie qui produisait de l'acétaldéhyde, ont montré la présence de fortes concentrations de chlorure de méthylmercure. La forte contamination des produits de la mer (poissons et fruits de mer) entraîna une intoxication irréversible de la population locale, forte consommatrice de poissons et de fruits de mer. Cette contamination a entraîné la mort d'environ 1200 personnes, et quelques 2200 sont encore reconnues comme souffrant de la maladie de « Minamata » [16]. D'autre part, en 1970 en Irak, l'utilisation des produits organomercurels dans le pain était à l'origine d'une intoxication, de près de 6000 personnes. Ces incidents Japonais et Irakiens, et bien d'autres, ont permis d'approfondir les connaissances sur les conséquences de la contamination au mercure. En effet, l'exposition à plus long terme et à de plus faibles

taux de méthylmercure (MeHg) a permis de se rendre compte du pouvoir létal du mercure pour l'homme et les êtres vivants [17].

Des études récentes portent sur une intoxication qui a eu lieu dans une île d'Asie du Sud-Est (Chichigalpa), où quelque 200 000 personnes, essentiellement des agriculteurs, souffriraient d'une insuffisance rénale chronique. Les mesures ont révélé des teneurs en cadmium et en pesticides significativement plus élevées dans l'urine des personnes malades [18].

A Thiaroye sur mer, Dakar, Sénégal en Août 2008, dix-huit décès inexplicables d'enfants vivants dans un village ont été signalés suite à une intoxication due au plomb [19].

Au Maroc, le secteur des pêches joue un rôle essentiel dans l'économie, non seulement pour l'exportation, mais aussi en tant que pourvoyeur d'emploi et de revenu pour de nombreuses familles et de source de protéines pour une grande partie de la population. Les zones marines limitrophes des côtes marocaines, avec plus de 3600 km, comptent parmi les plus poissonneuses du monde et regroupent une flore et une faune considérables. Leurs ressources halieutiques, essentielles à la sécurité alimentaire et au développement du pays, sont aujourd'hui menacées d'une surexploitation aggravant les effets de la pollution préjudiciable à la survie de certaines espèces.

Depuis la Déclaration de Paris en 2005 et le Plan d'Action d'Accra en 2008, le Maroc a adopté deux plans, le Plan : « Maroc Vert » pour le secteur agricole et le Plan « Halieutis » pour le secteur de la pêche. Le but est de rendre l'agriculture et l'aquaculture plus compétitives ainsi que plus respectueuses de l'environnement et de contribuer davantage à la sécurité alimentaire du pays.

Le plan Halieutis adopté en Septembre 2009 tient compte du nouveau contexte international où la gestion durable des ressources halieutiques est devenue impérative. Pour le Maroc, il permet d'optimiser l'exploitation de nos ressources maritimes dans le but d'améliorer la contribution du secteur de la pêche à la sécurité alimentaire. En effet, le Plan Halieutis a pour principal objectif, entre autres, d'augmenter la consommation du poisson au Maroc à 16 kg/habitant/an contre 10 actuellement, notamment par le développement de l'aquaculture mais aussi par une modernisation des infrastructures et de la flotte de pêche tout en assurant la préservation des ressources à travers des plans d'aménagements.

L'Office National de Sécurité Sanitaires des Aliments (ONSSA) du Ministère de l'Agriculture, a mis en œuvre des plans de surveillance des contaminants de l'environnement (cadmium, mercure, plomb, HAP et PCB), dont l'objectif est de préserver la santé des consommateurs.

Law et Singh ont montré que la surveillance directe des taux d'ETM dans les organismes marins donne une meilleure indication sur l'état de pollution des eaux que dans les eaux et les sédiments [20]. En effet, les concentrations des métaux lourds dans les eaux naturelles sont, d'une part, très faibles, et d'autre part, présentent une variabilité temporelle difficilement quantifiable.

Les grandeurs granulométriques des sédiments et leur teneur en carbone organique influent sur la détermination de la concentration en ETM. De plus, il n'existe aucune méthode simple pour déterminer la biodisponibilité des métaux dans les sédiments. Sur la base de ces problèmes, l'utilisation d'organismes marins est le plus largement utilisée en tant que procédé pour surveiller les ETM dans le milieu marin [21].

Beaucoup de recherches ont été menées pour évaluer le niveau de métaux traces dans les tissus de poissons, tels que le foie, les reins, l'estomac, la peau, les branchies, les os, les muscles et la rate [22-24].

Le muscle est toujours analysé en raison des conséquences qu'il porte à la consommation humaine et risques pour la santé. Le foie est souvent recommandé, vue la concentration de nombreux contaminants avec des niveaux plus élevés que dans le muscle. Il joue un rôle important dans le stockage des contaminants, la redistribution, la désintoxication ou la transformation.

Dans ce travail, réalisé dans l'Unité de Toxicologie au Laboratoire Régional d'Analyses et de Recherches (LRAR) de l'Office National de Sécurité Sanitaire des Aliments (ONSSA) Agadir, nous avons choisi d'étudier trois éléments traces métalliques : le cadmium, le mercure et le plomb. Ils ont été sélectionnés pour leur toxicité et leur contamination connue des milieux aquatiques [25]. En effet, selon la Décision 2455/2001/CE [26] du conseil Européen modifiant la Directive Européenne de l'Eau 2000/60/CE, ces trois métaux ont été identifiés comme des « substances dangereuses prioritaires ».

Ce manuscrit présente quatre chapitres. Le premier chapitre, introductif, présente des informations générales sur les propriétés des éléments traces métalliques, leur occurrence dans les différents compartiments de l'environnement et leurs toxicités.

Le chapitre deux est consacré aux Méthodes et techniques expérimentales de détermination des ETM dans les produits de la pêche.

Le troisième chapitre décrit l'évaluation de la distribution du cadmium, plomb et mercure total, d'une part, dans quelques produits de la pêche de la région sud du Maroc et dans les différents organes de la sardine (*Sardina pilchardus*) d'autre part.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons aussi une étude bibliographique et nous caractérisons par des modèles le risque lié à la consommation des produits de la mer contenant des ETM.

Références bibliographiques

1. Storelli, M.M., *Potential human health risks from metals (Hg, Cd, and Pb) and polychlorinated biphenyls (PCBs) via seafood consumption: Estimation of target hazard quotients (THQs) and toxic equivalents (TEQs)*. Food and Chemical Toxicology, 2008. **46**: p. 2782–2788.
2. F.A.O. Consulté le 08 août 2015. *La situation mondiale des pêches et de l'aquaculture 2014*. 2014; Available from: <http://www.fao.org/3/a-i3720f/i3720f01.pdf>.
3. Daviglus, M.L., et al., *Fish consumption and the 30-year risk of fatal myocardial infarction*. N Engl J Med, 1997. **336**(15): p. 1046-53.
4. Kris-Etherton, P.M., W.S. Harris, and L.J. Appel, *Fish consumption, fish oil, omega-3 fatty acids, and cardiovascular disease*. Circulation, 2002. **106**: p. 2747-2757.
5. He, K., et al., *Fish consumption and incidence of stroke: a meta-analysis of cohort studies*. Stroke, 2004. **35**(7): p. 1538-42.
6. Hirose, K., et al., *Dietary factors protective against breast cancer in Japanese premenopausal and postmenopausal women*. Int J Cancer, 2003. **107**(2): p. 276-82.
7. Hughes, M.C., et al., *Food intake, dietary patterns, and actinic keratoses of the skin: a longitudinal study*. Am J Clin Nutr, 2009. **89**(4): p. 1246-55.
8. Norat, T., et al., *Meat, fish, and colorectal cancer risk: the European Prospective Investigation into cancer and nutrition*. J Natl Cancer Inst, 2005. **97**(12): p. 906-16.
9. Astorg, P., Couthouis, A., Bertrais, S., Arnault, N., Meneton, P., Guesnet, P., Alessandri, J. M., Galan, P. & Hercberg, S., *Association of fish and long-chain n-3 polyunsaturated fatty acid intakes with the occurrence of depressive episodes in middle-aged French men and women*. Prostaglandins Leukot Essent Fatty Acids, 2008. **78**: p. 171-82.
10. Timonen, M., et al., *Fish consumption and depression: the Northern Finland 1966 birth cohort study*. J Affect Disord, 2004. **82**(3): p. 447-52.
11. Huang, T.L., et al., *Benefits of fatty fish on dementia risk are stronger for those without APOE epsilon4*. Neurology, 2005. **65**(9): p. 1409-14.
12. Morris, M.C., et al., *Consumption of fish and n-3 fatty acids and risk of incident Alzheimer disease*. Arch Neurol, 2003. **60**(7): p. 940-6.
13. Llobet, J.M., et al., *Concentrations of arsenic, cadmium, mercury, and lead in common foods and estimated daily intake by children, adolescents, adults, and seniors of Catalonia, Spain*. J Agric Food Chem, 2003. **51**(3): p. 838-42.
14. Usero, J., et al., *Heavy metals in fish (Solea vulgaris, Anguilla anguilla and Liza aurata) from salt marshes on the southern Atlantic coast of Spain*. Environ. Int., 2003. **29**: p. 949–956.
15. Storelli, M.M., *Potential human health risks from metals (Hg, Cd, and Pb) and polychlorinated biphenyls (PCBs) via seafood consumption: estimation of target hazard quotients (THQs) and toxic equivalents (TEQs)*. Food Chem Toxicol, 2008. **46**(8): p. 2782-8.
16. Poissant, L., A. Dommergue, and C.P. Ferrari, *Mercury as a global pollutant*. Journal de Physique 2002. **IV 12**.
17. Atikessé, L., *Le profil de contamination alimentaire et les effets d'une multi-exposition environnementale à faibles niveaux de contaminants chez les INNUS de Sheshatshiu*. 2010, Université du Québec à Montréal.
18. *Le monde : mystérieuse-epidemie-au-nicaragua*. 2013; Available from: http://www.lemonde.fr/sciences/article/2013/09/23/mysterieuse-epidemie-au-nicaragua_3483068_1650684.html.
19. W.H.O. *events/Senegal*. 2008; Available from: (http://www.who.int/environmental_health_emergencies/events/Senegal2008_updateFR/fr/).
20. Law and Singh, *Relationships between heavy metal content and body weight of fish from the Kelang estuary, Malaysia*. Marine Pollution Bulletin, 1991. **22**(2): p. 86-89.

21. Phillips, D.J.H., *The chemistries and environmental fates of trace metals and organochlorines in aquatic ecosystems*. Mar. Pollut. Bull, 1995. **31** (4–12): p. 193–200.
22. Buggiani, S.S. and C. Vannucchi, *Mercury and lead concentrations in some species of fish from the Tuscan coasts (Italy)*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1980. **25**(1): p. 90-92.
23. Canli M. and Altı G., *The relationships between heavy metal (Cd, Pb, Cu, Fe, Zn, Cr) levels and the size of six Mediterranean fish species*. Environmental pollution 2003. **121** p. 129-136.
24. Wharfe, J.R. and W.L.F. Van Den Broek, *Heavy metals in macroinvertebrates and fish from the lower Medway estuary, Kent*. Marine Pollution Bulletin, 1977. **8**(2): p. 31-34.
25. Klassen, R.A., S. Douma, and A.N. Rencz, *Environmental and human health risk assessment for essential trace elements: Considering the role for geoscience*. Part A: Current Issues :Journal of Toxicology and Environmental Health 2010. **73**: p. 242-252.
26. *Directive 2001/2455/CE du Parlement Européen et du Conseil du 20 Novembre 2001 établissant la liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau et modifiant la Directive 2000/60/CE*. 2001.

CHAPITRE I : ETUDE **BIBLIOGRAPHIQUE ET** **GENERALITES**

I.1 Pollution en milieu marin

La surface de la terre est occupée à 71% par les mers et océans. En effet, la superficie totale du globe étant évaluée à 510072 millions de km², 361132 millions de km² sont occupés par les océans et leurs dépendances.

Le milieu marin est influencé par les organismes marins qui y vivent (facteurs biotiques) ainsi que par les conditions du milieu (facteurs abiotiques) tels que la température, la topographie, la luminosité et les changements climatiques. Ces facteurs biotiques et abiotiques peuvent être influencés par des pressions d'origine anthropiques qui entraînent des modifications rapides des propriétés physiques, chimiques et biologiques du milieu.

Le 20^{ème} siècle voit apparaître de nouvelles substances étrangères au milieu naturel, c'est ainsi que la pollution apparaît actuellement provoquant des effets nuisibles sur toute la planète.

Plus de 80% des pollutions marines ont une origine terrestre via les fleuves, par ruissellement ou par déversement par les stations d'épuration urbaines ou industrielles. Alors que 20% sont représentés par les pollutions marines dont l'origine les activités en mer tels que les rejets d'hydrocarbures ou d'autres substances chimiques, les pertes de cargaison ou les immersions de déchets et les rejets atmosphériques. Ces derniers sont représentés par la combustion des moteurs (Plomb, Soufre...) et les incinérateurs (composés aromatiques) [1]

Le milieu aquatique est jugé donc critique par un nombre d'observateurs et de scientifiques. Une étude sur ce sujet pourrait être abordée, suite à la lecture de nombreux articles de presse, sous un angle très alarmiste. Il ne faut pas cacher que la réalité est même parfois assez brutale, car entre l'épisode de Minamata et l'incident de Seveso en 1976 (intoxication par les vapeurs toxiques de dioxine), on a pu assister à une suite d'événements plus ou moins fâcheux qui ont mis en cause l'industrie chimique ou l'utilisation désordonnée de ses produits.

I.2 Bio indicateurs

Les substances chimiques libérées ou déversées par l'Homme dans l'environnement, accompagnées de leurs métabolites, s'ils ont des propriétés non biodégradables, peuvent s'accumuler dans un organisme vivant qui va alors constituer un témoin précieux de la pollution : bio indicateur biologique. C'est ce qui permet de surveiller la concentration en polluants dans leurs corps et peut par conséquent prévenir des dangers pour la santé.

Les bio indicateurs biologiques les plus utilisés sont les vertébrés représentés par les poissons vivants sur le fond de la mer (poissons plats) [2], et par les invertébrés (moules) [3].

I.3 Contamination métallique de l'environnement marin

Parmi les substances polluantes qui sont déversées chaque jour dans l'environnement, les éléments traces métalliques, ce sont des substances dangereuses de l'environnement aquatique à cause de leur rémanence et leur tendance à la bioaccumulation dans les organismes aquatiques [4, 5]. Ainsi, plusieurs études ont traitées le sujet de la contamination métallique dans, les sédiments, l'eau de mer et les organismes marins, dans les quatre coins du monde.

Au Maroc, quelques travaux ont été menés sur la détermination des ETM chez les mollusques bivalves [3, 6, 7], dans les sédiments marins [8-10] et chez plusieurs espèces de poissons [6, 11-14]. Ces travaux ont montré la présence du mercure, plomb et cadmium, avec des teneurs élevées, particulièrement dans les mollusques bivalves. Contamination due probablement, en général, et selon ces auteurs, à une activité anthropique.

I.4 Rappels généraux sur les ETM

Contrairement à la plupart des contaminants organiques, les éléments traces métalliques sont des constituants naturels dans les roches et dans les gisements minéraux. Ainsi, ces éléments sont présents à l'état de traces dans tous les compartiments de l'environnement [15]. Les ETM sont caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à 5 grammes par cm^3 . On retrouve dans certaines publications anciennes l'appellation de « métal pesant ».

Les premiers biochimistes ont découvert la notion des métaux lourds, en cherchant à caractériser les protéines qui contenaient du soufre. En effet, les sels du mercure, du plomb etc., solubles dans l'eau, une fois ajoutés à une solution aqueuse d'une protéine, conduisaient à la formation de précipités volumineux et très denses dus à une combinaison solide entre les fonctions soufrées de ces protéines et ces ions métalliques, selon la réaction suivante :



SH : fonction soufrée de la protéine (S = soufre, H = hydrogène)

M⁺⁺ : forme ionisée divalente de l'élément métallique (Hg^{2+} pour le mercure, Pb^{2+} pour le plomb et Cd^{2+} pour le cadmium).

L'appellation métaux lourds est cependant une appellation courante qui n'a ni fondement scientifique, ni application juridique [17].

La classification en métaux lourds est d'ailleurs souvent discutée car certains métaux toxiques (le zinc par exemple) ne sont pas particulièrement « lourds », alors que certains éléments toxiques ne sont pas tous des métaux (l'arsenic), d'où l'appellation « ETM » appliquée par la plupart des scientifiques au lieu de « métaux lourds » [13].

En chimie, ce sont les propriétés spécifiques (poids moléculaire, capacité à former des cations polyvalents...) qui définissent en général les métaux lourds. Anciennement, les chimistes nommaient " métaux lourds ", les métaux dont les sulfures précipitaient. Ils ont été aussi reliés par une masse volumique supérieure à 5 ou 6 g.ml⁻¹ ou numéro atomique supérieure à vingt [18].

En toxicologie, ils peuvent être définis comme des métaux à caractère cumulatif (souvent dans les tissus graisseux) ayant essentiellement des effets très néfastes sur les organismes vivants [19].

En nutrition et en agronomie, ils peuvent même être assimilés à des oligo-éléments indispensables à certains organismes, en particulier par leur action catalytique au niveau du métabolisme (des différences notables sont cependant observées entre espèces animales et végétales) [20]. Les métaux et métalloïdes jouent dans les processus vitaux, un rôle indispensable, néfaste, ou nul, selon leurs caractéristiques propres et la concentration à laquelle ils se trouvent dans les différents compartiments de l'environnement (sol, eau, végétal, animal, atmosphère) [21].

Pour sortir de ces ambiguïtés terminologiques, la plupart des scientifiques préfèrent à l'appellation métaux lourds, l'appellation «éléments en traces métalliques» ou par extension «éléments traces».

I.4.1 Caractéristiques générales des éléments traces étudiés

Nous avons choisis trois ETM (plomb, mercure et cadmium), le choix de ces éléments traces s'est fait selon plusieurs critères. Tout d'abord, ces trois éléments font parties des dix ETM considérés comme les plus préoccupants pour l'environnement et les plus toxiques pour les écosystèmes aquatiques [22].

D'autre part, les trois métaux présentent aussi quelques caractéristiques physico-chimiques communes :

- Ils se transportent, changent de forme chimique, mais ne se détruisent pas.
- ils ont une conductivité électrique élevée, qui explique leur utilisation dans de nombreuses industries.
- mais surtout, ils présentent une certaine toxicité pour l'homme [23], entraînant notamment des lésions neurologiques plus ou moins graves.

Les ETM n'ont aucun rôle physiologique, ils sont largement répandus dans notre environnement [24].

I.4.1.1 Cadmium

I.4.1.1.1 Généralités et sources

En 1808, le cadmium fut découvert par Magnus Martin af Pontin, mais c'est en 1817 que l'allemand Friedrich Stromeyer le prépara pour la première fois [25].

L'origine du nom cadmium vient du grec « kadmeia » ou du latin « cadmia », ancien nom donné au carbonate de zinc « calamine ». le cadmium était extrait de ce minerai dans les environs de la ville de Thèbes, qui fut fondée par Kadmos [26].

Le cadmium est un élément chimique de symbole Cd appartenant au groupe IIB des métaux de transition dans le tableau périodique des éléments de Mendeleïev avec un numéro atomique 48 et une masse atomique d'environ 112,4 g/mol [27]. C'est un métal blanc, mou et malléable. Il ternit au contact de l'air [28]. A l'état naturel, les ions Cd^{2+} ne forment pas de liaisons stables avec le carbone, mais ils peuvent être intégrés dans des complexes stables avec des composés organiques comme les cyanures et les amines [29]. En effet, l'ion (Cd^{2+}) est un accepteur intermédiaire qui peut former des complexes stables avec des bases de Lewis avec une affinité plus forte pour le soufre que pour l'Azote et l'Oxygène [30, 31].

Les principales sources d'exposition au cadmium de la population générale sont :

- la nourriture : le Cd est présent de façon importante dans certains aliments comme les fruits de mer, les abats, certaines céréales (riz, blé, etc.), les champignons et les légumes et, dans une moindre mesure, dans le poisson, les fruits et la viande [32].
- l'eau : l'apport de cadmium dans l'eau de boisson est en général inférieur à 0,1 µg/l [32].

- les feuilles de tabac : le tabagisme constitue un apport important de cadmium (environ 1 µg par cigarette) [33]. Les apports moyens journaliers sont d'environ 10 à 35 µg chez l'adulte non-fumeur [34].

I.4.1.1.2 Utilisation du Cd par l'homme

Le cadmium est principalement un sous-produit de l'industrie métallurgique du zinc, sous forme de sulfure de cadmium en association avec du sulfure de zinc, mais également du plomb, du cuivre ou des phosphates, aussi bien lors de l'extraction, que de la fonte ou du raffinage de ces minerais [35].

Le cadmium utilisé souvent est sous forme métallique (80%), comme électrode négative, notamment des batteries d'accumulateurs rechargeables Ni-Cd ou de piles électriques alcalines. Il est utilisé (Environ 10%), comme pigments de couleur rouge foncée et jaune de peintures, de verres, d'émaux ou de matières plastiques. Ces pigments à base de cadmium sont extrêmement résistants à hautes températures. Le cadmium peut être utilisé pour réduire les points de fusion de certains alliages, notamment dans des baguettes de soudure ou de brasure, dans la fabrication de roulements à billes, de câbles électriques, de cellules photoélectriques et de semi-conducteurs. Le cadmium est également déposé par des procédés électrolytiques ou par trempage (cadmiage) sur des métaux afin de leur conférer un revêtement anticorrosion. Il est également présent comme stabilisant pour les matières plastiques, comme le polychlorure de vinyle (PVC), afin de leur conférer une plus grande résistance à la chaleur et aux rayonnements ultraviolets. Il est présent à l'état d'impureté dans certains engrais phosphatés, dans certains métaux ferreux ou non ferreux, lors de la combustion de matières organiques d'origine fossile (pétrole, gaz, charbon...) et dans les boues des usines de traitement des eaux usées et d'incinération. Il est utilisé comme composé luminescent pouvant être employé entre autres dans les tubes cathodiques, les lampes fluorescentes et les compteurs à scintillations. Il sert aussi comme semi-conducteur dans des cellules photovoltaïques et autres produits électroniques (ex : photorécepteur dans le système électro photographique des photocopieurs). Le cadmium entre aussi dans diverses réactions chimiques, notamment comme catalyseur [36].

I.4.1.2 Mercure

I.4.1.2.1 Généralités et sources

Le mercure est l'élément de numéro atomique 80, de masse atomique 200. Son symbole chimique Hg, du mot grec latinisé *hydrargyrum* est tiré du fait que c'est le seul métal à l'état liquide dans les conditions normales de température et de pression, c'est un argent liquide ou « vif argent ». Il se divise par l'agitation en fines gouttelettes [37].

Le mercure est un métal dont la dynamique dans l'environnement est conditionnée par trois propriétés fondamentales :

- physique, par sa volatilité à température ambiante,
- chimique, par la stabilité de ses liaisons avec le carbone et le soufre,
- biologique, par sa très forte bioconcentration et sa toxicité.

Le Hg est présent naturellement dans l'écorce terrestre. On le rencontre sous trois états fondamentaux dans l'environnement : les vapeurs de mercure Hg^0 , les composés inorganiques Hg^{2+} et les composés méthylés $\text{CH}_3\text{-Hg}$ et $(\text{CH}_3)_2\text{-Hg}$ [37].

I.4.1.2.2 Cycle Biogéochimique du mercure

Le mercure est un élément abondant dans l'environnement, la grande majorité du Hg libéré dans l'atmosphère est sous forme inorganique (Hg^0 , Hg^+ ou Hg^{2+}).

Sous sa forme élémentaire gazeuse (Hg^0), le mercure est volatil et peu réactif. Du fait de sa volatilité et son long temps de séjour dans l'atmosphère (environ 1 an), les particules du mercure voyagent sur de longues distances à l'aide des vents dominants et des courants marins. Après oxydation, le mercure élémentaire gazeux se transforme en mercure divalent Hg^{2+} . Sous cette forme il est réactif et soluble, c'est pourquoi il est majoritairement présent dans le milieu aqueux, où deux réactions chimiques essentielles vont rentrer en compétition : la réduction et la méthylation (figure 1), cette dernière réaction donne la forme toxique du mercure, le méthylmercure qui se bio accumule facilement à travers la chaîne trophique.

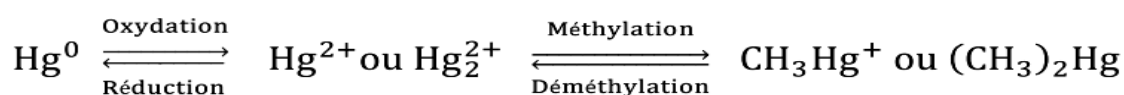


Figure 1 : Principales voies de transformations chimiques et biologiques du mercure dans l'environnement [38].

La figure 2 illustre de manière simplifiée le cycle biogéochimique du mercure dans l'environnement, ainsi que les interactions mises en jeu entre les différents compartiments de notre environnement.

La présence de mercure dans l'eau de pluie, qui retombe sur les continents et la mer, résulte à la fois de la stabilité de Hg^0 dans l'eau, de son oxydation et de son adsorption subséquente sur les aérosols. La forme monométhylée, issue de la décomposition du diméthylmercure, constitue 1% ou moins du mercure dans les précipitations.

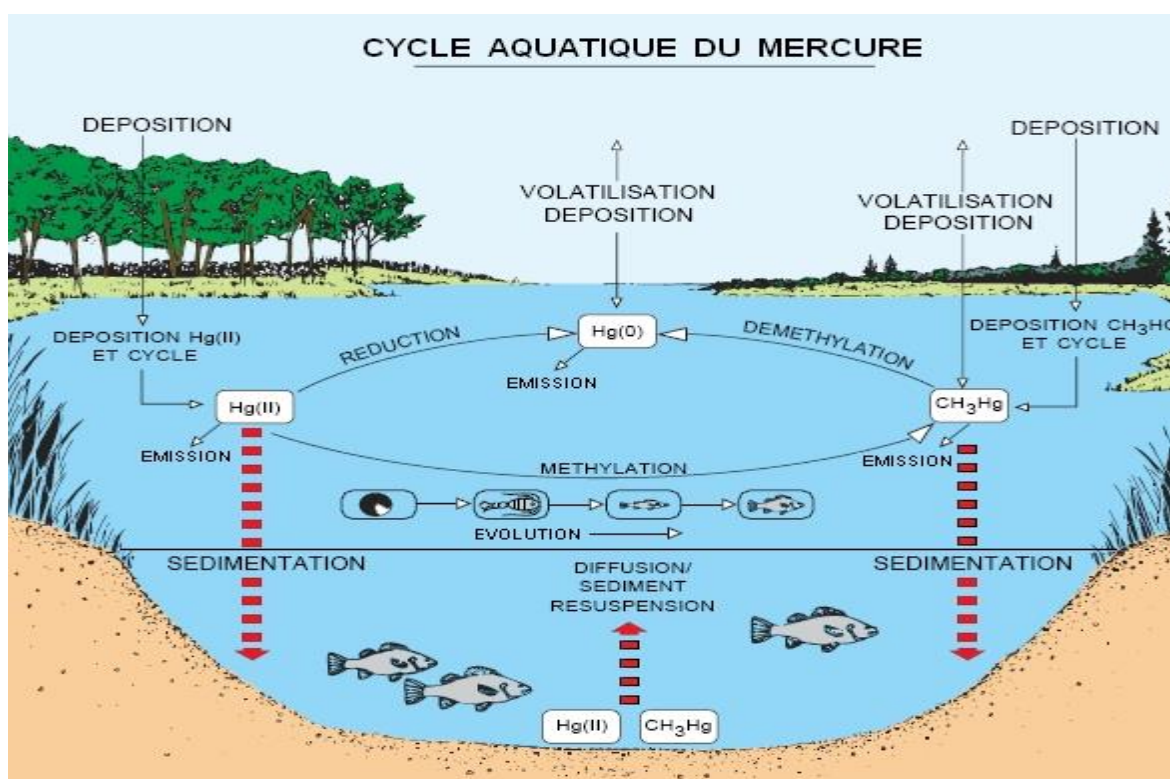


Figure 2 : Représentation schématique simplifiée du cycle biogéochimique du mercure.

I.4.1.2.3 Utilisation du mercure par l'homme

La combustion de produits fossiles, la déforestation, l'exploitation minière et l'implantation de complexes hydroélectriques sont des activités anthropiques qui produisent et rejettent des particules de mercure dans l'environnement [39-41]. Le mercure est utilisé à plusieurs fins et comme constituant de plusieurs produits : batteries, thermomètres, baromètres, amalgames dentaires, peintures, teintures, interrupteurs, thermostats, fongicides, vaccins, et il est encore utilisé dans certains laboratoires de recherche [42-44]. Le mercure est aussi largement employé dans l'orpaillage artisanal pour s'amalgamer avec l'or [41].

Le mercure peut provenir d'une source de contamination telle que, lampe au mercure (par exemples : 22 mg/ lampe de 125 watts, 34 mg/ lampe de 175 watts); tube fluorescent (par exemple : < 0,05 % du poids d'un tube régulier) [45].

I.4.1.3 Plomb

I.4.1.3.1 Généralités et sources

Le plomb est l'élément de numéro atomique 82. Il existe sous forme métallique, inorganique, et organique. Il prend une forme inorganique lorsqu'il est associé à certains composés pour former des sels de plomb (chlorure, nitrate, oxyde, phosphate et sulfate) (**Erreur ! Source du envoi introuvable.**). Le plomb organique se présente sous forme de plomb tétra méthyle et tétra éthyle ; ces deux composés étaient utilisés pour augmenter l'indice d'octane dans l'essence [46].

Tableau 1 : Principales données physico-chimiques du plomb [46].

Nom	Masse molaire (g/mole)	Solubilité dans l'eau	Point de fusion	Point d'ébullition (°C)	Tension de vapeur	Aspect
Pb, plomb métallique	207,2	insoluble	327	1740	0,133 kPa à 973°C	Solide gris
PbO ₂ , dioxyde de plomb	239,2	insoluble	290	-	-	Poudre cristalline
PbO, oxyde de plomb	223,21	Peu soluble	888 à 897	1472	-	Cristaux jaunes

Le plomb est un produit naturel de la désintégration de l'uranium [25]. Le plomb a deux états d'oxydation 2⁺ et 4⁺. L'état tétravalent est un très fort oxydant, mais il n'est pas fréquent dans l'environnement, en revanche l'état divalent est le plus stable dans l'environnement [28]. Les apports naturels de plomb dans l'environnement ne représentent qu'environ 4% des émissions totales et se font essentiellement sous forme inorganique [27, 47]. Les émissions de cet élément sont donc notamment liées à des activités anthropiques, l'industrie minière, la métallurgie et la sidérurgie représentent environ 80% des émissions de Pb dans l'environnement [47-51].

L'exposition alimentaire (denrées alimentaires et eau de boisson) est la voie principale d'exposition au plomb.

Une enquête environnementale (Projet Plomb-Habitat) a été réalisée auprès d'un échantillon de 484 enfants issus de l'enquête d'imprégnation de la population française. Elle comportait des observations sur le logement et son occupation, ainsi que des prélèvements d'eau de robinet, de poussières domestiques, de sols extérieurs, de peinture et éventuellement d'autres sources connues de plomb (cosmétiques, plats) pour analyse. Les sources majeures d'exposition (en dehors de l'exposition alimentaire) des enfants sont : la peinture au plomb, la poussière et la contamination du sol [46].

I.4.1.3.2 Utilisation du plomb par l'homme

L'utilisation du plomb est directement liée à la métallurgie. La métallurgie a connu son apogée sous l'empire romain, lorsque le plomb était utilisé pour la production de la monnaie, les canalisations, la vaisselle, etc.

Actuellement, plusieurs applications de ce métal sont trouvées, ainsi, le plomb avec l'arsenic et l'antimoine sont utilisés encore dans la fabrication de munitions de guerre ou de chasse [26]. Le Pb est utilisé dans l'industrie du verre et il est d'une grande utilité pour construire des protections pour atténuer les rayons γ , les rayons X. Les accumulateurs électriques sont devenus la principale utilisation du plomb [26, 48]. En 2004, les batteries au plomb, destinées à l'automobile ou à l'industrie, représentent 72% de la consommation de plomb. Le plomb est considéré comme un polluant à l'échelle du globe [52]. Dans les écosystèmes, il est considéré comme un élément non mobile et est majoritairement retrouvé associé aux particules [53].

I.4.2 Caractéristiques et les formes physico-chimiques des ETM dans le milieu aquatique

Les particules inorganiques en suspension ou déposées dans les écosystèmes aquatiques, peuvent former une liaison avec une fraction des éléments traces. Cette association dépend en effet non seulement de la température, du pH et de la salinité, mais aussi de l'état physico-chimique de l'absorbant et de la concentration des ions absorbés [27, 54, 55]. Une partie de ces ETM est sous forme de colloïdes ou de chélates ce qui rend leur classification difficile en fraction soluble ou particulaire [56]. Bref, les ETM se trouvent dans le milieu aquatique sous trois formes :

- Forme dissoute.

- Forme colloïdale.
- Forme particulaire.

I.5 Transport et accumulation des ETM par les organismes marins.

I.5.1 Bioaccumulation des ETM dans les organismes marins

La bioaccumulation est le processus d'assimilation et de concentration des ETM dans l'organisme. Le processus se déroule en trois temps :

- l'assimilation,
- la bioaccumulation par l'individu, ou bioconcentration,
- la bioaccumulation entre individus, ou bioamplification.

I.5.1.1 Assimilation

L'exposition aux polluants peut être réalisée à travers deux voies principales : la voie externe, par contact (par l'air ou l'eau...) qui provoque un phénomène d'adsorption (la substance toxique reste à la surface), et la voie interne par assimilation ou absorption.

L'absorption -a fortiori- le contact avec un polluant- n'est pas nécessairement dangereux. D'après Miquel, le degré du danger en question dépend d'une part, des concentrations du polluant et d'autre part, de la fraction soluble (bio disponible à 95 %) du métal ; l'autre fraction, insoluble, peu bio disponible étant éliminée par différentes voies : voie solide (fèces), voie liquide (urine), voie cutanée (sueur) [57].

La partie soluble bio disponible, assimilable, se concentre dans certains organes. C'est ce qu'on appelle l'organotropisme. Parmi les organes d'accumulation des polluants, le foie, siège de métabolisation (transformation des matières), ou le rein, siège de l'excrétion.

Selon la nature des métaux, le cadmium, par exemple, se concentre presque exclusivement dans le tube digestif, le foie et les reins. Le plomb diffuse également dans la peau, les muscles, la colonne vertébrale. Le mercure, dans sa forme organique, diffuse dans le système nerveux et le fœtus.

I.5.1.2 Bioaccumulation par l'individu : Bioconcentration

La bioaccumulation concerne tous les ETM en général, mais plus particulièrement le mercure, lorsqu'il est présent sous forme de méthylmercure.

Il existe d'importantes différences selon les espèces et les métaux. Les organismes vivants concentrent les ETM beaucoup plus que l'eau et l'air. Mais l'analyse des transferts met en évidence une hiérarchie entre les espèces, classées selon leur propension à concentrer les ETM. Les fruits de mer, mollusques et crustacés, et dans une moindre mesure, certains poissons sont d'excellents « capteurs de polluants ».

Les concentrations de cadmium et de plomb chez les poissons sont de deux à dix fois inférieures à celles des mollusques et crustacés mais concentrent beaucoup le mercure, notamment le méthylmercure. Certains éléments dans certaines espèces induisent des protéines -les métallothionéines- dont l'un des rôles est de « détoxifier » les métaux toxiques.

I.5.1.3 Bioaccumulation entre individus : Bioamplification

Le polluant, présent dans les algues et les microorganismes (premier niveau trophique) est ingéré par un herbivore, lui-même proie pour un carnivore, lui-même proie d'un super carnivore, animal ou homme. Ce processus classique appelé « transferts trophiques » permet le passage du polluant depuis le premier niveau jusqu'au bout de la chaîne, consommateur final, on se trouve donc avec un consommateur final ayant bio accumulé les formes solubles des métaux.

Dans certains cas, les concentrations des métaux augmentent au fur et à mesure que l'on progresse dans la chaîne trophique. C'est le cas, par exemple, du plomb et surtout du mercure sous la forme méthylée. Le mercure s'accumule à chaque étape et se retrouve concentré en bout de la chaîne alimentaire, notamment dans les gros poissons piscivores. On appelle ce phénomène la « bioamplification » ou la « bio magnification » (figure 3).



Figure 3 : Bioamplification du mercure dans le réseau trophique.

I.5.2 Accumulation préférentielle des métaux dans les divers organes de poisson

Plusieurs études ont montré, qu'en général, le foie, les branchies et les reins sont des organes qui participent à la détoxification de l'organisme après exposition à des solutions métalliques, ils sont susceptibles d'accumuler des quantités plus importantes en ions métalliques [58].

Les ETM peuvent être stockés sous forme de dépôts granuleux dans le cytoplasme. Ils peuvent également précipiter sous formes de sels minéraux insolubles (ex. : sélénure de mercure). Enfin, ils peuvent être liés avec des protéines de faible poids moléculaire, comme les métallothionéines, localisées au niveau des branchies, du foie, des reins, de l'intestin et en faible quantité dans le sang [59].

I.5.2.1 Branchies

Les branchies constituent un organe en contact directe avec le milieu extérieur, elles apportent donc une information essentielle quant à la contribution de la voie directe (respiration) dans la contamination de l'individu.

I.5.2.2 Foie et Muscles:

Comme les branchies qui accumulent les éléments présents dans le milieu de vie du poisson, le foie est recommandé en tant qu'indicateur des pollution aquatique[60]. Il est considéré comme étant un organe d'accumulation, siège de métallisation de certains éléments et constitue l'organe principal de détoxification de l'organisme.

Enfin, les ETM présentent peu d'affinité pour les muscles, excepté pour le mercure qui est un élément lipophile [61].

I.5.3 Mécanismes de régulation

I.5.3.1 Formes

La diffusion du métal (et de ses complexes), de la solution vers la surface biologique, est fonction de la concentration du métal en solution et de la chimie des équilibres s'établissant à l'interface entre l'organisme et son milieu [62].

La complexation des métaux au niveau de sites à la surface des barrières biologiques repose sur une forte électropositivité des métaux en solution [62].

Les ETM peuvent franchir la membrane cellulaire de manière passive ou active, mais cette traversée met en jeu des mécanismes dont la nature exacte n'est que partiellement connue. En effet, selon les données disponibles dans la littérature, et d'après la théorie du modèle de l'ion libre (Free Ion Activity Model ou FIAM-Morel, 1983- figure 4), indiquant que tout ligand présent dans le milieu, est capable de complexer l'espèce M^{Z+} et de réduire son activité en solution, via un phénomène de compétition avec les sites de fixation au niveau de la barrière épithéliale. Cependant, des cas exceptionnels à ce modèle existent, il s'agit de la diffusion passive, pour un complexe métallique neutre lipophile (diffusion facilitée, dans le sens du gradient de concentration par un transporteur) ; et le transport actif (contre le gradient de concentration, nécessitant de l'énergie ATP) [63].

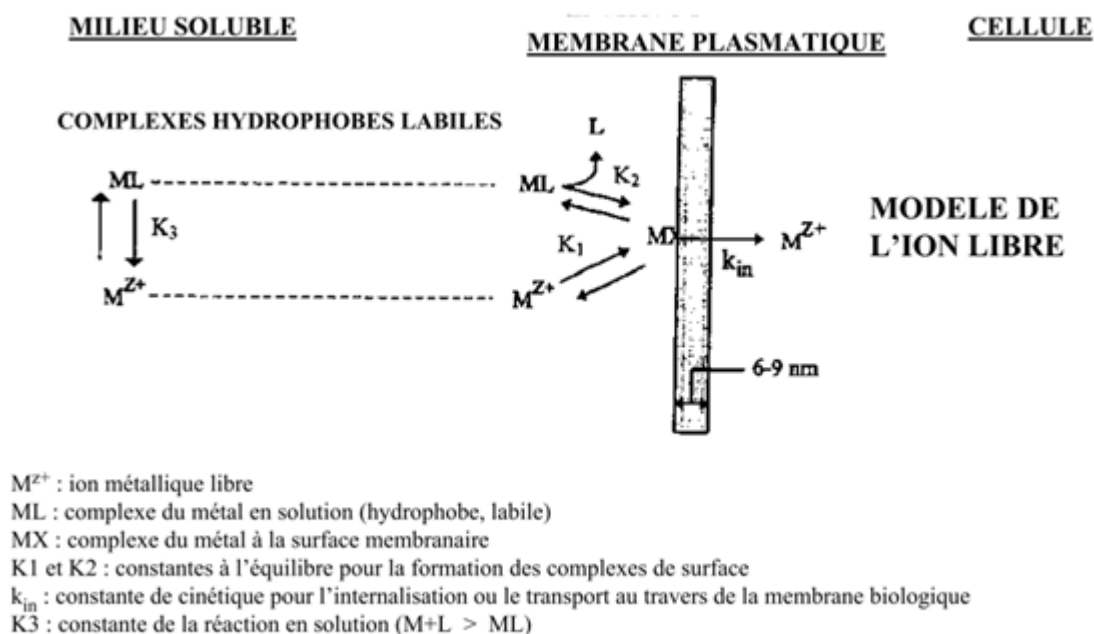


Figure 4 : Modèle conceptuel de biodisponibilité des ETM.

Dans le cytoplasme, les métaux peuvent se fixer sur des ligands intracellulaires. En effet, cette complexation se fait par l'intermédiaire de groupements thiols (-SH), ils sont portés par des acides aminés « libres » (cystéine), des peptides (glutathion), des protéines (métallothionéines), mais aussi par des acides nucléiques au niveau de leurs groupements amines [64]. Une fois arrivés au niveau intracellulaire, les métaux seront libérés dans le milieu circulant (sang) ou vers les cellules adjacentes.

L'élimination des métaux se fait par les voies rénales et digestives [65] :

* par liaison à des protéines non spécifiques de haut poids moléculaire,

- * par liaison à des protéines spécifiques de faible poids moléculaire,
- * par mobilisation dans des inclusions intracellulaires,
- * par une dé méthylation chez certains mammifères et les poissons [66].

Parmi les différents processus d'adaptation ou de défense qui peuvent être activés chez les bivalves en réponse à la contamination par les ETM, les métallothionéines, protéines de faible poids moléculaire et possédant de fortes potentialités de fixation.

Chez les poissons, ces protéines sont rencontrées à des taux variables dans les branchies, le foie, les reins et l'intestin. Des teneurs faibles ont été relevés dans le sang [67-69]. Ces métallothionéines sont capable de retirer les éléments métalliques du circuit métabolique, de les accumuler et par conséquent protéger et augmenter la tolérance vis-à-vis de ces métaux [70, 71]. De même ces protéines peuvent jouer un rôle régulateur de certains ions (Cu et Zn).

I.5.3.2 Régulation:

Les relations existant entre les concentrations métalliques dans le milieu et celles dans les organismes ont mis en évidence trois types:

- La quantité du métal excrété par les organismes est proportionnelle à la quantité présente dans son corps.
- L'organisme a un pouvoir d'excrétion limité et tend à stocker le métal dans les tissus sous forme non toxique. Dans ce cas, la concentration interne tend à augmenter avec l'âge et l'état d'équilibre n'est jamais atteint.
- L'organisme augmente son taux d'excrétion en réponse à une absorption accrue, ainsi, la concentration interne reste sensiblement constante pour des concentrations très variables dans l'environnement.

I.6 Effets des ETM sur la santé humaine

I.6.1 Notion de toxicité:

Si le terme "toxique" évoque des cas de pollution graves et spectaculaires, ce sont surtout les effets toxiques à moyen et à long terme qui présentent le plus de danger pour l'homme et son environnement.

Un produit toxique peut toucher les organismes aquatiques de deux manières: Soit par contamination directe (absorption ou adsorption), soit par contamination indirecte, du fait de la consommation d'espèces contaminées. Dans ce cas, on peut avoir un phénomène de bioaccumulation le long de la chaîne alimentaire, ce qui représente un risque réel pour l'homme qui se situe toujours en fin de la chaîne.

Si on se réfère à une échelle de temps et d'effets, on peut distinguer plusieurs toxicités :

- La toxicité aiguë, dont les effets à court terme apparaissent à la suite d'une exposition de durée brève. Dans le cas des milieux aquatiques, ce sont toujours des mortalités massives, donc spectaculaires, de poissons qui sont le plus médiatisées.
- La toxicité à moyen et à long terme qui apparaît pour des expositions de longue durée à des concentrations faibles. Les effets sont variables : altération du développement, de la reproduction, du comportement, etc.

Les toxicités aiguës sont évaluées par les teneurs en matières inhibitrices et en micropolluants ; Il existe trois principales familles de micropolluants :

- Les éléments traces métalliques (mercure, plomb, cadmium, chrome, cuivre,...),
- Les composés organiques de synthèse,
- Les produits radioactifs.

Les ETM occupent une place prépondérante dans notre monde moderne car ils interviennent dans la plupart des secteurs d'activité. Par ailleurs, ils sont, pour beaucoup d'entre eux, indispensables au monde vivant, comme les éléments essentiels (fer, zinc...). Ces derniers, présentent deux seuils, un seuil de déficience en deçà duquel l'organisme est en déficience et un seuil de toxicité au-delà duquel l'élément est en excès et devient toxique (figure 5-A). Pour les éléments non essentiels, comme le mercure, le plomb et le cadmium, seul le seuil de toxicité existe (figure 5-B) [72].

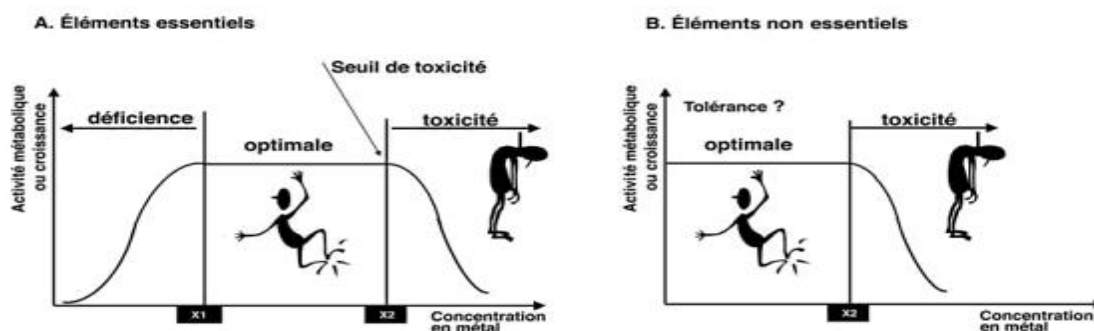


Figure 5 : Influence de la concentration en élément essentiel (A) ou non essentiel (B) sur l'activité ou la croissance d'un organisme [73]

Le cadmium (Cd), le plomb (Pb) et le mercure (Hg) sous sa forme organique (méthylmercure, MeHg), sont les polluants particulièrement visés, à cause de leur large distribution et leurs implications profondes dans la santé humaine [74, 75].

Les ETM peuvent se présenter dans l'alimentation des volailles et des animaux d'élevage. La farine de poisson utilisée pour nourrir la volaille et d'autres animaux d'élevage destinés à la consommation humaine, peut entraîner une hausse du niveau des ETM. De ce fait, le plan national de contrôle et de surveillance des contaminants de l'environnement a intégré la farine de poisson à partir de l'année 2015.

I.6.2 Toxicité du mercure:

La toxicité du mercure est établie depuis l'Antiquité. Le mercure est un métal très réactif dans le milieu où il se trouve (température, composition chimique...). Il peut former dans l'organisme des liaisons avec les molécules de la cellule vivante (acides nucléiques, protéines...), ce qui entraîne la modification de leur structure ou l'inhibition de leurs activités biologiques.

Le mercure est à l'origine de maladies professionnelles. L'intoxication par le mercure est appelée l'hydrargie ou hydrargyrisme, elle se caractérise par des lésions des centres nerveux se traduisant par des tremblements, des difficultés d'élocution, des troubles psychiques etc.

Le mercure est le seul élément chimique dont l'introduction dans le milieu marin par l'activité humaine ait entraîné la mort de l'homme. Quarante-huit décès, sept cents paralysés et plusieurs milliers d'individus atteints ont été recensés suite au déversement de cent cinquante tonnes de mercure dans la baie de Minamata au sud du Japon au cours des années cinquante et soixante. Cette maladie tragique fut le résultat de l'ingestion par des pêcheurs et leur famille de poissons contaminés par le méthylmercure [76].

En dehors du milieu professionnel, le mercure est repéré comme un élément toxique, et plus particulièrement néphrotoxique, (agissant sur les reins), et neurologique. Les symptômes sont des troubles mentaux plus ou moins graves, une salivation excessive (ptyalisme), des douleurs abdominales, des vomissements, de l'urémie (accumulation d'urée liée à une insuffisance de la fonction rénale) [77].

La toxicité du mercure varie selon les formes chimiques du mercure :

- le mercure sous forme liquide (Hg^0). Cette forme est peu toxique car très peu absorbé par voie orale.

- le mercure métallique sous forme de vapeur (Hg^0). Le mercure, en chauffant, se transforme en vapeur. Il n'est plus ingéré (dans l'estomac) mais inhalé, et va, par conséquent, dans les poumons et dans le sang. Le mercure est alors transporté dans les différentes parties du corps, notamment dans le cerveau, organe cible des intoxications par vapeurs mercurielles. Lorsque les vapeurs ont pour origine l'amalgame, une partie est avalée et solubilisée dans la salive, et absorbée par l'estomac.

- le mercure sous forme ionisée peut pénétrer dans le corps par inhalation ou par voie cutanée. Ce qui explique que les racines des dents peuvent être chargées en mercure, après la pose d'un amalgame. Ces formes se concentrent notamment dans le foie et les reins.

- Le mercure organique a déjà été absorbé et assimilé par un organisme vivant et se retrouve dans les tissus carbonés de celui-ci. Il peut être à nouveau ingéré par un autre (exemple : mercure absorbé par les poissons et crustacés, concentré dans les parties digestives, elles-mêmes consommées par les humains). Cette forme est très toxique.

Le mercure peut pénétrer dans l'organisme selon deux voies principales, l'inhalation et l'ingestion.

Un cas particulier de l'absorption du mercure par la voie cutanée n'apparaît qu'à la suite d'intoxications accidentelles (contact de la peau avec du mercure liquide) ou cosmétiques (savon à base d'iodure de mercure utilisé en Afrique pour blanchir la peau) [77].

L'inhalation : à température ambiante, le mercure liquide se transforme en vapeur, cette vapeur peut être inhalée et est très facilement absorbée. C'est le cas par exemple de certains dérivés organiques volatiles, comme le diméthylmercure, qui pénètrent également dans l'organisme par inhalation.

L'ingestion : elle concerne essentiellement les formes organiques de mercure, qui peuvent être absorbés par l'intermédiaire de la nourriture.

Les principales cibles des composés inorganiques du mercure sont, le système nerveux central (forme métallique Hg^0), les reins (forme ionisé Hg^{2+}) et, éventuellement, la peau. Pour les composés organiques, la neurotoxicité est prédominante.

Si la présence du mercure méthylé dans la chair de poisson ne peut occasionner une toxicité létale que dans des cas extrêmes, elle peut provoquer des problèmes neurologiques allant du tremblement à la paralysie chez les gros consommateurs de certains poissons carnivores, même lorsque ces derniers ont été pêchés dans des régions très éloignées des sources de contamination. En particulier, des retards du développement psychomoteur, résultant de l'absorption de méthylmercure lors de la phase embryonnaire ou lors de l'allaitement,

ont été détectés chez des enfants ; c'est pourquoi les recommandations de l'OMS insistent sur la prévention auprès des femmes enceintes ou qui allaitent.

Pour simplifier, on peut dire qu'on peut avaler sans risque une bille de mercure, mais il ne faut ni respirer une vapeur de mercure, ni ingérer un mercure déjà transformé sous une forme organique [77].

I.6.3 Toxicité du plomb

Le plomb peut pénétrer dans l'organisme humain par trois voies :

- inhalation : le Pb peut être inhalé sous forme de vapeur ou de poussière de plomb (oxyde de plomb)
- ingestion : il peut être inhalé et ingéré à la suite des processus d'épuration pulmonaire, il peut être aussi ingéré directement avec les aliments. Chez les jeunes enfants, le plomb peut être ingéré avec les poussières se trouvant sur les mains ou sur les objets portés à la bouche.
- cutanée, plus rarement

Chez les jeunes enfants, le plomb peut pénétrer par le tube digestif qui est la principale voie d'entrée dans l'organisme. L'absorption digestive du plomb est augmentée par la vitamine D, les régimes riches en graisses ou carencés en calcium et en fer [46].

Le plomb peut passer de la mère au fœtus, via la barrière placentaire. Il peut passer également après la naissance à l'enfant au travers le lait maternel [46]. Une fois absorbé par l'organisme, le plomb peut atteindre le foie, les reins, la rate, la moelle osseuse (avec une quantité de 5 à 10% de Pb total dans l'organisme), et surtout les os (avec 90% du Pb total dans l'organisme) par l'intermédiaire du sang ou la quantité totale ne présente que 1 à 2% du Pb total. Le plomb accumulé peut être libéré dans le sang pendant toute la vie d'une personne [46].

L'élimination du Pb se fait principalement (75%) dans les urines. 25% du Pb sont éliminés dans les fèces. Le plomb est également excrété par les tissus riches en protéines soufrées comme les ongles et les cheveux.

Le saturnisme désigne l'ensemble des manifestations de l'intoxication par le plomb. Les principaux organes cibles sont : le système nerveux, les reins et le sang.

D'après une étude récente réalisée par l'ANSES, l'exposition chronique au plomb provoque une toxicité rénale chez les adultes, et une neurotoxicité chez les jeunes enfants [78].

Le plomb bloque plusieurs enzymes nécessaires à la synthèse de l'hémoglobine. Ces effets sanguins aboutissent à une diminution du nombre des globules rouges et à une anémie.

L'administration de fortes doses de plomb a induit des cancers du rein chez de petits rongeurs. En revanche, il n'a pas été mis en évidence de surmortalité par cancer dans les populations exposées au plomb.

L'intoxication aiguë est rare. L'intoxication habituelle est liée à une exposition chronique.

I.6.4 Toxicité du cadmium

Les divers composés du cadmium présentent des effets toxiques variables selon leur solubilité, et donc leur facilité d'assimilation par l'organisme. Ainsi, le chlorure de cadmium, soluble, apparaît plus toxique que le sulfure de cadmium très insoluble.

L'accumulation du cadmium dans l'organisme s'effectue principalement dans les reins. La principale voie d'élimination du cadmium est l'urine, mais cette élimination est très lente. L'absorption du cadmium chez l'adulte est relativement faible, de l'ordre de 5 à 10%, et légèrement supérieure chez l'enfant. Une fois absorbé, il se fixe sur les érythrocytes via les métallothionéines. La fraction de cadmium non liée est certainement à l'origine de la toxicité rénale de ce métal.

C'est un cancérogène pour l'homme (classé dans le groupe 1 par l'IARC) [79]. Ses principaux effets toxiques sont des atteintes de la fonction rénale. La néphrotoxicité se caractérise en premier lieu par une dégénérescence et une atrophie des tubules proximaux, diminuant la résorption tubulaire, et une micro-protéinurie [34, 80-82]. Des symptômes caractérisant la maladie Itai-Itai ont également été rapportés, notamment une fragilité osseuse : réduction de la densité minérale, déformations, réduction de l'activité ostéoclastique et de la minéralisation. De récentes études américaines rapportent un risque accru de fractures (+43%) pour un niveau de cadmium urinaire de 0,5-1 µg/g créatinine [83] et un risque accru d'ostéoporose de +78% et 280%, pour des concentrations urinaires de 1-1,99 et >2µg/g créatinine, respectivement [84]. Des troubles de la reproduction, pouvant être des effets secondaires des dysfonctionnements rénaux, ont également été rapportés [85, 86].

Références bibliographiques

1. *Environnement littoral et marin, Chapitre V ; pollutions et qualité du milieu marin*
Mai 2011 Mai 2011 [cited Mars 2015 Mars 2015]; Available from:
www.onml.fr/Uploads/media/references_littoral-chap V.pdf.
2. Ifremer. *biomarqueurs ou bioindicateurs*. 2015 27/08/2008; Available from:
envlit.ifremer.fr/infos/glossaire/b/biomarqueurs_ou_bioindicateurs.
3. Moukrim, A., et al., *Assessment of the Trace Metal Levels in Two Species of Mussels from the Agadir Marine Bay, South of Morocco*. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 2000. **65**: p. 478-485.
4. Harte, J., et al., *Toxics A to Z Guide to Everyday Pollution Hazards*, U.o.C. Press, Editor. 1991, Oxford, England. p. 478.
5. Schuurmann, G. and B. Markert, *Ecotoxicology, Ecological Fundamentals, Chemical Exposure, and Biological Effects*. John Wiley and Sons Inc. and Spektrum Akademischer Verlag,, 1998: p. 900.
6. Alaoui Hassani, M., *Contribution à l'étude de l'aspect environnemental de la contamination des poissons et des moules par les métaux lourds (Hg, Cd et Pb) au Maroc*. 1991, I.A.V. Hassan II. p. 102
7. Banaoui A., C., J-F., Moukrim, A., Burgeot, T., Kaaya, A., Auger, D., Rozuel, E. , *Trace metal distribution in the mussel Perna perna along the Moroccan coast*. Marine Pollution Bulletin, 2004. **4**: p. 378-402.
8. Serghini, A., et al., *Evaluation de la contamination métallique des sédiments du complexe zones humides de la ville de Mohammedia (Maroc)*. Bulletin de l'Institut Scientifique. Rabat, Section Sciences de la vie, 2001. **23**: p. 77-81.
9. Maanan, M., et al., *The distribution of heavy metals in the Sidi Moussa lagoon sediments (Atlantic Moroccan Coast)*. Journal of African Earth Sciences, 2004. **39** p. 473-483.
10. Zourarah, B., et al., *Fifty-years sedimentary record of heavy metal pollution in the lagoon of Oualidia (Moroccan Atlantic Coast)*. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2007. **72** p. 359-369.
11. Mahyaoui, M., M. Saghi, and I. Kharchaf, *Etude de la pollution métallique (Cd, Cu, Pb et Zn) du littoral atlantique entre Rabat et Temara*. Chem, 1989. **18** (7-8): p. 1639-1655.
12. El Hraiki, A., et al., *Contamination par le cadmium, le chrome, le mercure et le plomb des produits de la pêche marocaine prélevés en mer méditerranéen*. Rev. Med. Vét, 1992. **143** (1): p. 49-56.
13. El Morhit, M., *Evaluation de la pollution métallique de la côte atlantique Marocaine (Port Laayoune, Fout l'Oued et Laailis)*, in *Sciences des eaux usées et santé*. 2005, Université Ibn Tofail: Faculté des Sciences Kenitra.
14. Chahid, A., et al., *Contents of cadmium, mercury and lead in fish from the Atlantic sea (Morocco) determined by atomic absorption spectrometry*. Food Chemistry, 2014. **147** p. 357-360.
15. Alloway, B.J. and D.C. Ayres, *Chemical Principles of Environmental Pollution*. Blackie Academic and Profesional, an imprint of Chapman and Hall, London, 1997: p. 394
16. Picot, A., *Le trio mercure, plomb, cadmium. Les métaux lourds : de grands toxiques*. 2002: Expert européen de toxicologie.
17. Perrin, J.-B., *Les plans de surveillance et de contrôle dans l'analyse du risque alimentaire lié aux métaux lourds en France*. 2007, Ecole Nationale Vétérinaire de Lyon. France.
18. Dhaou-El-Djabine, K., *Evaluation et comportement des métaux lourds (Cd – Cr – Cu – Ni – Pb – Zn et Mn) dans les sols à vocation agricole et à végétation naturelle soumis à une pollution atmosphérique. (EL-HADJAR – ANNABA – EST ALGÉRIEN). Influence de la végétation sur la dynamique de ces métaux*, in *Département des Sciences de la nature et de la vie*. 2005, Université Mentouri de Constantine. Algérie.
19. Bernard, A. and R. Lauwerys, *Low-molecular-weight proteins as markers of organ toxicity with special reference to Clara cell protein*. Toxicology Letters, 1995. **77**(1-3): p. 145-151.

20. Ika, P.-P., *Sensibilité et adaptation de populations de bivalves marins soumis à des stress multiples : infestation parasitaire, contamination microbienne et pollution métallique*, in *Ecole Doctorale Sciences et Environnements*. 2010, Université Bordeaux 1. France.
21. Perrot, V., *Spéciation isotopique et moléculaire du mercure dans les environnements aquatiques influencée par des processus biotiques et abiotiques*, in *Ecole Doctorale des Sciences Exactes et de leurs Applications*. 2012, Université de Pau et des Pays de l'Adour. France.
22. Islam, M.S. and M. Tanaka, *Impacts of pollution on coastal and marine ecosystems including coastal and marine fisheries and approach for management: A review and synthesis*. Marine Pollution Bulletin, 2004. **48**: p. 624-649.
23. Storelli, M.M., *Potential human health risks from metals (Hg, Cd, and Pb) and polychlorinated biphenyls (PCBs) via seafood consumption: Estimation of target hazard quotients (THQs) and toxic equivalents (TEQs)*. Food and Chemical Toxicology, 2008. **46**: p. 2782-2788.
24. Thibaud, Y., *Le plomb, le cadmium et le mercure dans les produits de la pêche*, DERO-87-02-MR, Editor. 1986, Institut Française de Recherche pour l'exploitation de la mer: Direction de l'environnement et des recherches océaniques, département milieu et ressources - Nantes.
25. Mahan, B.H., *Química. Curso Universitario*. Fondo Educativo Interamericano S. A., 1987.
26. Anonyme, *Sociedad Comercial y Editorial santiago Ltda.*, in *Britannica Encyclopedia*. 2007: Lima. p. 2800
27. Nriagu, J.O., *Cadmium in the Environment. Part I: Ecological Cycling*, N.Y. John Wiley & Sons, Editor. 1980.
28. Callender, E., *Heavy Metals in the Environment-Historical Trends*. In: B.S. Lollar (Ed.). Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry. Elsevier-Pergamon, Oxford, 2003: p. 67-105.
29. Cossa, D.e.L., P., *le cadmium en milieu marin- biogéochimie et écotoxicologie*. 1989, Rapports scientifiques et techniques de l'IFREMER. p. 16.
30. Jacobson, K.B. and J.E. Turner, *The interaction of cadmium and other metal ions with protein and nucleic acid*, . Toxicology, 1980. **16**: p. 1-37.
31. Narbonne., *Plomb, cadmium et mercure dans l'alimentation: evaluation et gestion du risque*. Conseil supérieur d'hygiène publique de France- Section de l'alimentation et de la nutrition, Tec et Doc 1996.
32. F.A.O/W.H.O., *Evaluation of certain food additives and contaminants. 61st report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives and Contaminants*, W.H.O., Editor. 2004: World Health Organization, Geneva.
33. Nandi, M., et al., *Cadmium content of cigarettes*. Lancet, 1969. **2**: p. 1329-1330.
34. Satarug, S. and M.R. Moore, *Adverse health effects of chronic exposure to low-level cadmium in foodstuffs and cigarette smoke*. Environ Health Perspect, 2004. **112**: p. 1099-1103.
35. International Cadmium Association. *Cadmium*. 2015; Available from: <http://www.cadmium.org/index.php>.
36. April 04, 2015 [cited 2015; Available from: http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/pages/fiche-complete.aspx?no_produit=4440.
37. 4 avril 2015; Available from: <http://agora.qc.ca/dossiers/Mercure>.
38. Poissant, L., A. Dommergue, and C.P. Ferrari, *Mercury as a global pollutant*. Journal de Physique 2002. **IV 12**.
39. Kehrig, H.A. and O. Malm, *Methylmercury in fish as a tool for understanding the Amazon mercury contamination*. Appl. Organomet. Chem., 1999. **13**: p. 689-696.
40. Lebel, J., et al., *Evidence of early nervous system dysfunction in Amazonian populations exposed to low-levels of methylmercury*. Neurotoxicology 1996. **17**: p. 157-168.
41. Mergler, O., *Review of neurobehavior deficits and river fish consumption from the Tapajs (Brazil) and St. Lawrence (Canada)*. Environ. Toxicol. Pharmacol., 2002. **12**: p. 93-99.

42. [ATSDR]. *Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for mercury. Atlanta, GA: Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 1999.*
43. Burbacher, T.M., et al., *Comparison of blood and brain mercury levels in infant monkeys exposed to methylmercury or vaccines containing thimerosal.* Environ Health Perspect 2005. **113**: p. 1015-1021.
44. [WHO], *Environmental Health Criteria 101 Methylmercury.* 1990: World Health Organization, Geneva. p. 144.
45. Commission des normes, d.l.é., de la santé et de la sécurité du travail. *Répertoire toxicologique : mercure.* 2016 [cited 2016; Available from: http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/pages/fiche-complete.aspx?no_produit=4309.
46. [ANSES], *Agence Nationale de sécurité sanitaire alimentation, environnement, travail. Exposition au plomb : effets sur la santé associés à des plombémies inférieures à 100µg/l. rapport d'expertise collective, Edition Scientifique.* . 2013.
47. Nriagu, J.O., *Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace-metals to the atmosphere.* Nature, 1979. **279**: p. 409-411.
48. Fergusson, J.E., *The heavy elements: Chemistry environmental impact and health effects*, U.K. Oxford, Editor. 1990, Pergamon Press.
49. Nriagu, J.O., *Human influence on the global cycling of trace metals.* In: J.D. Farmer (Ed.), *Heavy Metals in the Environment.* CEP Consultants, Edinburgh, 1991: p. 1-5.
50. Nriagu, J.O., *A History of Global metal Pollution.* Science, 1996. **272**: p. 223-224.
51. Bouchereau, J.M., *Estimation des émissions atmosphériques de métaux lourds en France pour le Cr, le Cu, le Ni, le Pb et le Zn.* Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique (CITEPA), Paris., 1992.
52. Grousset, F.E., et al., *A 70 year record of contamination from industrial activity along the Garonne River and its tributaries (SW France).* Estuarine, Coastal and Shelf Science, 1999. **48**: p. 401-414.
53. Gaillardet, J., J. Viers, and B. Dupré, *Trace elements in river waters*, in: Drever Elsevier (Ed.), *Surface and Ground Water, Weathering, and Soils*, Oxford, 2003: p. 1-47.
54. Florence, N.S. and G.E. Batley, *Trace metal speciation in seawater. I removal of metals by chelating resins.* Talanta, 1976 **23**: p. 179-186.
55. Mackay, Y., *Metal organic complexes in sea water. An investigation of naturally-occurring complexes of Cu, Zn, Fe, Mn, Ni, Mg and Cd using high performance liquid chromatography with atomic fluorescence detection*, Mar. Chem, 1983 **13**: p. 169-180.
56. Phillips, D.J.H., *The use of biological indicator organisms to monitor trace metal pollution in marine and estuarine environments. A review.* Environment pollution, 1977 **13**: p. 281-317.
57. Miquel, G., *Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé*, in *Rapport Office Parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques (Dir.)*
R.O.P.d.é.d.c.s.e.t. (Dir.), Editor. 2001, rapport Sénat Rapport Office Parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques (Dir.)
58. Canli, M., M. Kalay, and O. Ay, *Metal (Cd, Pb, Cu, Fe, Zn, Cr, Ni) Concentrations in tissues of a Fish *Sardina pilchardus* and a Prawn *Penaeus japonicus* from three Stations on the Mediterranean Sea.* Bull. Environ. Contam. Toxicol., 2001. **67**: p. 75-82.
59. Canli M. and Altı G., *The relationships between heavy metal (Cd, Pb, Cu, Fe, Zn, Cr) levels and the size of six Mediterranean fish species.* Environmental pollution 2003. **121** p. 129-136.
60. Carpenne, E., Vasak, M., *Hepatic Metallothionein from Goldfish (*Carassius auratus*).* Comparative Biochemistry and Physiology, 1989. **92B**: p. 463-468.
61. Bustamante, P., et al., *Distribution of trace elements in the tissues of benthic and pelagic fish from the Kerguelen Islands.* Science of the total environment, 2003. **313**(1): p. 25-39.
62. Campbell, H.A. and Y. Couillard, *Prise en charge et détoxification des métaux chez les organismes aquatiques. Écotoxicologie moléculaire : Principes fondamentaux et perspectives*

- de développement., in Eds.: E Pelletier, PGC Campbell and F Denizeau. Presses de l'Université du Québec, Sainte-Foy (Quebec). Canada. 2004. p. 9-61.
63. Simkiss, K. and M. Taylor, *Metal fluxes across the membranes of aquatic organisms*. Critical Reviews of Aquatic Sciences, 1989. **1**: p. 173–188.
64. Viarengo, A., et al., *Purification and biochemical characterization of a lysosomal copper-rich thionein-like protein involved in metal detoxification in the digestive gland of mussels*. Comparative Biochemistry and Physiology, 1989. **93**(C): p. 389-395.
65. Roesijadi, G. and W. Robinson, *Metal regulation in aquatic animals: mechanisms of uptake, accumulation, and release*. Aquatic Toxicology : Molecular, Biochemical, and Cellular Perspectives. Eds.: M D. and O G. Lewis Publishers, Boca Raton, 1994: p. 387–420.
66. Brayn, G.W., *Pollution due to heavy metals and their compound*. marine biology, chap.3. New York,, 1984. **5**: p. 1289-1431.
67. Noel-Lambot, F.T., Y.C. Oerda, and A. Disache, *Distribution of Cd Zn and Cu in liver and gills of the cel Anguilla anguilla with special reference to metallothionein*. CMP. Biochem. Physiol, 1978 **61C**: p. 177-187.
68. Reichert, W.L., D.A. Federighi, and D.C. Malin, *Uptake and metabolism of lead cadmium cocho Salmo*. biochem and physiolo, 1979 **63c**: p. 229-234.
69. Kito, H., et al., *Separation and purification of (Cd, Cu, Zn) metal1othionein in carp hepto pancreas*, I Comp. Biochem. and Physiol, 1982 **73C**: p. 121-127.
70. Hamilton, S. and P.M. Mehrle, *Métllotioneines in fish: review of its importance in assessing stress from metal contaminants*. trans.am.fish.sco, 1986 **115**: p. 596-609.
71. Hodson, P.V., *The effect of metal metabolist on uptake disposition and toxicology in "fish*. Aquat. Toxicol, 1988 **II**: p. 3-18.
72. Cheuk, W.K., P.C.Y. Chan, and K.M. Chan, *Cytotoxicities and induction of metallothionein (MT) and metal regulatory element (MRE)- bindind transcription factor-1 (MTF-1) messenger RNA levels in the zebrafish (Danio rerio) ZFL and SJD cell lines after exposure to various metal ions*. Aquatic Toxicology, 2008. **89**: p. 103-112.
73. Jacquet, M., et al., *Évaluation des risques sanitaires liés à la présence de contaminants chimiques dans les aliments: retour d'expérience et proposition d'un outil méthodologique* Environnement, Risques & Santé, 2015. **14**(1): p. 38-55.
74. Clarkson, T.W. and L. Magos, *The Toxicology of Mercury and Its Chemical Compounds*. Critical Reviews in Toxicology, 2006. **36**: p. 609-662.
75. Mergler, D., et al., *Methylmercury exposure and health effects in humans: a worldwide concern*. Ambio 2007. **36**: p. 3-11.
76. Atikessé, L., *Le profil de contamination alimentaire et les effets d'une multi-exposition environnementale à faibles niveaux de contaminants chez les INNUS de Sheshatshiu*. 2010, Université du Québec à Montréal.
77. ; Available from: <http://www.danger-sante.org/intoxication-metaux-lourds/>.
78. A.N.S.E.S. 2012; Available from: <http://www.afssa.fr/ET/PPNA948.htm>.
79. I.A.R.C., *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Beryllium, Cadmium, Mercury, and Exposures in the Glass Manufacturing Industry*. 1994: Lyon, France : WHO.
80. Jarup, L., et al., *Low level exposure to cadmium and early kidney damage: the OSCAR study*. Occup Environ Med, 2000. **57**: p. 668-672.
81. Nogawa, K., et al., *A dose-response analysis of cadmium in the general environment with special reference to total cadmium intake limit*. Environ Res., 1989. **48**: p. 7-16.
82. Staessen, J.A., et al., *Public health implications of environmental exposure to cadmium and lead: an overview of epidemiological studies in Belgium*. Working Groups. J Cardiovasc Risk, 1996. **3**: p. 26-41.
83. Gallagher, C.M., J.S. Kovach, and J.R. Meliker, *Urinary cadmium and osteoporosis in U.S. Women >or= 50 years of age: NHANES 1988-1994 and 1999-2004*. . Environ Health Perspect, 2008. **116**: p. 1338-1343.

84. WU, Q., J.H. MAGNUS, and J.G. HENTZ, *Urinary cadmium, osteopenia, and osteoporosis in the US population*. Osteoporos Int, 2009.
85. Inaba, T., et al., *Estimation of cumulative cadmium intake causing Itai-itai disease*. Toxicol Lett, 2005. **159**: p. 192-201.
86. Ohta, H., M. Ichikawa, and Y. Seki, *Effects of cadmium intake on bone metabolism of mothers during pregnancy and lactation*. Tohoku J Exp Med, 2002. **196**: p. 33-42.

CHAPITRE II : METHODOLOGIE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1 Introduction :

Les ETM sont présents dans les milieux naturels à des concentrations relativement faibles de l'ordre du mg/kg, dans le cadre de cette étude, les méthodes d'échantillonnage, de prélèvement, de conditionnement et d'analyses des échantillons ont suivi des protocoles rigoureux afin d'éviter toute contamination. Les traitements appliqués aux échantillons ainsi que les mesures sont validées par l'analyse de matériaux de référence, des matrices dopées ou les échantillons issus des essais inter laboratoires.

II.2 Présentation des sites d'études :

Le port d'Essaouira est situé sur la côte Atlantique à 31°30'N-9°47'W à 173 km au nord d'Agadir, à 176 km à l'ouest de Marrakech et 360km au sud de Casablanca [1].

Le port d'Agadir est situé sur la côte atlantique à 30°25' N-9°38' W à 35 Km au Sud du cap Ghir.

Le port d'Agadir joue un rôle important dans le développement de l'économie régionale, et contribue au développement de l'économie nationale ; il constitue le débouché naturel des activités agroalimentaires de la plaine du Souss – Massa et de ses richesses halieutiques.

Le port d'Agadir, essentiellement dédié à la pêche dans le passé est devenu progressivement un complexe portuaire, englobant à la fois le port de pêche, le port de commerce et le port de plaisance [2].

Le port de Sidi Ifni est situé à environ 170 km au Sud d'Agadir, sa latitude de 29° 21' N et sa longitude 10°11'W. Ayant la pêche comme principale vocation, il représente la source principale des revenus de la ville de sidi Ifni et joue un rôle stimulateur des activités socioéconomiques de la région de Tiznit - Ifni – Guelmim [3].

Le port de Laâyoune est le principal port polyvalent de la région grand Sud, dont l'activité commerciale s'élève à environ 5 millions de tonnes annuellement, composées essentiellement d'importations d'hydrocarbures et d'exportations de phosphate et de sable. Il est également le premier port de pêche du Royaume, avec environ 43% des débarquements de la pêche côtière.

Les ports de Laâyoune et Dakhla constituent les socles du trafic portuaire commercial de la région du grand Sud ; le port de Laâyoune traite 89% du trafic commercial portuaire de la région [2].

La région de Dakhla recèle un potentiel halieutique ; elle abrite un complexe portuaire composé de deux ports implantés dans la baie Oued Eddahab, dont l'ancien port transformé en port

militaire et le nouveau port îlot mis en service en 2001 qui traite une activité commerciale de 370 000 T et une activité liée à la pêche côtière de 215 000 T; ce dernier a vu son activité s'orienter vers une spécialisation en pélagique (environ 261 210 T/2012) [4].

La partie terrestre du nouveau port de Dakhla offre une zone industrielle de 270 ha, dont environ 60 ha aménagés pour diverses activités : industries de transformation, entrepôts de stockage, zone administrative, et une zone de 13 ha dans la partie viabilisée pour la zone franche d'exportation.

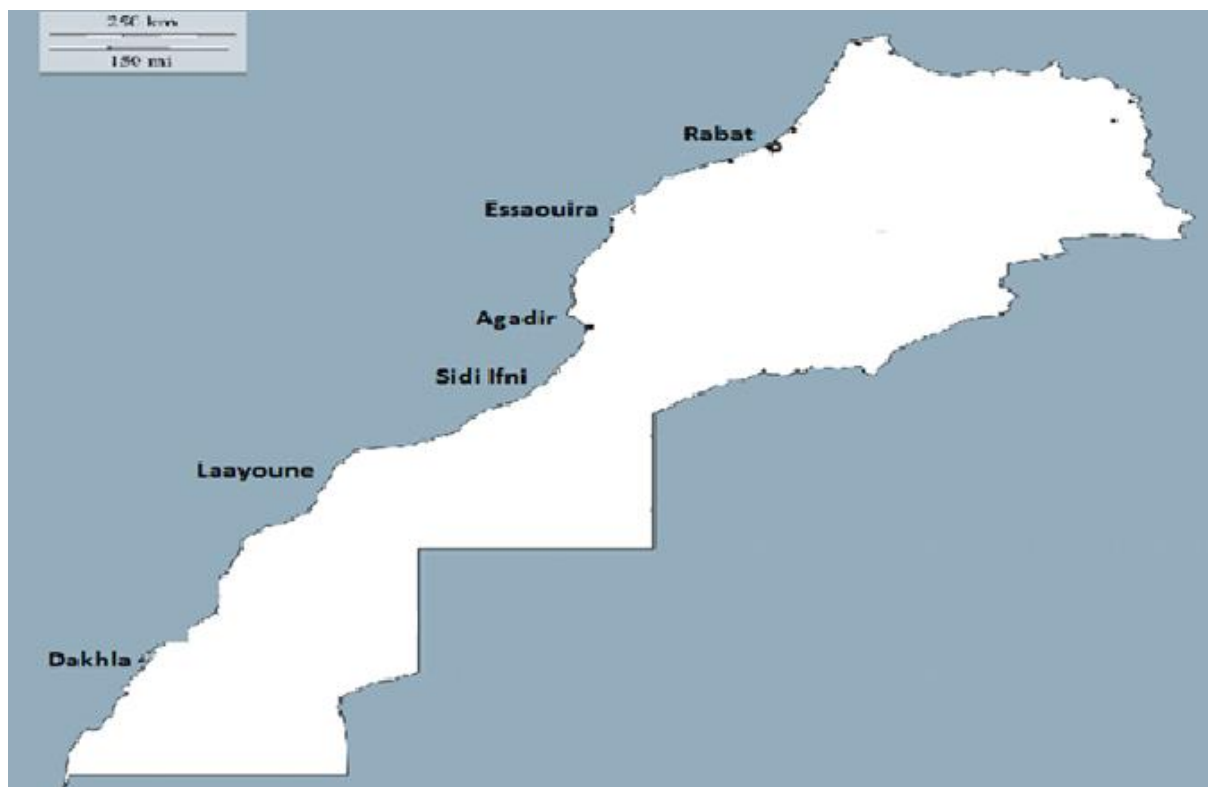


Figure 6 : Carte du Maroc présentant les ports de débarquement.

II.3 Echantillonnage

Les échantillons ont été prélevés sur dix espèces de poissons, de consommation courante. Il s'agit de 28 échantillons de sardine (*Sardina pilchardus*), 12 échantillons de maquereaux (*Scomber scombrus*), 10 échantillons de Diagramme gris (*Plectorhinchus mediterraneus*), 16 échantillons de chinchard (*Trachurus trachurus*), 12 échantillons de poulpes (*Octopus vulgaris*), 10 échantillons de bogue (*Boops boops*), 6 échantillons de bonite (*Sarda sarda*), 8 échantillons de capelan (*Trisopterus capellanus*), 12 échantillons de congre (*Conger conger*), 10 échantillons de thon surgelé (*Thunnus thynnus*) importé et de 10 marques de thon en conserve ; soit en tout 134 échantillons. Les prélèvements d'échantillons ont été effectués, durant la période de Janvier au Décembre 2011, à l'exception du thon en conserve qui a été

prélevé, à partir des grandes surfaces et grosseries au niveau de la ville d'Agadir, de Janvier à Décembre 2013.

L'échantillonnage est réalisé de manière aléatoire. Le choix des lots à prélever est au hasard, quels que soient la date, le lieu où l'espèce concernée. Ils sont réalisés de préférence au niveau de la distribution.

Dans notre étude, nous avons focalisé notre travail sur les prélèvements issus du plan de surveillance à partir de la zone sud du Royaume, ainsi, toutes les espèces étudiées proviennent de 5 ports: Essaouira, Agadir, Sidi Ifni, Laayoune et Dakhla (figure 6).

Les échantillons prélevés sont mis dans des sachets en polyéthylène, fermés et étiquetés. Les prélèvements frais ou congelés sont ensuite expédiés au laboratoire d'analyses, en caisse isotherme et par transport express.

Au laboratoire, les poissons ont été décongelés à température ambiante dans leur sachet et disséqués sous hotte.

II.4 Espèces de poissons étudiées

II.4.1 Sardine

La sardine est un petit pélagique argenté caractérisé par un corps fuselé recouvert de grandes écailles qui tombent aisément et un ventre blanc, elle possède une mâchoire légèrement saillante. L'opercule est marqué de stries bien nettes. (photo.1). C'est une espèce très connue et appréciée des consommateurs marocains, en raison de sa forte abondance au large des côtes du Royaume. La sardine forme de grands bancs près des côtes, aux alentours de 100 m de profondeur.

La croissance de la sardine varie selon les groupes et les zones. La maturité sexuelle est atteinte lorsque le poisson mesure entre 10 et 20 cm. La période de reproduction est très étalée dans le temps, elle atteint un maximum au printemps, décline ensuite pour reprendre en automne et en hiver.

La sardine est particulièrement abondante dans les eaux allant du sud de l'Angleterre au sud du Maroc. Les principales pêcheries sont basées en Angleterre (Cornouailles), en France, en Espagne, au Portugal et au Maroc [5].

Nom FAO: Français : sardine européenne ; Anglais : Pilchard.

✓ Nom local: Sardine.



Photo.1 : *Sardina pilchardus* (Walbaum, 1792).

II.4.2 Maquereau

Le maquereau est reconnaissable entre tous avec sa belle livrée de zèbre bleu et son ventre blanc (Photo 2). Ce prédateur pélagique et rapide (environ 10 km à l'heure) est apparenté aux thons. Il vit en grands bancs qui peuvent être parfois très importants, ce qui facilite sa capture. Sa distribution géographique est vaste. Dans l'Atlantique Est, il fréquente la zone allant des côtes islandaises jusqu'aux côtes d'Afrique de l'Ouest. Il affectionne également la mer Méditerranée, jusqu'en mer Noire.

Le maquereau (mâle et femelle) acquiert sa maturité sexuelle vers l'âge de 3 ans, quand il atteint 30 cm. Cette espèce peut vivre jusqu'à 20 ans [6].

- ✓ Nom FAO: Français : Maquereau ; Espagnol : Caballa ; Anglais : Chub mackerel.
- ✓ Noms locaux: Kabaila, Maquereau, Tounina..



Photo 2 : *Scomber scombrus* (Linnaeus, 1758).

II.4.3 Diagramme gris

Cette espèce appartient à la famille des Haemulidae. Elle possède un corps oblong, comprimé, tête relativement petite (Photo 3). C'est une espèce qui vit sur fonds sableux, vaseux dans les eaux côtières de 10 à 150m de profondeur. Régulièrement présent sur le marché du Maroc [7]. La reproduction se fait au printemps.

Nom FAO: Français : Diagramme gris ; Espagnol : Burro chiclero; Anglais : Rubberlip grunt.

- ✓ Taille maximale : 80 cm ; commune jusqu'à 60 cm.
- ✓ Noms locaux: Taghoualt, Abadèche, Ouchane, Faux merro, Bourriquiti.



Photo 3 : *Plectorinchus mediterraneus* (Guichenot, 1850).

II.4.4 Chinchard

Poisson pélagique grégaire de la famille des Carangidae, le chinchard vit entre le fond et la surface. Il se distingue par une nageoire caudale très échancrée et la présence de scutelles osseuses (dans la partie postérieure de la ligne latérale) qui accentuent son éclat argenté (Photo 4).

Le chinchard commun *Trachurus trachurus* fréquente les eaux côtières au cours de ses deux premières années, puis il s'éloigne sur les accores du plateau continental. Il ne revient sur la côte qu'à l'âge adulte, au cours de sa migration d'été. Le mâle acquiert sa première maturité sexuelle à 3 ans, quand il mesure environ 20-22 cm, alors que la femelle l'acquiert à 4 ans, quand elle mesure 26-30 cm. La durée de vie est très longue (30 ans et plus, taille maximale de 70 cm) [6].

- ✓ Nom FAO: Français : Chinchard d'Europe ; Anglais : Atlantic horse mackerel.
- ✓ Noms locaux: Chranne, Hringa, Sorel.



Photo 4 : *Trachurus trachurus* (Linnaeus, 1758).

II.4.5 Poulpe

Le poulpe est une espèce qui possède un corps entièrement mou, avec huit tentacules qui peuvent compter chacune plus de 200 ventouses (Photo 5). Il se caractérise par un cycle

biologique court. Il est connu par sa forte acuité visuelle et sa relative intelligence (la seconde du monde aquatique après celle des dauphins).

La taille à la première maturité sexuelle serait de 8 cm (longueur de manteau) pour les mâles et de 12 à 13 cm pour les femelles. À 15 mois, les poulpes pèsent plus de 2 kg.

Les poulpes sont particulièrement abondants dans l'Atlantique Centre-Est au large des côtes Africaines, du Maroc au Sénégal. Sur le banc saharien, ils font l'objet d'une pêche industrielle depuis le début des années soixante-dix [8].

✓ Nom FAO: Français : Poulpe ; Anglais : Common octopus.

Noms locaux: Azaiz, Rotala, Charlotte.



Photo 5 : *Octopus vulgaris* (Cuvier, 1797).

II.4.6 Bogue

Appartient à la famille des Sparidées. Elle possède un corps fusiforme, plutôt faible et très légèrement comprimé, sa partie antérieure subcylindrique en coupe. Grand œil, son diamètre supérieur à la longueur du museau ; bouche petite, oblique; des lèvres très minces. La nageoire dorsale avec 13-15 épines et 12-16 rayons mous. Anale à 3 épines et 14-16. Nageoires pectorales courtes, nageoire caudale fourchue. Écailles le long de la ligne latérale. Couleur dos bleuâtre ou verdâtre, côtés avec des reflets argentés ou dorés et de 3 à 5 lignes longitudinales d'or (Photo 6) [9].

Ce sont des animaux hermaphrodites, ils changent de sexe au cours de leur vie. La bogue est une espèce démersale à épipélagique présente sur tous types de fond jusqu'à 350 m [9].

Elle vit en Méditerranée et en Atlantique Est (de la Norvège à l'Angola).

✓ Nom FAO: Français : Bogue ; Anglais : Bogue.

✓ Taille max.: 36 cm

✓ Noms locaux: Boka, Taghzait.



Photo 6 : *Boops boops* (Linnaeus, 1758).

II.4.7 Bonite

Poisson pélagique, qui circule en bancs, au large, dans les couches d'eau supérieures, la bonite appartient à la famille des scombridés, comme les thons, et les maquereaux. Elle se reproduit plus rapidement que ses grands cousins thonidés. Elle dépasse rarement les 70-80 centimètres pour un poids de 3 à 4 kg, mais peut atteindre les 7,6 kg (Photo 7) [10].

- ✓ Nom FAO : Français ; Bonite ; Anglais : Atlantic Bonito.
- ✓ Habitat : relativement peu commune en Atlantique, on les trouve en Méditerranée mais surtout dans le Pacifique.
- ✓ Noms locaux: Bonite, Sarda.



Photo 7 : *Sarda sarda* (Bloch, 1793).

II.4.8 Capelan

Poisson marin benthopélagique, appartient à la famille des Gadidae (Photo 8) [11], il possède un corps effilé avec un gros œil, barbillon mentonnier, de couleur bronze doré uniforme. Le capelan adulte mesure 25 à 30 cm [12], on peut l'observer entre 10 et 400 m, le plus souvent dans la zone des 20-40 m.

Le capelan est le deuxième poisson le plus pêché au monde [13].

- ✓ Nom FAO: Français : Capelan, petit tacaud, capelin; Anglais :Poor-cod [14].
- ✓ Noms locaux: Capelan.



Photo 8 : *Trisopterus capellanus* (Lacepède, 1800).

II.4.9 Congre

Le congre appartient à la famille des Anguilliformes, son corps très allongé, de couleur gris clair, fait penser à un gros serpent de mer (Photo 9). Le congre chasse la nuit et se réfugie le jour dans les rochers (benthique). Il mesure en général entre 1 et 2 mètres. Il semble exister plusieurs populations de congres. Chacune de ces populations aurait sa zone de reproduction spécifiques : une sur les côtes américaines, européennes, Méditerranéenne et le long des côtes africaines.

La croissance de chaque individu semble rapide et l'animal peut atteindre plus de 30 kg en 5 ans. Ce poisson ne se reproduit qu'une seule fois dans sa vie et il faut plus de 14 ans pour obtenir un doublement de la population. La maturité sexuelle du congre, dont la vie recèle encore bien des secrets, serait atteinte selon les individus entre 5 et 15 ans. La taille minimale de commercialisation est fixée à 58 cm [15].

- ✓ Nom FAO: Français : Congre ; Anglais : European conger eel.
- ✓ Noms locaux: Sennor, Sighaghe, Farkh.



Photo 9: *Conger conger* (Linnaeus, 1758).

II.4.10 Thon

Grand poisson pélagique, capable de migrations transocéaniques, le thon rouge symbolise la puissance du monde aquatique et aussi sa grande fragilité. Géant des mers qui peut atteindre 560 kg, il peut vivre plusieurs dizaines d'années. Mais, il est très vulnérable en raison de sa faible productivité et de la facilité avec laquelle il peut être capturé, à cause

de ses concentrations aisément détectables. Son poids moyen à l'âge adulte est de l'ordre de 400 kg alors qu'il mesure 3 mètres. Sa maturité sexuelle est atteinte à l'âge de 4 ans, lorsque l'animal mesure environ 1 m et pèse 35 kg (Photo 10) [15].

- ✓ Nom FAO: Français: Thon rouge; Anglais: Atlantic Northern bluefin tuna.
- ✓ Noms locaux: Thone, Minerva.



Photo 10 : *Thunnus thynnus* (Linnaeus, 1758).

II.5 Méthodes et techniques analytiques utilisées

Différentes techniques analytiques sont utilisées pour la quantification des ETM dans les produits de la pêche telles que l'ICP-OES (ICP-optique), ICP-MS, spectrométrie d'absorption atomique four à graphite (GF-SAA) et spectrométrie d'absorption atomique à flamme (F-SAA) [16, 17]. Pour le mercure, les techniques analytiques les plus utilisées, pour déterminer les concentrations très faibles en Hg, sont la spectrométrie d'absorption atomique formation de vapeurs froides (CV-AAS) et la spectrométrie fluorescente formation de vapeurs froides (CV-AFS) [18].

Dans notre travail, nous avons utilisé la GF-SAA pour le dosage du plomb et cadmium et la CV-AAS pour le dosage du mercure.

Ce sont des techniques simples, plus sensibles, plus rapides avec moins d'interférences et qui sont les plus utilisées pour la détermination des ETM dans les tissus biologiques [19, 20].

II.5.1 Spectrophotométrie d'absorption Atomique (SAA) :

II.5.1.1 Aspect théorique de la SAA

La spectrométrie d'absorption atomique repose sur l'absorption par les éléments à l'état atomique d'un rayonnement issu d'une lampe à cathode creuse ou à décharge. Compte tenu de la nature discrète des niveaux d'énergie des atomes, la source lumineuse doit contenir l'élément à analyser; ainsi son spectre d'émission correspond exactement au spectre d'absorption de l'élément à analyser. Autrement dit, les photons issus de la lampe remplissent les conditions de résonance pour les atomes « cible » donc induisent des transitions électroniques ce qui provoque l'absorption.

Remarque très importante :

Compte tenu des énergies mises en jeu (quelques eV ; lumière visible et proche UV), les transitions électroniques impliquent uniquement les niveaux périphériques des atomes. Elles correspondent au passage d'un électron de la sous-couche non remplie à une sous-couche inoccupée d'énergie supérieure (absorption) ou au retour d'un électron sur la sous-couche de valence (émission).

II.5.1.2 Domaines d'application

La spectrométrie d'absorption atomique permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques à l'état de traces (quelques mg/l). L'analyse se base sur l'absorption de photons par des atomes à l'état fondamental, et on utilise à cet effet en général des solutions.

La méthode est :

- ✓ quantitative
- ✓ relative : il faut donc faire une courbe d'étalonnage.

Cette méthode présente de nombreux avantages :

- ✓ Elle est très sélective, il n'y a pas d'interférences spectrales ou alors elles sont connues.
- ✓ La technique est simple si on prépare les solutions initiales.
- ✓ Elle est très documentée : tous les pièges sont connus et répertoriés dans le COOK BOOK livré avec l'appareil.
- ✓ Elle est peu chère.

Cependant, on peut noter un certain nombre de limites :

- ✓ Pour des raisons technologiques et non de principes, certains éléments, comme les gaz rares, les halogènes etc., ne peuvent être analysés par spectrométrie, leur énergie d'absorption n'étant pas comprise entre 180 et 1000 nm.
- ✓ Les concentrations doivent être à l'échelle de traces afin de rester dans le domaine de linéarité de la loi de Beer-Lambert, car sa dynamique est limitée.
- ✓ L'existence d'interférences chimiques sévères complique parfois (exemple : calcium/phosphore)
- ✓ L'aspect non qualitatif de la technique impose la connaissance des éléments à doser afin de choisir la source adaptée.

II.5.1.3 Principe de base de SAA

La spectroscopie d'absorption atomique est basée sur le principe qu'une population d'atomes à l'état E_0 peut absorber des photons d'énergie $h\nu$ et qu'une estimation du nombre de photons absorbés peut être reliée à la concentration de l'élément dans la solution à analyser.

Les figures 7 et 8 schématisent très succinctement le principe de l'absorption atomique. Une population d'atomes est générée dans un atomiseur. Cette population est éclairée par un rayonnement lumineux de longueur d'onde $\lambda_0 = \frac{hc}{\Delta E}$ et d'intensité I_0 . Lors du passage de ce

rayonnement au travers du nuage atomique, les atomes au niveau fondamental E_0 peuvent absorber de la lumière de telle sorte que, à la sortie du nuage, l'intensité lumineuse est égale à I (figure 7). La longueur d'onde n'a pas changé. Les atomes qui sont passés à l'état excité E_1 vont très rapidement (10^{-5} à 10^{-9} s) revenir à l'état fondamental en émettant un photon de même énergie que celle de celui qui a été absorbé et, par conséquent, à la même longueur d'onde λ_0 . Cette émission se fait dans toutes les directions et notamment à 90° du rayonnement incident.

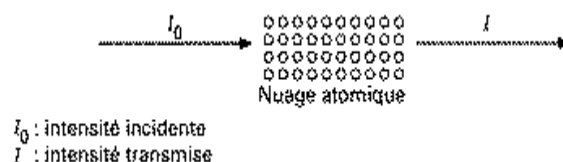


Figure 7 : Principe général de l'absorption atomique.

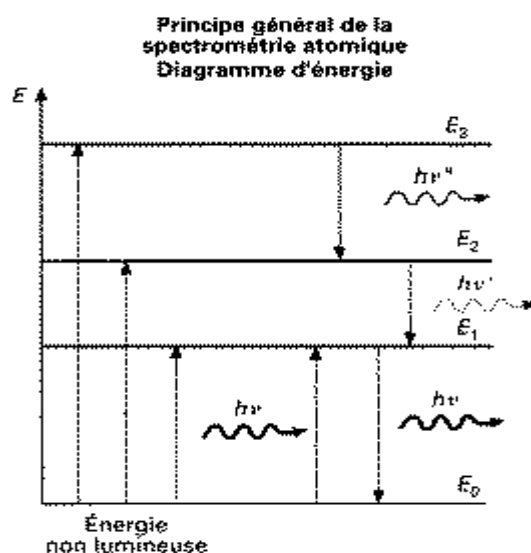


Figure 8 : Schéma simplifié des niveaux d'énergie et des transitions électroniques possibles.

Si nous fournissons le quantum d'énergie nécessaire pour passer de E_0 à E_1 (Figure 8) au moyen d'un photon, ce photon pourra être absorbé par l'atome à la condition que l'énergie du photon soit égale à la différence d'énergie entre les deux états E_1 et E_0 , c'est-à-dire au potentiel d'excitation relatif au premier niveau : $h\nu = E_1 - E_0 = E_1$

Où :

- ✓ h : constante de Planck ($6,626\,0755 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)
- ✓ ν : fréquence de l'onde lumineuse en s^{-1}
- ✓ $E_0 = 0$: niveau fondamental pris comme niveau de référence.

L'absorbance est définie par la relation $A = \lg (I_0 / I)$. Elle est directement proportionnelle à la concentration de la solution et indépendante de l'intensité incidente.

Il a été montré que l'absorbance obéit à une loi de proportionnalité du type de la loi de Beer-Lambert :

Équation 1 : loi de Beer-Lambert

$$A = K.I.C.$$

Avec :

- ✓ K: coefficient d'absorption ou section efficace de capture d'un photon.
- ✓ l: longueur du chemin optique dans l'atomiseur.
- ✓ C: la concentration de l'analyte dans la solution à analyser.

a) Eléments constitutifs d'un SAA

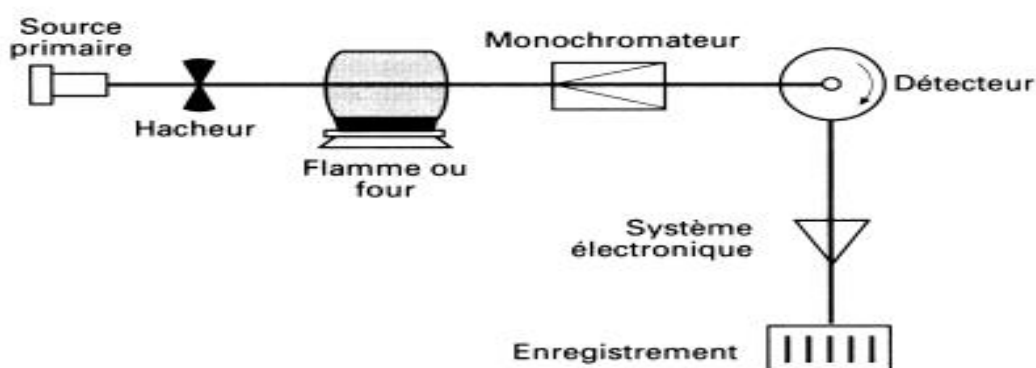


Figure 9 : Schéma de base d'un appareil de spectrométrie d'absorption atomique.

En général, tout instrument d'absorption atomique contient les mêmes éléments de base (figure 9), à savoir:

- ✓ Une source de lumière :

La lampe a pour rôle de produire une radiation lumineuse à la longueur d'onde caractéristique de l'élément à doser, l'application d'une tension entre anode et cathode produit une ionisation du gaz rare (argon). Les cations (Ar^+) ainsi formés bombardent la cathode creuse et les atomes métalliques qui la composent sont arrachés et excités (Me^*). Leurs désexcitations se font par émission de photons spécifiques formant le spectre de raies de l'élément excité.

Ces photons pourront être absorbés par des atomes du même élément, à l'état fondamental, dans la vapeur atomique [21].

Deux types de sources sont couramment utilisés:

- Lampes à décharge électrique dans une vapeur métallique

Une charge électrique est produite dans une ampoule contenant un gaz rare (argon ou néon) sous faible pression et une petite quantité d'un élément métallique qui est vaporisé puis excité dans la chaleur de la lampe. Le retour des électrons sur l'état fondamental s'accompagne d'une émission de radiations contenant en grande proportion les raies de résonance de l'élément métallique. L'une de ces raies est choisie pour doser le même élément dans la flamme. Mais les raies émises sont plus larges qu'avec les lampes à cathode creuse, ce qui est un inconvénient.

- Lampes à cathode creuse

Elles sont formées d'un tube en verre ou en quartz rempli d'un gaz rare sous faible pression et muni de deux électrodes (figure 10). L'anode est un simple fil en tungstène alors que la cathode est un petit cylindre creux recouvert par le même élément que celui qu'on recherche à doser dans l'échantillon. Le spectrophotomètre d'absorption atomique de type Shimadzu est constitué de ce type de lampe.

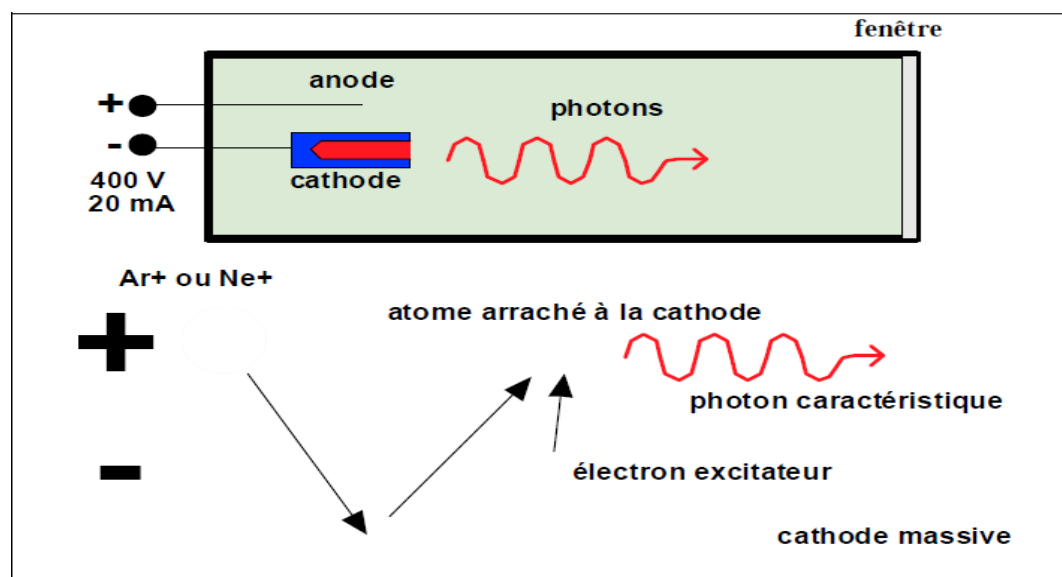


Figure 10 : Lampe à cathode creuse.

▪ Lampes à vapeur de mercure

Certains appareils d'absorption atomique sont spécifiques au dosage du mercure. Ils utilisent une lampe à décharge de vapeur de mercure. Ces lampes émettent des raies assez larges et il faut les alimenter par un très faible courant, ce qui peut entraîner un manque de stabilité.

Les lampes à décharge produisent un faisceau lumineux plus intense que les lampes à cathode creusent, elles sont plus stables et ont une durée de vie bien supérieure. Elles présentent donc des avantages indéniables pour l'analyse. En revanche, elles produisent un faisceau de sections bien supérieures.

✓ Un système de modulation du rayonnement émis par la source

Deux types de modulation existent : - Une modulation mécanique peut être obtenue par un disque perforé tournant qui hache avec une grande régularité le rayonnement émis entre la source et la vapeur atomique. - Une modulation électrique est obtenue par une alimentation électrique intermittente de la source qui entraîne une émission discontinue.

✓ Atomiseur

Le rôle de l'atomiseur est de produire des atomes, ces derniers doivent se trouver à l'état fondamental pour pouvoir absorber les photons provenant de la source. Deux dispositifs d'atomisation existent : le nébuliseur-brûleur (la flamme) ou le dispositif électrothermique (le four graphite).

En SAA dite en flamme, on utilise le premier dispositif, l'échantillon est aspiré à travers un fin capillaire, cette aspiration s'effectue à l'aide d'un gaz (l'air) ou Comburant. Le capillaire amène la solution dans le nébuliseur dont le rôle est de produire un aérosol solution-gaz dans lequel les gouttes sont les plus fines possible. Le nébulisât est mélangé avec un complément d'air et avec le combustible le plus souvent de l'acétylène dans une chambre de pré mélange. C'est ce mélange qui va arriver à la base du brûleur (très allongé) et pénétrer ensuite dans la flamme laminaire ou s'effectuera l'atomisation. Dans la Flamme se produit l'évaporation du solvant, la fusion puis l'évaporation des composés métalliques, et enfin une dissociation moléculaire libérant les atomes qui peuvent alors absorber [21].

Lorsque le seuil de détection de l'atomiseur de flamme excède la valeur requise, l'emploi d'un atomiseur électrothermique s'avère utile. En effet, malgré les quelques restrictions que celui-ci présente et que nous verrons plus loin, l'atomiseur électrothermique permet un accroissement de la sensibilité. Ainsi, contrairement à l'atomiseur de flamme où seule une fraction de l'échantillon était atomisée, ici l'atomisation est totale et qui plus est rapide. En outre, le temps de séjour moyen des atomes dans le trajet optique est relativement long

(supérieur à la seconde). L'atomiseur électrothermique commercial le plus approprié en spectroscopie d'absorption atomique est le four en graphite dont le schéma est présenté à la figure 11.

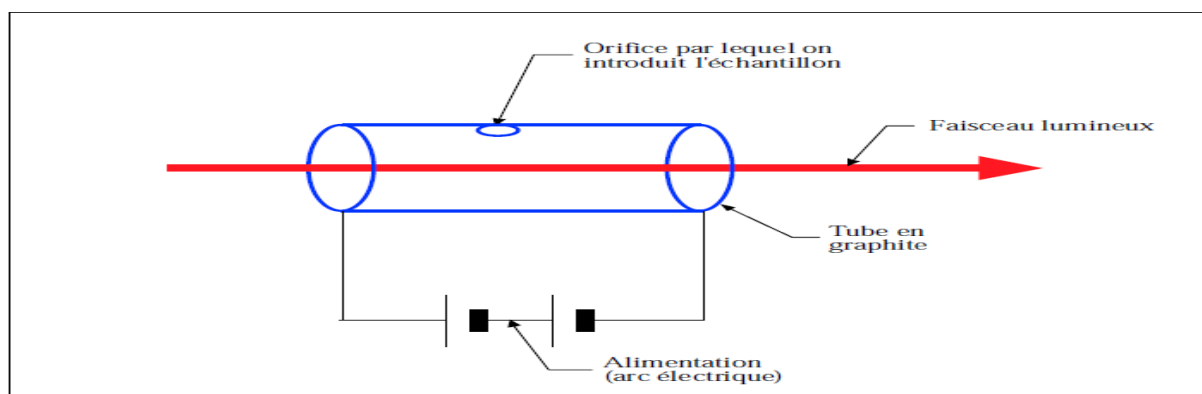


Figure 11 : Schéma du four en graphite.

L'atomisation se fait ici en trois étapes : l'évaporation, la pyrolyse et enfin l'atomisation proprement dite. Ce processus se fait à l'intérieur d'un tube en graphite ouvert aux deux extrémités et placé dans l'atomiseur. L'échantillon y est introduit par l'orifice central du tube. Puis le chauffage de ce dernier a lieu, entraînant de ce fait l'évaporation et la pyrolyse de l'échantillon, grâce à la mise en contact du tube avec des pièces électriques, à travers desquelles on fait passer un courant plus ou moins intense. Des systèmes de refroidissement des contacts électriques et du tube ainsi que des systèmes de sécurité (flux de gaz inertes) ont été préalablement mis en place. La calcination de l'échantillon étant obtenue par la pyrolyse, on fait ensuite passer un courant très intense dans le tube, ce qui a pour effet d'élever la température qui atteint 2000 à 3000 °C et ainsi permet d'atomiser l'échantillon.

L'atomisation dure en général quelques millisecondes. Afin d'améliorer la reproductibilité, on introduit souvent une plate-forme à l'intérieur du tube de telle sorte que l'échantillon ne soit plus en contact avec lui. Ainsi l'élévation de température est moins brusque et l'atomisation retardée. Enfin, les spectres d'absorption sont recueillis grâce à un dispositif d'acquisition des données à grande vitesse, cette dernière s'avérant nécessaire car les produits d'atomisation s'échappent rapidement du tube.

Bien qu'étant beaucoup plus sensibles et moins exigeants sur la taille de l'échantillon que les atomiseurs de flamme, les atomiseurs électrothermiques n'en gardent pas moins une incertitude relative plus grande. À cela s'ajoute la lenteur de l'expérimentation due aux manipulations nécessaires pour contrer les problèmes d'interférences. C'est pourquoi, on restreint généralement l'emploi du four en graphite à la détection d'ultra-traces.

Le four en graphite reçoit l'échantillon introduit par un injecteur automatique, après l'introduction de l'échantillon à l'intérieur du tube celui-ci est chauffé suivant un programme thermique qui se déroule en plusieurs étapes (figure 12):

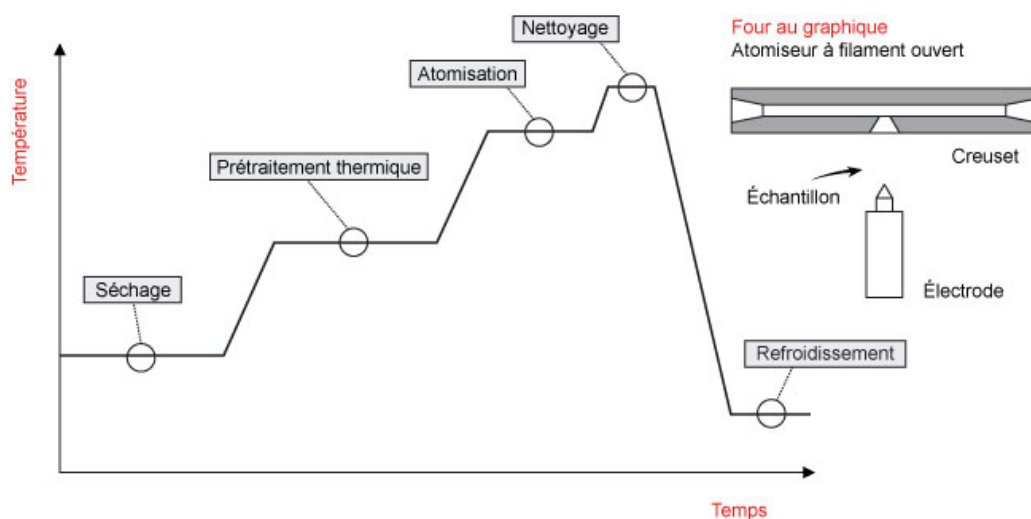


Figure 12 : Programme thermique en SAA-FG.

- Désolvatation (ou séchage) : il s'agit de l'évaporation de la phase liquide, cette étape doit être effectuée lentement mais ne prend que 20 à 40 secondes environ.
- Minéralisation par formation d'oxydes : à une température dépendant de la nature des métaux présents (20 à 40 secondes environ).
- atomisation : production de la vapeur atomique par réduction des oxydes : à une température comprise entre 200 et 2600°C (quelques secondes). Il faut veiller à ne pas dépasser une température au-delà de laquelle une ionisation excessive des atomes diminuerait le nombre de ceux qui peuvent absorber. La photo montre le four graphite en phase d'atomisation.
- Purge du système : par un courant d'argon à une température à 2000°C (maximum 3000°C).
- Refroidissement Par circulation d'eau autour du four.

✓ Monochromateur

Le rôle du monochromateur consiste à éliminer toute la lumière, quelle que soit son origine, ayant une longueur d'onde différente de celle à laquelle on travaille.

Le monochromateur est constitué de trois éléments essentiels (figure 13):

- une fente d'entrée chargée de définir un pinceau de lumière polychromatique;
- un système dispersif de la lumière;
- une fente de sortie chargée de sélectionner la longueur d'onde et de définir la bande passante.

La lumière qui quitte la source n'est pas monochromatique : c'est un spectre de raies contenant les raies de l'élément à doser, les raies du gaz de remplissage, ainsi que les raies d'éventuelles impuretés. Les raies de l'analyte vont être en partie absorbées dans l'atomiseur, dans des proportions variables, mais, parmi celles-ci, une seule est intéressante, celle de la transition la plus probable.

D'autre part, l'atomiseur lui-même émet de la lumière. Il y a tout d'abord l'émission propre de l'atomiseur, la flamme par exemple, en l'absence de tout échantillon. Puisque l'atomiseur est suffisamment chaud pour exciter les atomes de l'échantillon, ceux-ci reviennent à l'état fondamental en émettant de la lumière aux longueurs d'onde caractéristiques des éléments constitutifs de l'échantillon. Ces émissions sont d'autant plus intenses que les concentrations de ces éléments sont élevées et que le potentiel d'excitation de ces éléments est faible. Tous les éléments autres que l'analyte émettent à des longueurs d'onde différentes de celle de travail.

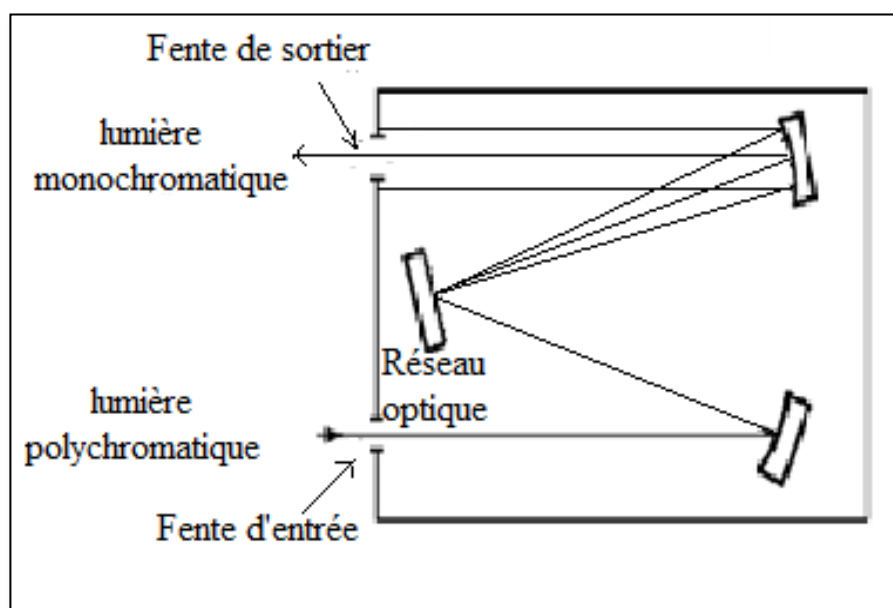


Figure 13 : Monochromateur en absorption atomique.

✓ Détecteur :

Le détecteur est situé à la sortie du monochromateur. Dans les méthodes physiques d'analyse, l'appareil utilisé fournit un résultat qui sera le plus souvent un signal électrique représentatif de la grandeur à mesurer : le détecteur est donc un «transformateur» qui fournit un courant ou une tension à partir d'une caractéristique physico-chimique. Pratiquement tous les appareils à l'heure actuelle sont équipés de:

- Tube photomultiplicateur pour analyse mono élémentaire
- Détection dérivée des barrettes de diodes pour analyse multi élémentaire

En spectrophotométrie d'absorption, la grandeur physique observée est le flux lumineux reçu par un détecteur de photons. Il existe deux types de détecteurs :

- Les détecteurs thermiques

Le changement de température entraîne une variation d'une grandeur physique (dilatation, charge électrique, perméabilité électrique...). Cette variation crée un signal électrique (potentiel, courant électrique ou résistance électrique).

- Le photomultiplicateur

C'est un dispositif qui détecte les photons et le transforme en signal électrique.

b) Analyse du mercure total par formation de vapeurs froides (SAA-VF)

Le mercure représente un cas tout à fait particulier en SAA. En effet, lors de l'étape de réduction, il se forme directement du mercure métallique à l'état atomique. La pression de vapeur du mercure est suffisante, même à température ambiante, pour qu'il puisse se dégager. C'est la raison pour laquelle on appelle cette technique l'absorption atomique à vapeurs froides.

L'agent réducteur peut être NaBH_4 ou encore SnCl_2 , celui-ci agissant suivant la réaction :

$$\text{HgCl}_2 + \text{SnCl}_2 \rightarrow \text{Hg} + \text{SnCl}_4$$

Cette méthode a amené les constructeurs à concevoir des appareils totalement dédiés à ce dosage, facilement réalisable au niveau de quelques $\mu\text{g/l}$ ou de quelques ng/l .

c) Interférences

On dénombre deux catégories d'interférences en AAS : interférences spectrales et interférences non-spectrales ou chimiques.

- Interférences spectrales

Les interférences spectrales sont dues à une isolation incomplète des radiations de l'élément de l'échantillon à analyser. La présence d'autres constituants à cet élément peut mener à des interférences qui causent des erreurs systématiques dans la détermination de sa concentration.

Les influences de la flamme, des matériaux graphites, de la cellule de quartz ou du solvant n'apportent pas d'interférence puisque l'échantillon et le standard sont affectés également. Nous pouvons identifier deux types d'interférence spectrale : la superposition directe de raies atomiques et l'absorption d'arrière-plan (background absorption).

Les Interférences spectrales peuvent être éliminées soit par correction d'absorption d'arrière-plan par effet Zeeman, ou par correction au Deutérium.

▪ Interférences non-spectrales ou chimiques :

Puisque la spectrométrie d'absorption atomique est une méthode relative pour les mesures quantitatives, tout comportement de l'échantillon qui est différent de la référence crée une interférence. Par ailleurs, les interférences ne pouvant être spécifiées parce que leur cause est inconnue ou de nature complexe, sont appelées effets. Par exemple, les effets de matrice sont un ensemble d'interférences dues aux composants de l'échantillon autres que l'élément à analyser.

En général, les interférences non-spectrales peuvent être éliminées en utilisant des solutions de référence les plus semblables possible de l'échantillon. En d'autres termes, la solution de référence devrait idéalement contenir toutes les composantes de l'échantillon, de même que le solvant et dans les mêmes proportions, mis à part l'élément que l'on veut déterminer. Évidemment cette situation est difficile à atteindre mais heureusement les effets des interférences ne sont jamais, en AAS, assez prononcés pour qu'il soit nécessaire d'utiliser une telle référence.

II.5.2 Technique analytique de dosage du Pb et Cd par SAA-FG

En règle générale, des précautions ont été prises pour la conservation des échantillons. En effet, les délais et les conditions de conservation des échantillons avant analyse ont une influence sur la qualité des résultats. Les échantillons doivent être préparés dans la semaine qui suit leur prélèvement. Si ceci n'est pas possible, il convient de congeler les échantillons. Pour ne pas introduire de contamination au cours des analyses, tout le matériel en contact avec le milieu expérimental subit un nettoyage à l'acide nitrique 10% (préparé à partir d'acide nitrique 53% pour analyse) suivi de trois rinçages à l'eau pure. Les réactifs utilisés sont de qualité analytique reconnue (Merck Suprapur ou équivalent).

II.5.2.1 Principe

Cette méthode consiste à minéraliser l'échantillon par voie humide (four à micro-onde) à l'aide d'acide nitrique concentré et de peroxyde d'hydrogène. Les échantillons sont analysés par spectrophotométrie d'absorption atomique en four à graphite.

II.5.2.2 Produits et réactifs

Tous les réactifs sont de qualité analytique reconnue, L'eau doit être dé ionisée ou de pureté au moins équivalente. Les solutions utilisées sont les suivantes :

- ✓ Acide nitrique supra-pure 65% pour l'analyse des traces (Scharlau).
- ✓ Solution de peroxyde d'hydrogène pour analyse des traces (FLUKA)
- ✓ Eau ultra pure dé ionisée, résistivité ≥ 18 mégohm
- ✓ Dihydrogénophosphate d'Ammonium ($\text{NH}_4(\text{PO}_4) \text{H}_2$) (MERCK)
- ✓ Solution standard certifiée de Cadmium : 1000 ± 3 mg/l (CPA Chem)
- ✓ Solution standard certifiée de Plomb: 1000 ± 3 mg/l (CPA Chem)
- ✓ Argon Alpha gaz ultra pur (pureté $\geq 99,999\%$)

II.5.2.3 Appareillage

- ✓ Verrerie (Fioles jaugées classe A, Pipettes jaugées Classe A).
- ✓ Balance analytique (classification I), de sensibilité 0,1mg : RADWAG
- ✓ Broyeur : Waring Blender 1litre.
- ✓ Purificateur d'eau : EASYPure II- Barnstead
- ✓ Four à micro-ondes : Multiwave 3000- Anton Paar (Photo 11)
- ✓ Spectrophotomètre d'absorption atomique four à graphite (Shimadzu AA-6300), piloté par le logiciel Wizzard via l'interface RS232, équipé d'un correcteur de fond non spécifique (lampe au Deutérium), d'un passeur automatique d'échantillons et de lampes à cathode creuse de cadmium et plomb.
- ✓ Etuve.



Photo 11 : Four à micro-ondes pour la digestion des échantillons.

II.5.2.4 Préparation des échantillons

II.5.2.4.1 Minéralisation

La méthode d'analyse chimique nécessite des précautions particulières lors de la préparation des échantillons de poissons afin d'éviter toute contamination.

Toute la verrerie de laboratoire est rincée avec le HNO_3 10 %, et hydroxyde de sodium dilué 4% suivi d'eau distillée et déionisée avant utilisation.

Les flacons en plastique sont nettoyés en les immergeant dans une solution de HNO_3 à 5% pendant 48 heures et rincés vigoureusement avec l'eau distillée et séchés.

Les poissons sont disséqués dans un état semi congelé pour éviter la contamination des parties jointives et la perte du métal à travers les mouvements du fluide. Seule la partie comestible est prélevée (chaire musculaire) pour toutes les espèces de poissons à l'exception de la sardine pour laquelle on a prélevé les branchies, le foie et les muscles.

La minéralisation est réalisée par des acides forts permettant la destruction totale de la matière organique.

Les échantillons de poissons décongelés sont broyés et homogénéisés. Une prise d'essai de 0,5 à 1 gramme est mis dans des blocks de minéralisation en Téflon en ajoutant 5ml d'acide nitrique 65% et 2 ml d'eau oxygénée 30%. L'ensemble est mis dans un four à microondes suivant un programme de four d'une pression 200 psi, une température de 185°C et une durée de digestion de 20 minutes.

II.5.2.4.2 Préparation des essais

A la fin de minéralisation et après refroidissement, les bombes en Téflon sont retirées du four et le minéralisat est dilué à 50ml avec de l'eau pure. A ce stade, les échantillons sont prêts à être analysés.

Le Blanc analytique et le matériau de référence se traitent de la même façon.

Dans le cas de l'analyse du foie et des branchies, les différentes portions d'organes sont séchées dans un four à 240°C, puis environ 30 mg subissent une minéralisation selon le même protocole expérimental.

II.5.2.5 Analyse des essais

Les solutions étalons ont été réalisées à partir :

- d'une solution mère de plomb à 1000 mg.l⁻¹, la solution étalon finale étant de 20 µg.l⁻¹ ;
- d'une solution mère de cadmium à 1000 mg.l⁻¹, la solution étalon finale étant de 4 µg.l⁻¹ ;

Les concentrations en ETM ont été déterminées par un spectromètre d'absorption atomique D2 (SHIMADZU, AA6300) utilisant des lampes spécifiques des ETM à différentes longueurs d'ondes (plomb : 217nm et cadmium : 228,7 nm) (photo 12).



Photo 12 : Spectrophotomètre d'absorption atomique - Four à graphite.

Tous les essais ont été réalisés en double.

Les courbes d'étalonnage ont été réalisées en 6 points :

- 0 ; 3 ; 5 ; 10 et 20 µg.l⁻¹ pour le plomb ;
- 0 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1 et 1,2 µg.l⁻¹ pour le cadmium ;

La concentration en métal est calculée à partir de la courbe d'étalonnage.

II.5.2.6 Interprétation des résultats

La concentration C en Pb et Cd sont exprimées en mg/ l⁻¹ poids frais selon la formule :

Équation 2 : détermination des teneurs en Cd ou Pb en mg.kg⁻¹.

$$C \text{ (mg.kg}^{-1}\text{)} = \frac{(C_s - C_b) \times V_f}{PE \times 1000}$$

Avec :

C: concentration finale en Cd ou Pb en mg.kg⁻¹ ;

Cs: concentration en Cd et Pb dans l'échantillon en µg.l⁻¹ ;

Cb : concentration en Cd et Pb dans le blanc

Vf : volume final (dans notre cas : 50 ml)

PE : prise d'essai en gramme (poids frais) de l'échantillon

II.5.3 Détermination du mercure total par SAA-VF

II.5.3.1 Principe

Dans une première étape, l'échantillon est digéré en présence d'acides et de permanganate de potassium (KMnO₄). Cette étape permet de décomposer la matière organique et transforme le mercure sous forme Hg²⁺. L'acide chlorhydrique favorise la décomposition rapide du cinabre (HgS), résistant à l'attaque de l'acide nitrique et de l'acide sulfurique. Le permanganate de potassium assure une oxydation complète des composés organiques réfractaires à la décomposition acide. Durant cette étape, le manganèse est réduit de la forme Mn⁷⁺ à la forme Mn⁴⁺. Après la digestion, une solution de chlorure d'hydroxylamine (NH₂OH•HCl) réduit le MnO₂ et l'excès de KMnO₄ sans réduire le Hg²⁺.

Dans la seconde étape, les ions mercuriques réduits en mercure élémentaire, par une solution de chlorure stanneux (SnCl₂), sont amenés sous forme gazeuse dans une cellule par barbotage d'air. Le mercure contenu dans la cellule est dosé par spectrophotométrie d'absorption atomique avec formation de vapeur à 253,7 nm [22].

La concentration de l'échantillon est déterminée par comparaison entre les absorbances respectives de l'échantillon et celles d'une gamme de solutions étalons.

II.5.3.2 Produits et réactifs

Tous les réactifs sont de qualité analytique reconnue. L'eau doit être déionisée ou de pureté au moins équivalente. Les solutions utilisées sont les suivantes :

- ✓ Acide Nitrique 65%.

- ✓ Acide Sulfurique (exempt de Hg) 95%.
- ✓ Acide Chlorhydrique 37%.
- ✓ Permanganate de Potassium.
- ✓ Chlorhydrate d'hydroxylamine.
- ✓ Chlorure stanneux di hydraté.
- ✓ Solution standard certifiée de mercure : 1000 ± 3 mg/l (CPA Chem)
- ✓ Argon Alpha gaz (pureté $\geq 99,999\%$)

II.5.3.3 Appareillage

- ✓ Verrerie (Fioles jaugées classe A, Pipettes jaugées Classe A).
- ✓ Balance analytique (classification I), de sensibilité 0,1mg : RADWAG
- ✓ Broyeur : Waring Blender 1litre.
- ✓ Purificateur d'eau : EASYPure II- Barnstead
- ✓ Bain marie.
- ✓ Spectrophotomètre d'absorption atomique, formation de vapeurs froides (AULA-254), piloté par le logiciel AULAWIN, équipé d'un passeur automatique d'échantillons, d'une pompe distributrice, d'une canalisation à réactifs et de serpentins à mélange (Photo 13).
- ✓ Etuve.



Photo 13 : Analyseur du mercure total.

II.5.3.4 Minéralisation des échantillons

La chaire (partie comestible) de chaque espèce étudiée est extraite à partir des échantillons de poissons selon le protocole suivant.

Tout d'abord, les échantillons sont décongelés à température ambiante, et ensuite, homogénéisés dans un mixeur pendant au moins deux minutes.

0,5 à 2,5 g du produit homogénéisé est mis dans un tube de digestion ou on ajoute ensuite successivement, 4 ml d'Acide Nitrique 65 %, 2 ml d'Acide Sulfurique 95 % et 1ml d'Acide Chlorhydrique 37 %. Les tubes sont ensuite placés dans un bain marie à 90 ± 5 °C pendant 60 à 70 minutes. Après refroidissement du minéralisât, on ajoute 5 ml de permanganate de potassium à 6%. Après 30 minutes de réaction, l'ajout de 5ml de d'hydroxylamine chlorhydrate à 20% contribue à la neutralisation de l'excès de KMNO_4 . L'ensemble est transféré dans une fiole de 50ml en complétant au trait de jauge avec de l'eau pure. A ce stade, les échantillons rigoureusement préparés, sont prêts à être analysés.

Dans le cas de l'analyse du foie et des branchies, les différentes portions d'organes sont séchées dans un four à 240°C, puis environ 30 mg subissent une minéralisation selon le même protocole expérimental.

Le Blanc analytique et les contrôles internes se traitent de la même façon.

II.5.3.5 Analyse des essais

La concentration en mercure total est analysée avec un spectromètre d'absorption atomique - Formation de vapeurs froides SAA-VF (AULA, 254) équipé d'une lampe spécifique de Hg, d'une longueur d'onde de 253,7 nm.

La concentration en HgT est calculée à partir d'une courbe d'étalonnage constituée de 6 points étalons :

Standard 0 = blanc ; standard 2 = $2\mu\text{g.l}^{-1}$; standard 3 = $5\mu\text{g.l}^{-1}$; standard 4 = $10\mu\text{g.l}^{-1}$; standard 5 = $20\mu\text{g.l}^{-1}$ et standard 6 = $30\mu\text{g.l}^{-1}$;

II.5.3.6 Interprétation des résultats

Les teneurs en mercure total sont exprimées en mg.l^{-1} poids frais selon la formule :

Équation3 : détermination des teneurs en HgT en mg.kg^{-1} .

$$C(\text{mg.kg}^{-1}) = \frac{[(\text{AbsEch}-\text{AbsB})-b]}{a.\text{PE}.1000} . \text{Fd}$$

Avec :
 C : concentration finale (mg.kg^{-1}).
 Ab_{Ech} : absorbance de l'échantillon
 Ab_{B} : absorbance du blanc

a	:	pente ($Y = aX + b$)
b	:	ordonnée à l'origine.
Vf	:	volume final (dans notre cas : 50 ml)
PE	:	prise d'essai en gramme.

II.5.4 Contrôle qualité

Les méthodes de dosage du Cd, Hg et Pb ont été validées en interne suivant un protocole de validation des méthodes chimique quantitatives.

Les résultats obtenus au cours de notre travail, ont été vérifié par le biais de différentes méthodes de contrôle qualité. En effet, des matériaux de référence, des ajouts dosés ou un contrôle externe à l'aide des essais inter laboratoires par des organismes certifiés, ont été utilisés pour confirmer nos résultats.

II.5.5 Analyses statistiques

Le traitement de l'ensemble de données par Analyse en Composantes principales (ACP) a été réalisé avec le logiciel XL-STAT 2014. L'analyse de la variance (ANOVA) à un facteur a été réalisée par le logiciel SPSS 13.0 pour comparer les moyennes des ETM et déterminer les différences significatives entre les organes de la sardine dans les régions d'étude.

Références bibliographiques

1. A.N.P. L'Agence Nationale des Ports. 2012; Available from: <http://www.anp.org.ma/Services/Portessaouira/Pages/Presentation.aspx>.
2. A.N.P. Agence Nationale des Ports. 2012; Available from: <http://www.anp.org.ma/Services/Portagadir/Pages/Presentation.aspx>.
3. A.N.P., Agence Nationale des Ports 2012.
4. A.N.P., Agence Nationale des Ports. 2012.
5. D.O.R.I.S. Consulté le 24 Avril 2015. Données d'Observatoire pour la Reconnaissance et l'Identification de la Faune et de la Flore Subaquatiques. 2014; Available from: http://doris.ffessm.fr/fiche2.asp?fiche_numero=3095.
6. P. Petitgas., et al. Consulté le 24 avril 2015. Les populations ichtyologiques de petits pélagiques /SRM GDG.; Available from: https://www.ifremer.fr/sextant_doc/dcsmm/documents/Evaluation_initiale/caracteristiques_etat_ecologique/GAS/EE_110728_Petits-pelagiquesV2_GDG.
7. F.A.O. Consulté le 24 avril 2015.; Available from: <ftp://ftp.fao.org/docrep/fao/009/x0170f/X0170F45.pdf>.
8. F.A.O. Consulté le 24 avril 2015. Céphalopodes. Available from: <ftp://ftp.fao.org/docrep/fao/009/w9160f/w9160f27.pdf>.
9. F.A.O. Consulté le 3 aout 2015. Fisheries and Aquaculture Department. 2015; Available from: <http://www.fao.org/fishery/species/2385/en>.
10. F.A.O., Consulté le 03 aout 2015. Fisheries and Aquaculture Department. 2015.
11. Delling, B., et al., Taxonomic review of the genus *Trisopterus* (Teleostei: Gadidae) with recognition of the capelan *Trisopterus capelanus* as a valid species. Journal of fish biology, 2011. **79**(5): p. 1236-1260.
12. D.O.R.I.S. Consulté le 03 aout 2015. Données d'Observations pour la Reconnaissance et l'Identification de la Faune et de la Flore Subaquatiques. 2015; Available from: http://doris.ffessm.fr/fiche2.asp?fiche_numero=1344.
13. LE CAPELAN, SA PÊCHE, SA VIE, SON COMPORTEMENT. Consulté le 05 aout 2015. . Available from: <http://www.chasseur-d-antan.com/dossier-chasse/Poisson-et-Peche-9/Le-capelan,-sa-p%C3%A0che,-sa-vie,-son-comportement-240.html>.
14. I.N.P.N. Consulté le 03 aout 2015. Inventaire National du Patrimoine Naturel. 2015; Available from: http://inpn.mnhn.fr/espece/cd_nom/68374/tab/taxo?lg=en.
15. F.A.O. Consulté le 03 aout 2015. Fisheries and Aquaculture Department. 2015; Available from: <http://www.fao.org/fishery/species/2994/en>.
16. Ikem, A., Egiebor O.,, Assessment of trace elements in canned fishes (mackerel, tuna, salmon, sardines and herrings) marketed in Georgia and Alabama (United States of America). Journal of Food Composition and Analysis, 2005. **18**: p. 771–787.
17. Tuzen, M. and M. Soylak, Determination of trace metals in canned fish marketed in Turkey. Food Chemistry, 2007. **101**: p. 1378–1382.
18. Wulloud, J.C.A., et al., Sensitive determination of mercury in tap water by cloud point extraction pre-concentration and flow injection-cold vapor- inductively coupled plasma optical emission spectroscopy, 2002. **57** (2): p. 365-374.
19. Ferrua, N., et al., On-line preconcentration and determination of mercury in biological and environmental samples by cold vapor- atomic absorption spectrometry. Journal of Hazardous Materials, 2007. **141** (3): p. 693-699.
20. S., R.-S. and B. C., On-line high performance liquid chromatographic separation and cold vapor atomic absorption spectrometric determination of methylmercury and inorganic mercury. Talanta 1999. **48** (2): p. 477-484.

21. Péré, J.P., *Techniques spectroscopiques en biochimie analytique : Centre Régionale de Documentation Pédagogique d'Aquitaine*. Biologie et technique, 1999: p. 150.
22. M.A., -H., *Détermination du mercure : méthode par spectrophotométrie d'absorption atomique, formation de vapeur*. Edition 21/11/1997 ; Révision 20/09/2006. 2006, Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. .

CHAPITRE III : TENEURS EN ETM
DE QUELQUES PRODUITS DE LA
PECHE DEBARQUEES DANS LA
ZONE SUD DU MAROC

Le chapitre relatif à la détermination des teneurs en ETM, sera scindé en trois parties :

- La distribution du cadmium, mercure et plomb dans la chair de quelques espèces de poissons débarquées dans les ports de la région sud du Royaume.
- La distribution des ETM dans les différents organes de la sardine (*Sardina pilchardus*) dans différentes régions du sud du royaume du Maroc.
- La distribution des ETM dans le thon en conserve et le thon congelé.

III.1 Distribution du cadmium, mercure et plomb dans quelques espèces de poissons de la région sud du Royaume.

Les teneurs moyennes en ETM seront déterminées à partir d'une courbe d'étalonnage de chaque élément. En effet, les figures 14, 15 et 16 donnent une représentation schématique des courbes d'étalonnage préétablies de l'absorbance en fonction des concentrations respectivement du Cd, Pb et Hg. Les expressions analytiques de chaque allure sont reportées dans leurs figures correspondantes. Nous en déduisons par la suite, les concentrations de chaque élément en $\mu\text{g.kg}^{-1}$. Nous avons utilisé les équations 2 et 3 pour les convertir en mg.kg^{-1} p.f.

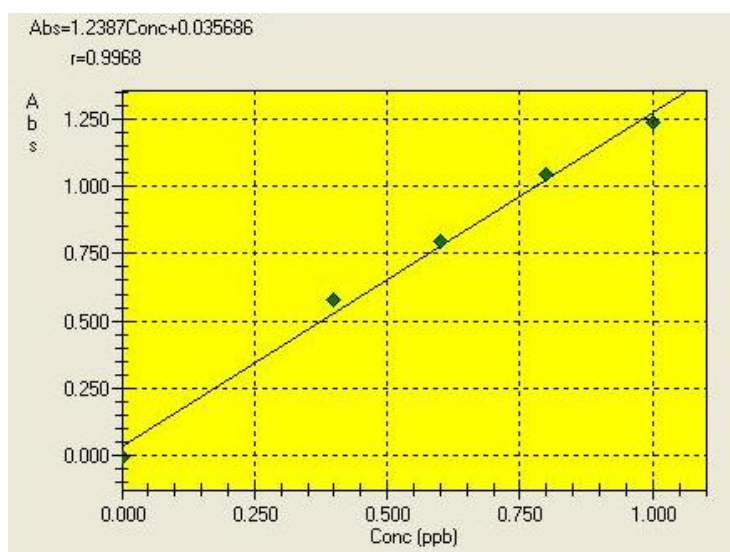


Figure 14 : Courbe d'étalonnage du cadmium (logiciel WIZARD).

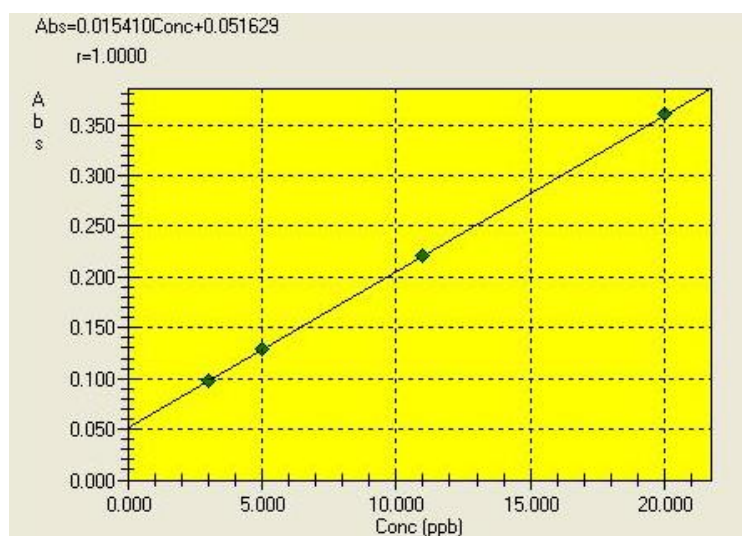


Figure 15 : Courbe d'étalonnage du plomb (logiciel WIZARD).

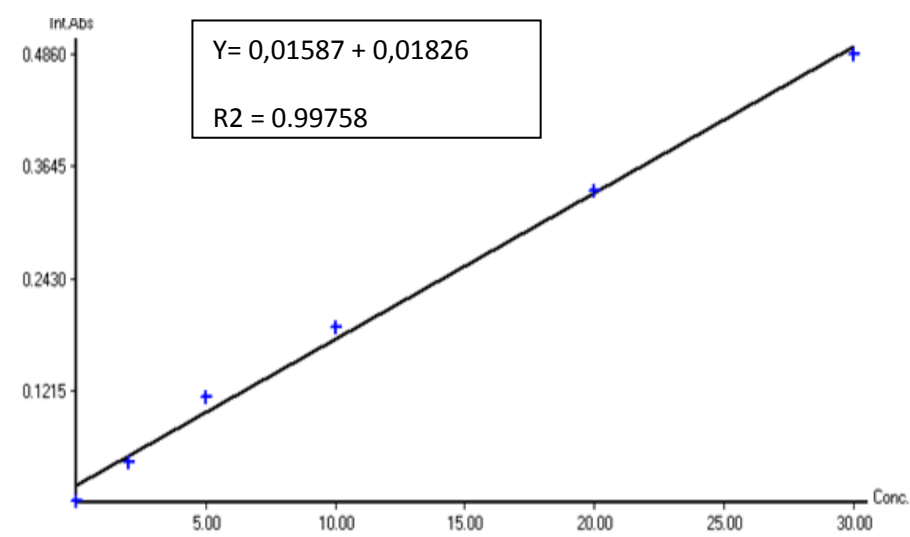


Figure 16: Courbe d'étalonnage du mercure total (logiciel AULAWIN).

Les tableaux N° 5, 6 et 7 récapitulent les concentrations moyennes des ETM dans les différentes espèces de poissons prélevées à partir de cinq régions de la zone sud du Maroc.

Pour les analyses et les discussions des résultats obtenus, nous utilisons les données expérimentales issues des études bibliographiques de chaque espèce de poisson. Le tableau 2 regroupe les concentrations moyennes en mg.kg^{-1} de chaque élément dans différentes parties du monde selon les données de la littérature.

Tableau 2 : Teneurs métalliques moyennes dans les différentes espèces de poissons issues de différentes régions du monde.

Espèces	Région	Cd (mg.kg⁻¹ p.f.)	Pb (mg.kg⁻¹ p.f.)	Hg (mg.kg⁻¹ p.f.)	Références
Sardine	Adriatique	0,03	0,06	0,09	[1]
Sardine	Méditerranée	0,01	0,08	0,08	[2]
Sardine	Méditerranée	0,024	0,078	0,19	[3]
Sardine	Atlantique	0,005	0,054	0,0187	[4]
Sardine	Méditerranée	0,004	0,016	0,08	[5]
Sardine	Méditerranée	0,002	0,004	0,034	[6]
Sardine	Atlantique	0,08	0,55	-	[7]
Sardine	Méditerranée	0,1	-	0,04	[8]
Sardine	Atlantique	-	0,024	-	[9]
Maquereau	Méditerranée	0,01	0,01	0,15	[2]
Maquereau	Atlantique	-	0,009	-	[9]
Maquereau	Méditerranée	0,001	0,004	0,022	[6]
Maquereau	Atlantique	0,0093	0,0536	0,1048	[4]
Maquereau	Mer noire	0,15	0,45	0,06	[10]
Chinchard	Adriatique	0,02	0,03	0,68	[1]
Chinchard	Atlantique	0,0072	0,0156	0,1854	[4]
Chinchard	Mer noire	0,22	0,64	-	[11]
Chinchard	Méditerranée	0,051	0,163	0,58	[3]
Chinchard	Méditerranée	0,001	0,004	0,107	[6]
Chinchard	Méditerranée	0,06	-	0,31	[8]
Chinchard	Mer noire	0,47 PS*	0,85 PS	-	[12]
Chinchard	Mer noire	0,5	0,68	-	[13]
Chinchard	Mer noire	0,32	0,82	0,078	[10]
Chinchard	Mer noire	0,012 PS	0,6 PS	ND	[14]
Poulpe	Adriatique	0,59	0,09	0,55	[1]
Poulpe	Atlantique	-	0,003	-	[9]
Poulpe	Portugal	-	-	0,094**	[15]
Poulpe	Méditerranée	0,016	0,285	0,605	[3]
Bogue	Méditerranée	0,46	3,71	-	[16]
Bogue	Méditerranée	0,0033	0,0627	-	[17]
Bogue	Adriatique	0,007	0,032	0,196	[18]
Bogue	Atlantique	0,08	1,2	0,3	[19]
Bogue	Méditerranée	0,032	0,195	0,56	[3]
Bogue	Méditerranée	0,05	-	0,15	[8]
Bonite	Turquie	0,0078	0,131	-	[20]
Bonite	Mer noire	0,09 PS	0,22 PS	-	[12]
Bonite	Mer noire	0,9	0,76	-	[13]
Bonite	Mer noire	0,13	0,61	0,025	[10]
Bonite	Mer noire	0,025 PS	0,9 PS	ND	[14]
Bonite	Méditerranée	0,052	0,048	-	[21]
Congre	Nouvelle	0,285	0,438	0,065	[22]
Congre	Corée	0,039	-	-	[23]
Congre	Méditerranée	0,11	0,13	1,14	[24]
Congre	Méditerranée	0,04	-	0,70	[8]
Congre	Adriatique	0,02	0,07	0,55	[1]

*PS: Poids sec. **Méthyl mercure.

Par ailleurs, notre discussion se focalise sur la distribution de nos variables qui correspondent à la concentration moyenne de chaque élément dans les différentes régions, avec les distributions des mêmes variables obtenues par les auteurs cités dans le tableau 2. Les concentrations moyennes retrouvées seront ensuite comparées avec les valeurs limites fixées par la réglementation Européenne (tableau 3).

Tableau 3 : Teneurs maximales pour le plomb, le cadmium et le mercure dans les poissons étudiés (mg.kg^{-1} de poids à l'état frais) selon le Règlement.

Espèces	Cadmium ^a	Plomb ^b	Mercure ^b
Sardine	0,25	0,30	0,50
Maquereaux	0,10	0,30	0,50
Diagramme gris	0,05	0,30	0,50
chinchard	0,10	0,30	0,50
Poulpe	1,00	1,00	0,50
Bogue	0,05	0,30	0,50
Bonite	0,10	0,30	1,00
Capelan	0,05	0,30	1,00
Congre	0,05	0,30	0,50
Thon	0,10	0,30	1,00

^aJournal Officiel de l'Union Européen[25].

^bJournal Officiel de l'Union Européen[26]

III.1.1 Distribution du cadmium dans les espèces étudiées

Dans notre travail, qui fait partie du plan national de surveillance des contaminants chimiques de l'environnement, nous avons déterminé les concentrations moyennes en Cd dans différentes espèces de poissons débarquées au niveau de cinq régions de la zone sud du Maroc.

Tableau 4 : Concentrations moyennes du cadmium chez les espèces étudiées (mg.kg^{-1} p.f.).

	Sardine	Maquereaux	Diagramme gris	Chinchard	Poulpe	Bogue	Bonite	Capelan	Congre
Agadir	0,020 ±0,001	0,036 ±0,003	0,006 ±0,001	0,055 ±0,007	0,002 ±0,001	0,008 ±0,003	0,006 ±0,002	0,004 ±0,001	0,010 ±0,006
Essaouira	0,010 ±0,040	0,027 ±0,008	0,012 ±0,008	0,036 ±0,012	0,027 ±0,009	ND*	0,056 ±0,007	ND	ND
Sidi Ifni	0,004 ±0,001	0,004 ±0,002	0,002 ±0,001	0,028 ±0,005	0,015 ±0,002	ND	0,010 ±0,003	ND	0,007 ±0,003
Laayoune	0,023 ±0,008	0,043 ±0,012	0,014 ±0,008	0,078 ±0,006	0,024 ±0,009	0,033 ±0,005	ND	0,013 ±0,005	0,043 ±0,007
Dakhla	0,064 ±0,027	0,070 ±0,008	0,012 ±0,004	0,046 ±0,009	0,034 ±0,006	0,015 ±0,007	0,037 ±0,005	0,010 ±0,001	0,010 ±0,003

*ND : Non décelé.

En effet, nous commençons à discuter les teneurs en cadmium dans la sardine, puisque, d'une part le Maroc est le premier producteur avec près de la moitié des débarquements mondiaux [27], et d'autre part, c'est une espèce très consommée dans notre pays soit à l'état frais ou après transformation en conserve [28].

En classant les régions par ordre croissant de la teneur en cadmium, nous observons que la sardine de la région de Sidi Ifni contient la plus faible teneur avec $0,004 \text{ mg.kg}^{-1}$, suivi de celle de la région d'Essaouira qui contient $0,01 \text{ mg.kg}^{-1}$ puis la sardine d'Agadir et de Laayoune qui contient, respectivement, $0,02$ et $0,023 \text{ mg.kg}^{-1}$, et enfin le pilchard de la région de Dakhla présente la teneur la plus élevée en Cd avec $0,064 \text{ mg.kg}^{-1}$. Toutefois, la teneur en cadmium de la sardine issue de toutes les régions étudiées est inférieure, d'une part, à l'ancienne limite maximale fixée par l'UE en 2006 [26], qui est de $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$, et d'autre part à la limite récemment fixée par l'UE en mois de Mai 2014 [25]. Rappelons que cette ancienne limite maximale a provoqué une « crise » au niveau de l'économie nationale, par le refoulement de grandes quantités de sardines exportées surtout vers l'union Européen. Grâce à une étude qui a été réalisée au niveau du Laboratoire régional d'Analyses et de Recherches, portant sur la détermination des teneurs en cadmium dans la sardine Marocaine, nous avons montré qu'il est difficile de respecter les teneurs maximales fixées étant donné que les teneurs du milieu naturel sont plus élevées en Cd. Il convient par conséquent de fixer des teneurs plus élevées pour la sardine ($0,25 \text{ mg.kg}^{-1}$) afin de garantir l'approvisionnement du marché [25].

Les teneurs en Cd trouvées au niveau de la sardine de la région de Sidi Ifni sont en parfaite concordance avec les résultats trouvés au niveau de la sardine de la méditerranée [5, 6] et de l'atlantique [4]. Les résultats trouvés au niveau des régions Essaouira, Agadir et Laayoune sont semblables à ceux reportés au niveau de l'Atlantique [4], de l'Adriatique [1] et la méditerranée [2, 3]. La teneur en Cd dans la région de Dakhla est équivalente à celle trouvée dans l'estuaire du Bas Loukkos [7] (tableau 2).

Chez les autres espèces de poissons étudiées, la plus grande teneur en cadmium est observée chez le maquereau issu de Dakhla ($0,070 \text{ mg.kg}^{-1}$), la bonite de la région d'Essaouira ($0,056 \text{ mg.kg}^{-1}$) et le chinchard d'Agadir ($0,055 \text{ mg.kg}^{-1}$). Ces valeurs sont inférieures à la valeur limite ($0,10 \text{ mg.kg}^{-1}$).

Nous remarquons que les plus faibles teneurs en Cd sont observées au niveau du poulpe d'Agadir dont la valeur est égale à $0,002 \text{ mg.kg}^{-1}$. La bogue et le capelan de Sidi Ifni et d'Essaouira, la bonite de Laayoune ont des concentrations en Cd inférieures à la limite de quantification (LQ)¹.

Des résultats similaires à ceux trouvés chez le maquereau de la région de Sidi Ifni ont été reportés dans les maquereaux de l'Atlantique ($0,001$ et $0,0093 \text{ mg.kg}^{-1}$) [4, 6]. Par contre les teneurs en Cd trouvées dans les autres régions sont supérieures à celles trouvées dans la Méditerranée [2], et inférieurs à ceux trouvés au niveau de la mer noire [10] (tableau 2).

En comparaison avec les teneurs en cadmium dans le chinchard du monde (tableau 2), nos résultats sont supérieurs à ceux trouvés au niveau de l'Atlantique [4, 6], la méditerranée [6], la mer noire [14] et au niveau de l'Adriatique [1]. Par contre ils sont inférieurs aux concentrations trouvées au niveau de la mer noire [10-13]. Des résultats similaires à ceux trouvés au niveau d'Essaouira, Agadir et Dakhla, ont été reportés au niveau de la méditerranée ($0,051$ et $0,06 \text{ mg.kg}^{-1}$ [3, 8] respectivement).

Une étude récente sur les variations des ETM dans la bogue au niveau de la méditerranée (Turquie) [17], a montré que la teneur moyenne en Cd chez la bogue est de $0,008 \text{ mg.kg}^{-1}$, résultats similaires aux nôtres, trouvés au niveau d'Agadir. Les résultats obtenus au niveau de Dakhla ($0,015 \text{ mg.kg}^{-1}$) et Laayoune ($0,033 \text{ mg.kg}^{-1}$) sont similaires à ceux trouvés par la même étude, chez la bogue ($0,016$ et $0,031 \text{ mg.kg}^{-1}$). Les mêmes résultats ont été détectés chez la bogue d'Egypte [29]. Par contre, nos valeurs sont inférieures à celles trouvées en Turquie [16] et en méditerranée [8]. Les teneurs trouvées à Laayoune sont identiques à celles reportées en Méditerranée [3].

Les résultats trouvés chez la bonite débarquée au niveau d'Agadir sont similaires à ceux trouvés au niveau de la Turquie [20].

D'après les données de la littérature, nous observons au niveau du congre que nos résultats sont voisins à ceux déterminés au niveau de l'Adriatique [1], de la Nouvelle Calédonie [22], la méditerranée [8] et de la Corée [23]. Par contre, nos résultats sont inférieures à ceux reportés sur le congre de la méditerranée [24].

¹ La limite de quantification (LQ) est la plus petite concentration ou teneur de l'analyte pouvant être quantifiée, avec une incertitude acceptable, dans les conditions expérimentales décrites de la méthode. Dans notre cas, la LQ pour le cadmium est de $0,0003 \text{ mg.kg}^{-1}$.

La concentration moyenne du cadmium chez le poulpe (seul mollusque céphalopode) de cette étude varie entre $0,002 \text{ mg.kg}^{-1}$ à Agadir, $0,01$ à Sidi Ifni, $0,02$ à Laayoune et Essaouira et $0,034 \text{ mg.kg}^{-1}$ à Dakhla. Nos résultats sont similaires à ceux trouvés dans l'Adriatique [1] et dans la méditerranée [3] (tableau 2).

Chez toutes les espèces étudiées, les teneurs trouvées en cadmium sont inférieures aux teneurs limites fixées par la réglementation (tableau 3).

Les fortes teneurs en cadmium dans les espèces de poissons de la région de Dakhla peuvent être expliquées par l'existence d'un site naturellement contaminé par le cadmium. En effet, selon Bruland, les eaux profondes de l'Atlantique contiennent des concentrations de Cd naturelles 2 à 5 fois supérieures à celles des eaux de surface, soit à peu près les mêmes que dans certaines eaux de surface contaminées par des rejets de cadmium [30].

Sur la côte sud marocain, des analyses montrent des niveaux de Cd élevés, qui ne peuvent s'expliquer que par une entrée naturelle de Cd dissous probablement aux remontées d'eau profonde « Upwelling » riche en cadmium, caractérisant la région [31], un phénomène très intense entre le Cap Ghir et Dakhla [31]. C'est pour cette raison que la région de Sidi Ifni, ne connaissant pas de développement urbain et industriel exagérés, enregistre une accumulation en Cd.

III.1.2 Distribution du plomb dans les espèces étudiées

Selon le règlement (CE) N°1881/2006, la limite maximale du plomb dans les poissons étudiés est fixée à $0,3 \text{ mg.kg}^{-1}$, à l'exception du poulpe où la limite est fixée à $1,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ (tableau 3).

Tableau 5: Concentrations moyennes du plomb chez les espèces étudiées ($\text{mg.kg}^{-1}\text{p.f.}$).

	Sardine	Maquereaux	Diagramme gris	chinchard	Poulpe	Bogue	Bonite	Capelan	Congre
Agadir	$0,078 \pm 0,014$	$0,050 \pm 0,012$	$0,020 \pm 0,009$	$0,041 \pm 0,008$	$0,039 \pm 0,011$	$0,045 \pm 0,005$	$0,102 \pm 0,026$	ND	$0,036 \pm 0,006$
Essaouira	$0,079 \pm 0,009$	$0,054 \pm 0,005$	$0,008 \pm 0,001$	$0,056 \pm 0,007$	$0,053 \pm 0,012$	$0,085 \pm 0,025$	$0,119 \pm 0,037$	$0,016 \pm 0,007$	$0,051 \pm 0,009$
Sidi Ifni	$0,024 \pm 0,008$	$0,007 \pm 0,002$	ND	$0,013 \pm 0,004$	ND	$0,036 \pm 0,008$	$0,079 \pm 0,009$	ND	$0,018 \pm 0,008$
Laayoune	$0,078 \pm 0,012$	$0,068 \pm 0,012$	$0,014 \pm 0,006$	$0,098 \pm 0,027$	$0,076 \pm 0,006$	$0,112 \pm 0,017$	$0,147 \pm 0,029$	$0,024 \pm 0,006$	$0,074 \pm 0,006$
Dakhla	$0,123 \pm 0,017$	$0,067 \pm 0,006$	$0,045 \pm 0,009$	$0,068 \pm 0,006$	$0,058 \pm 0,009$	$0,091 \pm 0,012$	$0,123 \pm 0,036$	$0,015 \pm 0,007$	$0,067 \pm 0,003$

Chez la sardine, la teneur en plomb est de l'ordre de $0,024 \text{ mg.kg}^{-1}$ au niveau de Sidi Ifni, $0,078 \text{ mg.kg}^{-1}$ au niveau d'Agadir et Laayoune, de $0,079 \text{ mg.kg}^{-1}$ au niveau d'Essaouira et enfin la grande concentration est observée au niveau de Dakhla avec $0,123 \text{ mg.kg}^{-1}$ (tableau 5).

Les teneurs calculées dans la sardine de Sidi Ifni sont similaires à celles trouvées dans l'Adriatique [1], l'Atlantique [4] et la méditerranée [2, 5], supérieures aux concentrations trouvées dans la sardine de l'Espagne [6] et inférieures à celle de l'Atlantique [7]. La concentration du Pb dans le pilchard de la région de Dakhla est supérieure à celle trouvée dans l'Adriatique [1], l'Atlantique [4] et la méditerranée [2, 5, 6]. Cependant, elle est inférieure aux résultats reportés dans le Bas Loukkos [7]. Les résultats obtenus au niveau d'Agadir, Laayoune et Essaouira sont identiques à ceux trouvés au niveau de l'Adriatique [1] et la Méditerranée [2, 3].

Chez les autres espèces, Les fortes concentrations en plomb sont observées au niveau de la bonite issue de toutes les régions. Ces résultats sont similaires aux concentrations trouvées au niveau de la Turquie ($0,131 \text{ mg.kg}^{-1}$) [20]. Par contre, les faibles teneurs ont été observées au niveau du capelan et du poulpe, où la teneur du Pb est inférieure à la LQ².

A l'exception de Sidi Ifni, où la teneur en Pb chez le maquereau est de l'ordre de $0,007 \text{ mg.kg}^{-1}$, nous observons que nos teneurs sont identiques à celles reportées en Atlantique [6, 9], et inférieurs à celles trouvées en Méditerranée [2]. Au niveau des autres régions, nous constatons que les teneurs moyennes en Pb sont comprises entre 0,05 et $0,06 \text{ mg.kg}^{-1}$. Alors elles sont identiques à celles trouvées en l'Atlantique [4], supérieures aux résultats trouvés dans la Méditerranée [2] et inférieures aux teneurs reportées en Mer Noire [10].

En comparaison avec les données de la littérature, les teneurs en Pb chez le chinchard sont supérieures à ceux reportés dans le sud de l'Espagne [6], l'Atlantique [4] et l'Adriatique [1], inférieurs à ceux reportés en mer noire [10-14].

Par ailleurs, l'étude sur notre bogue montre que la teneur moyenne en Pb est supérieure à celle trouvée au niveau de l'Egypte [29], inférieure à celle de la Turquie[16] et identique à celle reporté par Tekyn-Ozan [17].

² LQ pour le plomb de l'ordre de $0,005 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Chez le congre débarqué à Sidi Ifni, Agadir et Essaouira, nous observons de faibles teneurs moyennes en Pb et qui sont égales à 0,018 ; 0,036 et 0,051 mg.kg⁻¹ respectivement. Des concentrations plus élevées ont été obtenues au niveau de Dakhla (0,067 mg.kg⁻¹) et de Laayoune (0,074 mg.kg⁻¹). Ces deux derniers résultats sont similaires à ceux reportés en Méditerranée (0,07 mg.kg⁻¹) [1] et, par contre, ils sont inférieurs aux résultats trouvés par le même auteur en 2013 (0,13 mg.kg⁻¹) dans la méditerranée [24].

Pour le poulpe, en apparence, les résultats obtenus au niveau de Sidi Ifni sont voisins à ceux trouvés en France (0,003 mg.kg⁻¹) [9]. Au niveau d'Agadir, Essaouira, Dakhla et Laayoune, nous constatons que nos résultats sont inférieurs à ceux reportés en Adriatique [1].

En conclusion, nous postulons que les taux élevés en plomb adsorbé par les espèces étudiées sont dus aux activités humaines. En effet, l'étude entamée par Esseily et Daher, montre que 90% du Pb dans les villes provient des rejets, des ciments et des gaz d'échappement des automobiles qui s'accumulent à la surface des eaux marines [32].

III.1.3 Distribution du mercure total dans les espèces étudiées

Les teneurs moyennes en mercure total, dans les espèces étudiées issues des cinq régions sont regroupées dans le tableau 6.

Tableau 6 : Concentrations moyennes du mercure total chez les espèces étudiées (mg.kg⁻¹p.f.).

	Sardine	Maquereaux	Diagramme gris	chinchard	Poulpe	Bogue	Bonite	Capelan	Congre
Agadir	0,081 ±0,007	0,098 ±0,029	0,075 ±0,023	0,050 ±0,014	0,048 ±0,012	0,169 ±0,007	0,065 ±0,007	0,113 ±0,034	0,074 ±0,012
Essaouira	0,099 ±0,009	0,123 ±0,023	0,067 ±0,005	0,015 ±0,009	0,030 ±0,005	0,267 ±0,078	0,052 ±0,013	0,026 ±0,008	0,024± 0,009
Sidi Ifni	0,057 ±0,006	0,048 ±0,002	0,029 ±0,003	0,007 ±0,002	0,012 ±0,003	0,052 ±0,009	0,041 ±0,004	0,050 ±0,003	0,033 ±0,009
Laayoune	0,088 ±0,009	0,167 ±0,052	0,066 ±0,007	0,050 ±0,009	0,081 ±0,012	0,267 ±0,027	0,087 ±0,008	0,153 ±0,029	0,077 ±0,012
Dakhla	0,096 ±0,012	0,144 ±0,028	0,057 ±0,006	0,049 ±0,009	0,075 ±0,005	0,216 ±0,056	0,075 ±0,006	0,145 ±0,026	0,036 ±0,009

A partir du tableau 6, nous constatons une nette présence du mercure total dans toutes les espèces de poissons.

Chez la sardine, nous constatons que la teneur moyenne en HgT varie selon la région entre 0,057 et 0,099 mg.kg⁻¹. Ces concentrations sont inférieures à la valeur limite de 0,5 mg.kg⁻¹ fixée par la Règlementation Européenne. Dans la zone de Sidi Ifni, nous avons obtenus la plus faible valeur de 0,057mg.kg⁻¹. La région d'Agadir et Laayoune contiennent respectivement 0,081 et 0,088 mg.kg⁻¹. Dakhla présente une teneur moyenne de 0,096 mg.kg⁻¹ et la plus grande valeur de 0,099 mg.kg⁻¹ est observée à Essaouira. Ces résultats obtenus sont supérieurs à ceux reportés dans l'Atlantique [4] et la Méditerranée [6]. A l'exception de la sardine de Sidi Ifni, tous nos résultats sont similaires à ceux trouvés dans l'Adriatique [1] et la Méditerranée [2, 5].

Pour le maquereau, nous évaluons une concentration moyenne de 0,048 mg.kg⁻¹ dans la région de Sidi Ifni. Dans la région d'Agadir, nous avons obtenus une valeur de 0,098 mg.kg⁻¹. Et enfin à Essaouira, Dakhla et Laayoune, les valeurs sont respectivement égales à 0,123 ; 0,144 et 0,167 mg.kg⁻¹. A l'exception de la zone de Sidi Ifni, nous constatons que nos résultats sont pratiquement supérieurs à ceux observés en Méditerranée [6], et qui sont dans le même rang que ceux observés dans la méditerranée [2] et l'Atlantique [4].

La moyenne de la concentration du HgT atteint son maximum pour le Diagramme gris à Agadir 0,075mg.kg⁻¹. Essaouira et Laayoune contiennent 0,06 mg.kg⁻¹, Dakhla 0,057 mg.kg⁻¹ et Sidi Ifni 0,029 mg.kg⁻¹. Nous n'avons pas trouvé de résultats dans la littérature concernant les teneurs en mercure dans cette espèce.

La teneur moyenne du HgT dans le chinchard de la région de Sidi Ifni est de 0,007 mg.kg⁻¹, résultat similaire à celui trouvé dans la mer noire [14]. Le chinchard de la région d'Essaouira est de 0,015 mg.kg⁻¹. Quant aux espèces d'Agadir, Laayoune et Dakhla, la concentration moyenne du mercure total est de 0,05 mg.kg⁻¹. Nos résultats sont inférieures à ceux reportés dans l'Adriatique [1], l'Atlantique [4], la Méditerranée [6] et la mer Noire [10].

Chez la bogue, la teneur moyenne du HgT est de 0,052 mg.kg⁻¹ à Sidi Ifni. Ces valeurs croissants de 0,169 ; 0,216 ; 0,267 et 0,267 mg.kg⁻¹ correspondent respectivement aux teneurs trouvées au niveau d'Agadir, Dakhla, Essaouira et Laayoune. A l'exception de Sidi-Ifni, les résultats obtenus sont, similaires aux résultats trouvés dans la bogue de l'Adriatique (0,196 mg.kg⁻¹) [33] et l'Atlantique au niveau des Iles Canaries (0,3 mg.kg⁻¹) [19].

La concentration moyenne en HgT chez la bonite, calculée dans cette étude, est égale à 0,041 mg.kg⁻¹ dans la zone de Sidi Ifni. La teneur de 0,052 mg.kg⁻¹ est déterminée dans

Essaouira. Les concentrations de 0,065, 0,075 et 0,087 mg.kg⁻¹ correspondent respectivement aux zones d'Agadir, Dakhla et Laayoune.

Nos résultats sont supérieurs à ceux reportés dans la bonite de la mer Noire (0,025 mg.kg⁻¹) [10, 14].

Normalement, la bonite est classée parmi les prédateurs et par conséquent, elle devrait bioamplifier le mercure. D'après une étude réalisée par le comité mixte FAO/OMS, la bonite présente des teneurs faibles en Hg [34]. Ce résultat est bien confirmé par le biais de notre travail.

Chez le capelan, aucune étude bibliographique n'a été réalisée pour déterminer la concentration en Hg. Dans notre travail, la teneur varie, selon la région, entre 0,026 et 0,153 mg.kg⁻¹. La valeur maximale est observée au niveau de Laayoune.

Chez le congre, les teneurs moyennes retrouvées varient de 0,024 mg.kg⁻¹ (Essaouira) jusqu'au 0,077 mg.kg⁻¹ (Laayoune). L'écart relatif entre notre maximum et la valeur moyenne (0,065 mg.kg⁻¹) trouvée au niveau du congre issue de la Nouvelle Calédonie [22] n'est pas important. Par contre, tous nos résultats sont inférieurs à ceux trouvés en Méditerranée [24] et Adriatique[1].

Le poulpe regroupe des concentrations en HgT allant de 0,012 mg.kg⁻¹ au niveau de Sidi Ifni, 0,03 mg.kg⁻¹ à Essaouira, 0,048 ; 0,075 et 0,081 mg.kg⁻¹ au niveau d'Agadir, Dakhla et Laayoune respectivement. Ces résultats sont inférieurs à ceux trouvés en Adriatique (0,55 mg.kg⁻¹) [1] et en Atlantique (0,094 mg.kg⁻¹ de méthylmercure) [15].

La variation des teneurs en Hg observée dans le présent travail, peut être due à l'accumulation du mercure dans les organismes marins qui dépend principalement de son contenu dans l'environnement marin, du cycle de vie, de l'âge, du niveau trophique et de la tendance des ETM à subir une bioamplification dans la chaîne alimentaire [8].

Autrement dit, les poissons situés en haut de la chaîne trophique pourraient concentrer des teneurs élevées en métaux bioaccumulables tel que le mercure.

D'autre part, selon l'alimentation des espèces, les sardines et les maquereaux se nourrissant principalement de phytoplanctons, doivent contenir des taux faibles en Hg par rapport aux espèces carnivores comme le congre, la bonite, le chinchard et le diagramme gris. Mais dans

notre cas, nous avons trouvé le contraire, ce qui est peut-être dû à l'effet de l'habitat et la nutrition à la surface [35].

Le capelan est un poisson de fourrage se nourrissant essentiellement de mollusques bivalves. Et par conséquent, la forte concentration en HgT observée chez le capelan est probablement due à la cumulation du mercure par ces organismes filtreurs. Des études réalisées chez les mollusques bivalves dans différentes régions du littoral atlantique du Maroc ont montré que ces coquillages contiennent des taux élevés en mercure [36, 37].

Généralement, on peut expliquer la présence du mercure chez toutes les espèces, d'une part, par l'existence des principaux rejets provenant des activités industrielles dans les grandes villes qui déversent au cours du temps leurs contenus dans la mer, et d'autre part de la proximité des principaux rejets provenant des stations de traitement de phosphate (Jorf Lasfar). Ces observations reflètent le mouvement général des eaux océaniques, constitué notamment par un courant côtier (Canaries) qui coule du nord au sud le long de la côte marocaine [38]. En plus, une autre source principale de MeHg dans l'océan est la colonne d'eau profonde [39].

III.1.4 Contrôle qualité

Dans cette partie d'étude, nous avons utilisé la méthode des ajouts dosés à partir d'un échantillon blanc. Elle consiste à calculer le rendement qui permet de valider les résultats obtenus. En effet, sur cette matrice blanche qui contient naturellement $0,077 \text{ mg.kg}^{-1}$ du cadmium, $0,207 \text{ mg.kg}^{-1}$ du Plomb et $0,107 \text{ mg.kg}^{-1}$ du mercure, nous avons ajouté des concentrations connues de chaque métal. La matrice dopée est analysée par SAA. Le tableau 7 présente le pourcentage de récupération de chaque élément dosé.

Tableau 7 : Etude des rendements en Cd, HgT et Pb.

Métal	Teneur ajoutée (mg.kg^{-1} P.F.)	Teneur trouvée (mg.kg^{-1} P.F.)	Teneur calculée (mg.kg^{-1} P.F.)	Pourcentage de récupération (%)
Plomb	0,000	0,207	-	-
	0,200	0,410	$0,203 \pm 0,019$	101
	0,300	0,514	$0,307 \pm 0,028$	102
	0,400	0,711	$0,504 \pm 0,003$	100
Cadmium	0,000	0,077	-	-
	0,080	0,152	$0,075 \pm 0,002$	94
	0,110	0,181	$0,104 \pm 0,003$	95
	0,200	0,281	$0,204 \pm 0,014$	102
Mercure	0,000	0,107	-	-
	0,160	0,262	$0,155 \pm 0,016$	97
	0,500	0,624	$0,517 \pm 0,014$	102
	0,700	0,822	$0,715 \pm 0,012$	102

Nous observons à partir du tableau 8 que les rendements varient entre 94 et 102%, ce qui nous permet de conclure que la méthode utilisée est bien appropriée à déterminer les concentrations des ETM avec précision.

III.1.5 Conclusion

Les résultats de notre étude montrent que, d'une façon générale, la teneur en cadmium varie de 0 à $0,078 \text{ mg.kg}^{-1}$, la concentration du plomb varie de 0 à $0,147 \text{ mg.kg}^{-1}$ et celle du mercure total varie de $0,007$ à $0,267 \text{ mg.kg}^{-1}$. Nous concluons que, quelle que soit la région, tous les échantillons analysés contiennent des concentrations moyennes en Cd, Pb et HgT inférieures aux limites fixées par la réglementation. Par conséquent, les espèces étudiées ne présentent aucun risque pour la santé des consommateurs.

III.2 Distribution des ETM dans les différents organes de la sardine (*Sardina pilchardus*). Comparaison entre les régions, et entre les organes

III.2.1 Introduction

Grace au chiffre d'affaire réalisé par son exportation d'une part, et d'autre part à sa consommation fréquente au niveau interne, l'activité de la pêche de la sardine est une activité économique de première importance. En effet, la production de cette espèce atteint en 2014, soit 66% de la production totale des produits de la pêche (498 488 tonnes) [40].

L'étude des contaminants et des éléments traces métalliques dans les poissons, est souvent axée sur le muscle afin d'étudier le transfert de ces éléments vers les populations humaines via leur alimentation, elle permet aussi d'évaluer la contamination des populations de poissons [41].

La présence des ETM dans le milieu marin a des effets sur les populations marines telles que la sardine. Cette contamination se traduit dans les tissus des organismes marins par une forte concentration en ETM. Les mécanismes de défense cellulaire des poissons sont stimulés par la néo-synthèse des métallothionéines, ou par l'augmentation de l'activité de certaines enzymes telle que l'activité catalase [42].

Des études récentes ont mis en évidence la distribution des ETM dans différents tissus des poissons, tels que le foie, les reins, le cerveau, les gonades et les branchies [43-50]. En ce qui concerne la distribution des ETM dans différents tissus de la sardine, et notamment dans le muscle, plusieurs études ont été réalisées [42, 51-53].

Ici, nous proposons une étude quantitative de la distribution des ETM dans le foie, le muscle et les branchies d'un nombre d'échantillons total de 100 prélèvement de sardine dont la longueur standard est de 18 à 24 cm. Les échantillons ont été prélevés de au niveau 5 ports :

- 20 échantillons du port d'Essaouira,
- 20 du port d'Agadir,
- 20 du port de Sidi Ifni,
- 20 du port de Laayoune
- 20 du port de Dakhla.

III.2.2 Comparaison de la distribution des concentrations en mercure, plomb et cadmium dans les différentes régions par organe

Les résultats des différents échantillons analysés sont présentés dans les tableaux 9 - 17, les figures 17-24 et Annexes 1-9. Les résultats de l'ANOVA à un facteur sont représentés dans l'Annexe 17.

III.2.2.1 Distribution des ETM dans le foie de la sardine

Le foie est connu pour ses fonctions de stockage et de régulation des éléments [54, 55]. Il participe à la distribution, la détoxification et la transformation des contaminants, et c'est la cible préférentielle du mercure organique [56].

▪ Cadmium

Tableau 8 : Distribution du cadmium (mg.kg⁻¹ P.F.) dans le foie de la sardine.

Régions	Essaouira	Agadir	Sidi Ifni	Laayoune	Dakhla
Moyenne	0,031	0,074	0,030	0,046	0,082
Ecart type	0,015	0,017	0,005	0,010	0,011
Min-Max	0,012-0,064	0,039-0,097	0,020-0,040	0,031-0,068	0,067-0,097

A partir du tableau 8, nous remarquons que le cadmium est présent dans toutes les régions. En effet, les teneurs moyennes en Cd les régions de Sidi Ifni, Essaouira et Laayoune sont respectivement de l'ordre de 0,03 ; 0,031 et 0,046 mg.kg⁻¹. Une valeur élevée du Cd de 0,074 mg.kg⁻¹ est observée dans la région d'Agadir. Or, au niveau de la région de Dakhla, on note la plus grande concentration avec 0,082 mg.kg⁻¹.

Il est remarquable de constater que de fortes valeurs sont trouvées en des lieux à priori peu pollués : sur les côtes d'Agadir et Dakhla. En effet, Moukrim et al., ont suggéré que ces teneurs élevées en Cd, sont dues probablement au phénomène d'Upwelling [57].

Les concentrations les plus importantes du Cd retrouvées dans les prélèvements de foie s'expliquent par le rôle du foie, organe accumulateur et détoxifiant.

Les teneurs en cadmium dans le foie de la sardine dans notre étude sont inférieures à celles trouvées par Hernandez et al. : 0,3 mg.kg⁻¹ [58], Canli et al. : 3 mg.kg⁻¹ [52] et par Canli et al. : 4,8 mg.kg⁻¹ [51]. Nos résultats sont semblables que ceux reportés par El Morhit et al. [59].

Des concentrations de MT ont été trouvées au niveau du foie de la sardine débarquée à Essaouira, Sidi Ifni, montrent l'existence de taux non négligeable du Cd dans ces zones [42].

▪ Plomb

Tableau 9 : Distribution du plomb (mg.kg^{-1} P.F.) dans le foie de la sardine.

Régions	Essaouira	Agadir	Sidi Ifni	Laayoune	Dakhla
Moyenne	0,085	0,092	0,013	0,050	0,054
Ecart type	0,031	0,006	0,004	0,009	0,010
Min-Max	0,050-0,191	0,080-0,100	0,009-0,020	0,036-0,067	0,035-0,074

Les teneurs en Pb peuvent augmenter au fur et à mesure que l'on progresse dans la chaîne trophique, comme c'est le cas pour le mercure sous sa forme méthylée [60].

Le tableau 9 montre la distribution des concentrations du plomb dans le foie de la sardine des cinq régions. On observe que les régions d'Agadir et Essaouira présentent respectivement 0,092 et 0,085 mg.kg^{-1} , Laayoune et Dakhla en contiennent 0,05 mg.kg^{-1} , alors que la région de Sidi Ifni contient la plus faible teneur en Pb avec 0,013 mg.kg^{-1} . Les données de la littérature montrent que le niveau de plomb dans le foie de la sardine varie de 0,3 mg/kg à 39,4 mg/kg [7, 58].

La contamination par le Pb est attribuée essentiellement aux rejets liquides urbains et industriels, ainsi qu'à la pollution générée par la circulation automobile [61].

▪ Mercure total

Les concentrations de mercure retrouvées dans le foie reflètent une ingestion récente de mercure dans l'organisme. Le foie joue également un rôle essentiel dans l'accumulation et la transformation du mercure chez les poissons [48, 62, 63].

Tableau 10 : Distribution du mercure total (mg.kg^{-1} P.F.) dans le foie de la sardine.

Régions	Essaouira	Agadir	Sidi Ifni	Laayoune	Dakhla
Moyenne	0,068	0,108	0,001	0,005	0,079
Ecart type	0,008	0,033	0,002	0,001	0,019
Min-Max	0,056-0,087	0,077-0,198	ND-0,004	0,003-0,008	0,039-0,100

Le tableau 10 regroupe la moyenne et l'écart type des teneurs en HgT dans le foie de la sardine issue de 5 régions. Nous remarquons que la concentration du mercure total dans les régions de Sidi Ifni et Laayoune sont relativement très faibles avec respectivement 0,001 et 0,005 mg.kg^{-1} . Les régions d'Essaouira et Dakhla présentent des concentrations en HgT moyennement élevées. Par contre, la teneur en HgT la plus élevée est observée dans le foie de la sardine issue de la région d'Agadir avec 0,108 mg.kg^{-1} .

D'après Elia et *al.*, Drevnick et *al.* et Mieiro et *al.*, les concentrations retrouvées, surtout, à Agadir, Dakhla et Essaouira prouvent que l'environnement marin contenait du mercure total au moment de pêche de la sardine [48, 62, 63].

Des résultats similaires ont été reportés dans la méditerranée [58], ou la teneur moyenne du HgT trouvée dans le foie de la sardine de l'ordre de $0,16 \text{ mg.kg}^{-1}$.

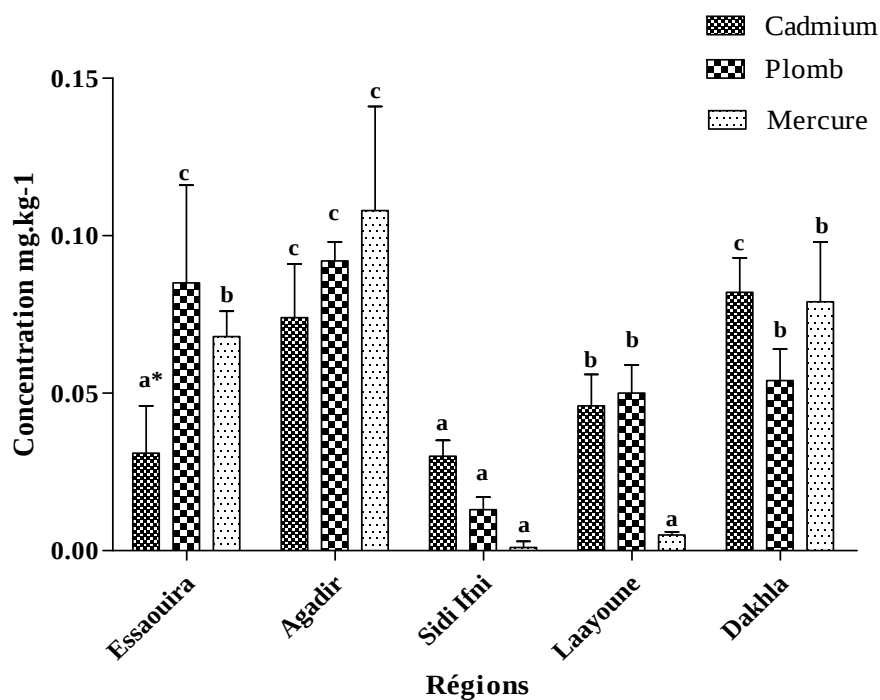


Figure 17 : Distribution du cadmium, mercure total et plomb dans le foie de la sardine (mg.kg^{-1} PF).

*Les lettres communes partagées pour chaque région et pour chaque métal ne présentent pas de différence significative.

En général, les prélèvements du foie de la sardine issus des régions d'Agadir, Essaouira et Dakhla contiennent le cadmium, le plomb et le mercure (figure 17).

III.2.2.2 Distribution des ETM dans les branchies

Les branchies constituent une des premières interfaces entre l'eau et l'organisme. Du fait de leur rôle capital dans le prélèvement d'éléments essentiels à la vie (Ca, Na, K, oligoéléments) directement à partir du milieu de vie, les branchies sont aussi le site initial d'adsorption et d'accumulation des métaux. Leur interaction avec la surface extérieure des branchies et le taux d'assimilation vont dépendre des propriétés chimiques des métaux [55] et des facteurs physiologiques comme le taux de ventilation. Les concentrations en éléments

traces des branchies reflètent ainsi en générale la composition du milieu ambiant sur un temps court [54], en particulier si la pollution est ponctuelle.

Les ETM sont d'abord accumulés dans les branchies, qui constituent des organes cibles provisoires, avant d'être transférés après aux organes digestifs tels que le foie, les reins et l'intestin [42].

Les teneurs en ETM relevées au niveau des branchies se manifestent par le contrôle des échanges ioniques à travers l'épithélium branchiale (osmorégulation), par l'intervention de certaines enzymes telle que la $\text{Na}^+/\text{K}^+ \text{ATPase}$ et par la sécrétion importante de mucus qui a une grande affinité pour les ions métalliques. Cette affinité se traduit par la chélation des métaux et leurs indisponibilités et incapacité de traverser la membrane branchiale, réduisant ainsi la quantité de métaux susceptible de franchir la barrière branchiale [64].

▪ Cadmium

Tableau 11: Distribution du cadmium (mg.kg^{-1} P.F.) dans les branchies de la sardine.

Régions	Essaouira	Agadir	Sidi Ifni	Laayoune	Dakhla
Moyenne	0,041	0,016	0,004	0,027	0,011
Ecart type	0,020	0,006	0,002	0,011	0,009
Min-Max	0,012-0,073	0,006-0,039	0,002-0,008	0,011-0,057	0,007-0,048

Le tableau 11 regroupe les teneurs en Cd dans les branchies de la sardine de différentes régions. Les concentrations moyennes sont significativement différentes entre les régions, la région d'Essaouira ($0,041 \text{ mg.kg}^{-1}$), Laayoune ($0,027 \text{ mg.kg}^{-1}$), Agadir ($0,016 \text{ mg.kg}^{-1}$), Dakhla ($0,011 \text{ mg.kg}^{-1}$) et Sidi Ifni ($0,004 \text{ mg.kg}^{-1}$).

Hernandez et al. et El Morhit et al. [58, 59] ont trouvé des concentrations de Cd similaires ($0,06$ et $0,08 \text{ mg.kg}^{-1}$ respectivement). Par contre, les teneurs du Cd trouvées dans les branchies de la sardine issue de la méditerranée [51, 52] sont supérieures à nos résultats.

▪ Plomb

Tableau 12 : Distribution du plomb (mg.kg^{-1} P.F.) dans les branchies de la sardine.

Régions	Essaouira	Agadir	Sidi Ifni	Laayoune	Dakhla
Moyenne	0,037	0,049	0,004	0,03	0,049
Ecart type	0,006	0,008	0,004	0,006	0,007
Min-Max	0,020-0,047	0,039-0,068	ND-0,010	0,022-0,042	0,039-0,064

Aucune différence de concentration en plomb dans les branchies entre la région d'Agadir et Dakhla ($0,049 \text{ mg.kg}^{-1}$), Essaouira ($0,037 \text{ mg.kg}^{-1}$) et Laayoune ($0,030 \text{ mg.kg}^{-1}$) n'a été enregistrée (tableau 12). La sardine de la région de Sidi Ifni présente une concentration très faible en plomb au niveau des branchies.

Les résultats obtenus dans notre étude sont largement inférieurs à ceux obtenus par Hernandez et al. ($0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$) [58] et El Morhit et al. ($18,8 \text{ mg.kg}^{-1}$) [59].

▪ Mercure total

Tableau 13 : Distribution du mercure total (mg.kg^{-1} P.F.) dans les branchies de la sardine.

Régions	Essaouira	Agadir	Sidi Ifni	Laayoune	Dakhla
Moyenne	0,049	0,066	0,001	0,002	0,042
Ecart type	0,006	0,009	0,001	0,001	0,012
Min-Max	0,04-0,063	0,044-0,084	ND-0,007	0,001-0,004	0,024-0,069

Les résultats du Tableau 13 et montrent des taux élevés en mercure total dans les branchies de la sardine au niveau d'Agadir ($0,066 \text{ mg.kg}^{-1}$), Essaouira ($0,049 \text{ mg.kg}^{-1}$) et Dakhla ($0,042 \text{ mg.kg}^{-1}$), ce qui montre qu'une grande quantité de mercure est en contact direct avec les poissons, et peut donc expliquer les concentrations élevées dans le foie de la sardine.

De même, au niveau de Laayoune et Sidi Ifni, les très faibles teneurs en mercure dans les branchies de la sardine, montre que l'eau en contact direct avec le poisson ne contient pas ou peu de mercure, et par conséquent, aucune ingestion récente de mercure total n'est marquée, ce qui nous donne des concentrations très faibles au niveau du foie de *Sardina pilchardus*.

Des résultats similaires à ceux trouvés au niveau d'Agadir ($0,066 \text{ mg.kg}^{-1}$) ont été reportés dans la sardine de la méditerranée ($0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$) [58].

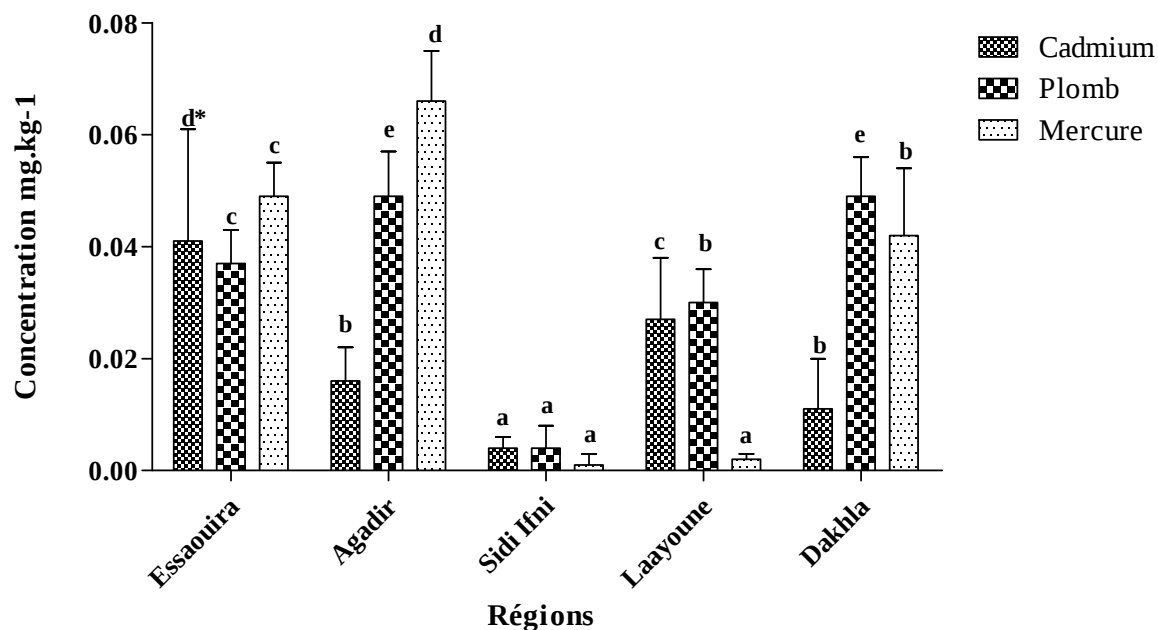


Figure 18 : Distribution du cadmium, mercure total et plomb dans les branchies de la sardine ($\text{mg.kg}^{-1}\text{PF}$).

*Les lettres communes partagées pour chaque région et pour chaque métal ne présentent pas de différence significative.

Les branchies subissent la même distribution que le foie. En effet, elles contiennent les trois éléments étudiés au niveau de Dakhla, Agadir et Essaouira (figure 18).

III.2.2.4 Distribution des ETM dans le muscle

Les muscles, en plus du foie, sont les organes les plus primordiaux de point de vue toxicologique en raison de leur rôle clef dans les phénomènes de métabolisation et d'accumulation.

En traversant les parois intestinales ou branchiales, les métaux gagnent le courant sanguin ou ils vont se fixer sur les hémoglobines. Les métaux sont ensuite transportés vers des tissus cibles. Parmi ces organes, on compte particulièrement le foie et les muscles.

▪ Cadmium

Tableau 14: Distribution du cadmium (mg.kg^{-1} P.F.) dans le muscle de la sardine.

Régions	Essaouira	Agadir	Sidi Ifni	Laayoune	Dakhla
Moyenne	0,005	0,006	0,005	0,008	0,005
Ecart type	0,001	0,003	0,001	0,002	0,002
Min-Max	0,003-0,008	0,002-0,019	0,003-0,008	0,002-0,010	0,001-0,009

Le tableau 14 montre la distribution du mercure dans le muscle. Les valeurs retrouvées sont relativement faibles dans toutes les régions étudiées.

▪ Plomb

Tableau 15 : Distribution du plomb (mg.kg^{-1} P.F.) dans le muscle de la sardine.

Régions	Essaouira	Agadir	Sidi Ifni	Laayoune	Dakhla
Moyenne	0,02	0,023	ND	0,021	0,016
Ecart type	0,006	0,008	-	0,027	0,004
Min-Max	0,012-0,034	0,012-0,040	-	0,009-0,100	0,010-0,021

Le Tableau 15 montre qu'aucune différence de concentration en plomb dans les branchies entre la région d'Agadir ($0,023 \text{ mg.kg}^{-1}$), Dakhla ($0,016 \text{ mg.kg}^{-1}$), Essaouira ($0,020 \text{ mg.kg}^{-1}$) et Laayoune ($0,021 \text{ mg.kg}^{-1}$) n'a été enregistrée. La sardine de la région de Sidi Ifni présente une concentration en plomb au niveau des branchies proche de la limite de quantification.

▪ Mercure total

Tableau 16 : Distribution du mercure total (mg.kg^{-1} P.F.) dans le muscle de la sardine.

Régions	Essaouira	Agadir	Sidi Ifni	Laayoune	Dakhla
Moyenne	0,033	0,029	ND	ND	0,053
Ecart type	0,006	0,006	-	-	0,008
Min-Max	0,023-0,048	0,016-0,043	-	-	0,038-0,068

Le tableau 16 regroupe les concentrations moyennes du HgT dans le muscle de la sardine. Les concentrations retrouvées dans le muscle sont inférieures aux concentrations enregistrées dans les autres organes, à l'exception de la concentration en mercure total dans les muscles de la sardine au niveau de Dakhla qui est légèrement supérieure à celle trouvée dans les branchies.

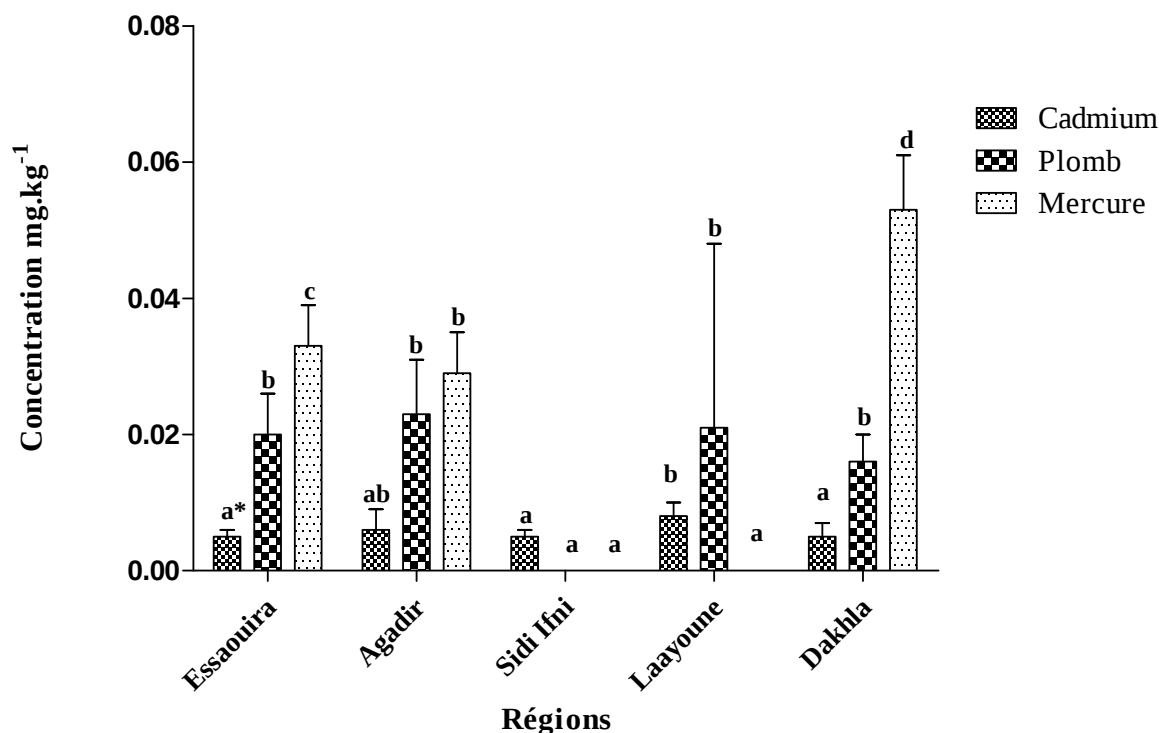


Figure 19 : Distribution du cadmium, mercure total et plomb dans le muscle de la sardine (mg.kg⁻¹PF).

*Les lettres communes partagées pour chaque région et pour chaque métal ne présentent pas de différence significative.

Le muscle de la sardine débarquée dans toutes les régions contient les plus faibles concentrations des ETM étudiés (figure 19)

III.2.3 Comparaison des concentrations en mercure, plomb et cadmium dans les différents ports par région

Après avoir étudié et comparé les concentrations du Cd, Hg et Pb dans les organes de la sardine, nous nous intéressons ici à la distribution des ETM, pour chaque région.

III.2.3.1 Distribution des ETM dans les organes pour la région d'Agadir

▪ Cadmium

La figure 20 montre une différence significative de concentrations entre les trois organes. En effet, la concentration du cadmium dans le foie (0,074 mg.kg⁻¹) est supérieure à celle observée au niveau des branchies (0,016 mg.kg⁻¹), le muscle représente l'organe où la concentration est la plus faible (0,006 mg.kg⁻¹).

▪ Plomb

Comme dans le cas du cadmium, la concentration moyenne du plomb dans le foie ($0,092 \text{ mg.kg}^{-1}$) est supérieure à celle observée dans les branchies ($0,049 \text{ mg.kg}^{-1}$) et dans le muscle ($0,023 \text{ mg.kg}^{-1}$) (figure 20).

▪ Mercure total

La figure 20 montre qu'une différence significative de concentrations existe entre les trois organes de la sardine issue d'Agadir. En effet, la concentration du HgT dans le foie ($0,108 \text{ mg.kg}^{-1}$) est supérieure et différente à celle des autres organes ($0,066 \text{ mg.kg}^{-1}$ pour les branchies et $0,029 \text{ mg.kg}^{-1}$ pour le muscle). Ce qui suggère qu'une ingestion récente de mercure, via l'eau et/ou la nourriture s'est produite. De plus, la concentration mesurée dans le muscle est loin de la valeur seuil de $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$, fixée par la Commission européenne (Règlement (CE) N°466/2006).

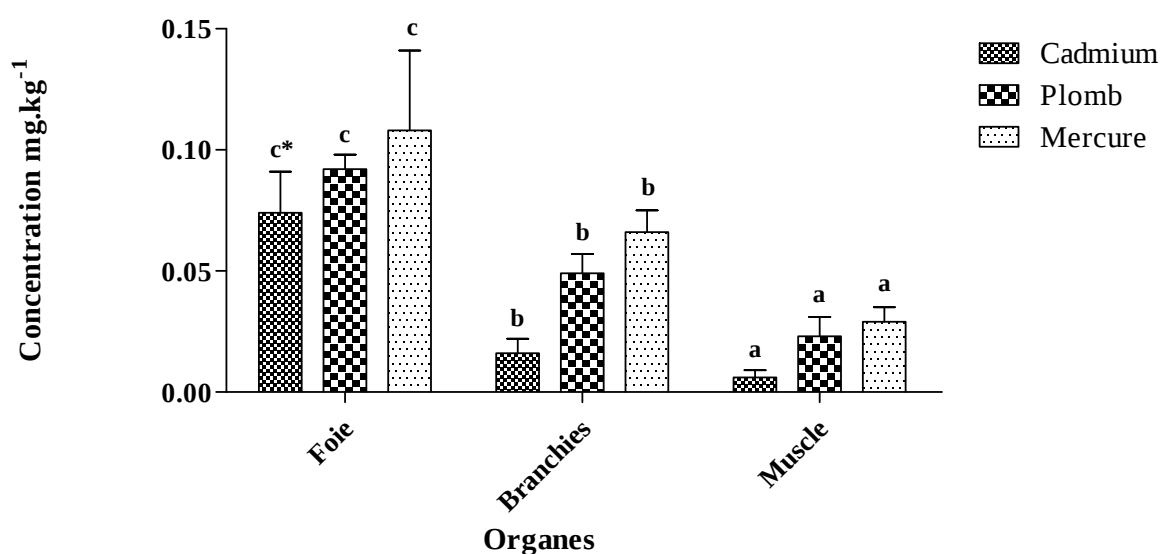


Figure 20 : Distribution de Cd, Hg et Pb (mg.kg^{-1}) dans les organes de la sardine au niveau du port d'Agadir.

*Les lettres communes partagées pour chaque organe et pour chaque métal ne présentent pas de différence significative.

III.2.3.2 Distribution des ETM dans les organes pour la région d'Essaouira

▪ Cadmium

Contrairement à la région d'Agadir, les branchies présentent des teneurs moyennes en Cd de l'ordre de $0,041 \text{ mg.kg}^{-1}$. Ces concentrations sont supérieures à celles observées au niveau du foie ($0,031 \text{ mg.kg}^{-1}$), sans présenter une différence significative (figure 21). Les concentrations en éléments traces des branchies reflètent en générale la composition du milieu ambiant sur un temps court [54], en particulier si la pollution est ponctuelle.

▪ Plomb

La distribution de la concentration du plomb au niveau de la région d'Essaouira (figure 21) est la même que celle au niveau de la région d'Agadir.

▪ Mercure total

Les concentrations du mercure total dans le muscle ($0,033 \text{ mg.kg}^{-1}$) et les branchies ($0,049 \text{ mg.kg}^{-1}$) sont différentes et inférieures à celles mesurées dans le foie ($0,068 \text{ mg.kg}^{-1}$), ce qui peut se traduire par une ingestion récente de mercure.

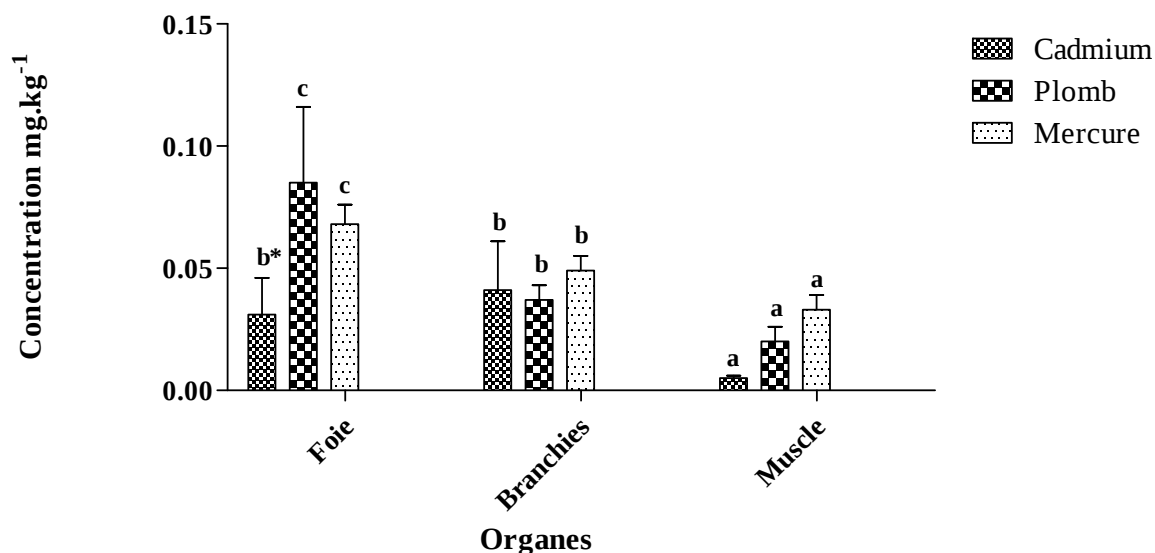


Figure 21 : Distribution de Cd, Hg et Pb dans les organes de la sardine au niveau du port d'Essaouira.

*Les lettres communes partagées pour chaque organe et pour chaque métal ne présentent pas de différence significative.

III.2.3.3 Distribution des ETM dans les organes pour la région de Sidi Ifni

▪ Cadmium

La sardine de Sidi Ifni présente une différence significative entre les teneurs en Cd dans le foie ($0,030 \text{ mg.kg}^{-1}$) et celles observées au niveau des branchies ($0,004 \text{ mg.kg}^{-1}$) et du muscle de la sardine ($0,005 \text{ mg.kg}^{-1}$) (figure 22).

▪ Plomb

La figure 22 montre une différence significative entre les trois organes. En effet, les teneurs obtenues dans le muscle et les branchies sont différentes de celles mesurées dans le foie ($0,013 \text{ mg.kg}^{-1}$), plus forte concentration mesurée.

▪ Mercure total

Les trois organes présentent de très faibles concentrations en HgT (proches de la limite de quantification). Néanmoins, nous observons qu'il n'y a aucune différence significative entre les branchies et le foie (figure 22).

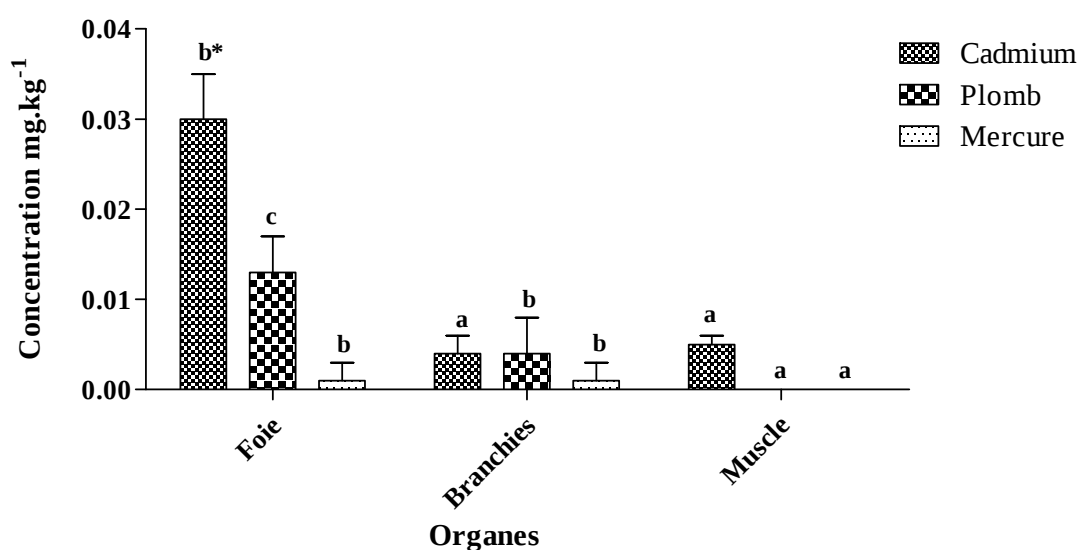


Figure 22 : Distribution de Cd, Hg et Pb dans les organes de la sardine au niveau du port de Sidi Ifni.

*Les lettres communes partagées pour chaque organe et pour chaque métal ne présentent pas de différence significative.

III.2.3.4 Distribution des ETM dans les organes pour la région de Laayoune

▪ Cadmium

La figure 23 révèle qu'une différence significative de teneurs en cadmium dans cette région existe entre le foie ($0,046 \text{ mg.kg}^{-1}$), les branchies ($0,027 \text{ mg.kg}^{-1}$) et le muscle ($0,005 \text{ mg.kg}^{-1}$).

▪ Plomb

La figure 23 montre qu'il n'y a pas de différence entre les concentrations du plomb dans les branchies ($0,03 \text{ mg.kg}^{-1}$) et celles dans le muscle ($0,021 \text{ mg.kg}^{-1}$). Le foie représente une forte teneur de ($0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$).

▪ Mercure total

Les trois organes présentent de très faibles concentrations en HgT. La figure 23 montre une différence significative entre les trois organes.

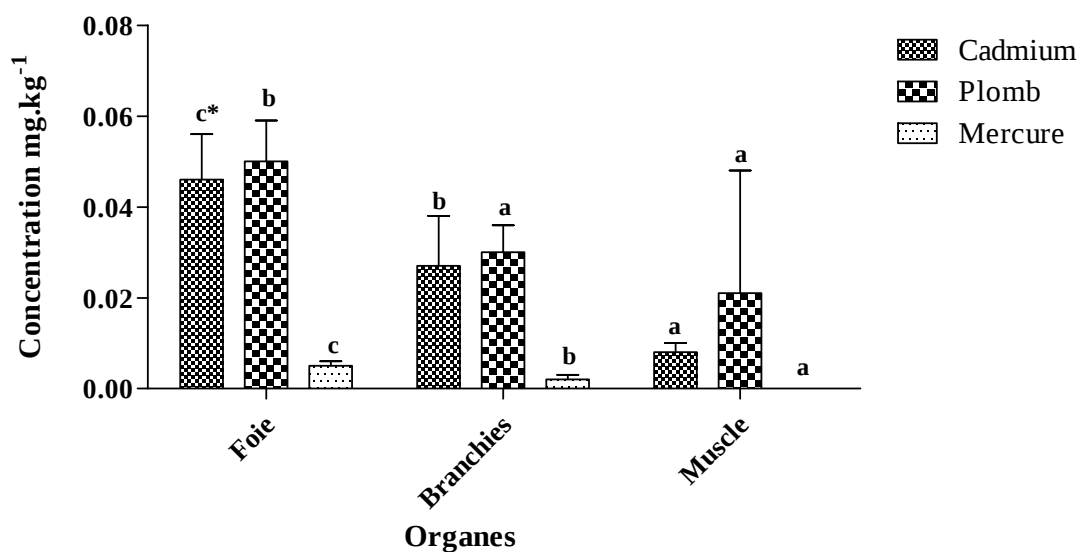


Figure 23 : Distribution de Cd, Hg et Pb dans les organes de la sardine au niveau du port de Laayoune.

*Les lettres communes partagées pour chaque organe et pour chaque métal ne présentent pas de différence significative.

III.2.3.5 Distribution des ETM dans les organes pour la région de Dakhla

▪ Cadmium

La concentration du Cd dans le foie ($0,082 \text{ mg.kg}^{-1}$) est très nettement supérieure et différente à celle des autres organes. Les branchies et le muscle forme un groupe homogène ou aucune différence significative n'est observée (Figure 24).

Des travaux ont été réalisés dans le foie de la sardine au niveau de la région de Dakhla, ont montré l'existence d'un point chaud de stress, montrant ainsi l'existence d'une forte corrélation entre métallothionéines et ETM surtout par rapport au cadmium et mercure [42].

▪ Plomb

La figure 24 montre que les concentrations du plomb dans le foie ($0,054 \text{ mg.kg}^{-1}$) et les branchies ($0,049 \text{ mg.kg}^{-1}$) sont différentes de celles mesurées dans les muscles ($0,016 \text{ mg.kg}^{-1}$), plus faible concentration mesurée.

▪ Mercure total

Les concentrations en HgT mesurées dans les différents organes de la sardine (Figure 35) sont différentes significativement. On note toutefois que, cette fois, le muscle contient plus de HgT ($0,053 \text{ mg.kg}^{-1}$) que dans les branchies ($0,042 \text{ mg.kg}^{-1}$). Le foie reste l'organe avec la teneur en HgT la plus élevée ($0,079 \text{ mg.kg}^{-1}$).

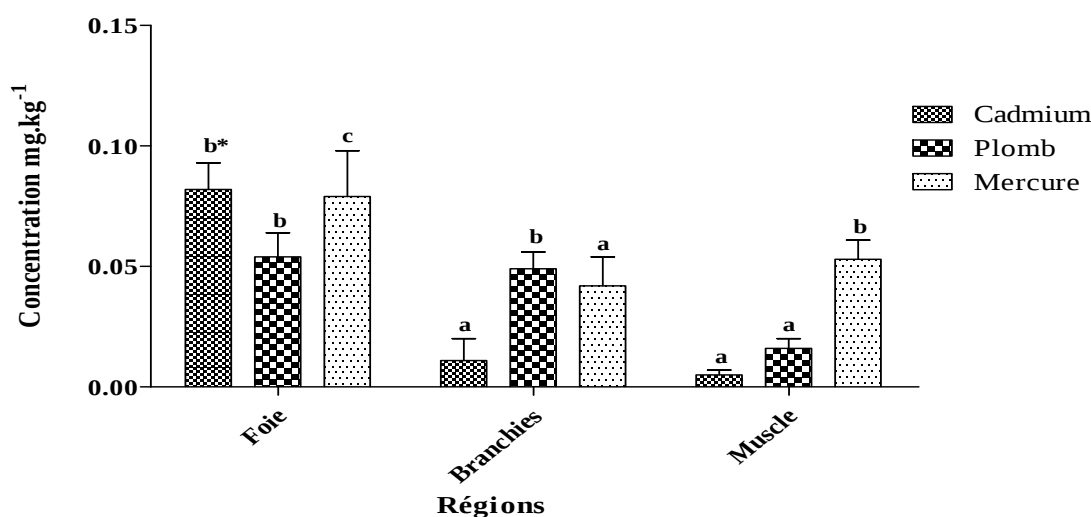


Figure 24 : Distribution de Cd, Hg et Pb dans les organes de la sardine au niveau du port de Dakhla.

*Les lettres communes partagées pour chaque organe et pour chaque métal ne présentent pas de différence significative.

III.2.4 Analyse et structure typologique de la contamination métallique des organes de la sardine

L'analyse multifactorielle (ACP) nous a permis de classer et traiter les informations relatives des ETM étudiés par l'établissement des corrélations entre l'ensemble des variables.

Cette ACP est effectuée sur une matrice de données constituée de 15 individus (trois organes : branchies, foie et muscle pour cinq régions : Essaouira, Agadir, Sidi Ifni, Laayoune et Dakhla) au cours de laquelle, les trois variables (Pb, Hg et Cd) ont été mesurées.

Les valeurs propres des deux composantes F1 et F2 et leur contribution à l'inertie totale sont représentées dans le tableau 17 et la figure 25B.

Tableau 17 : Répartition de l'inertie des ETM entre les axes F1 et F2 chez la sardine.

	F1	F2
Valeur propre	2,290	0,488
Variabilité (%)	76,332	16,277
% cumulé	76,332	92,608

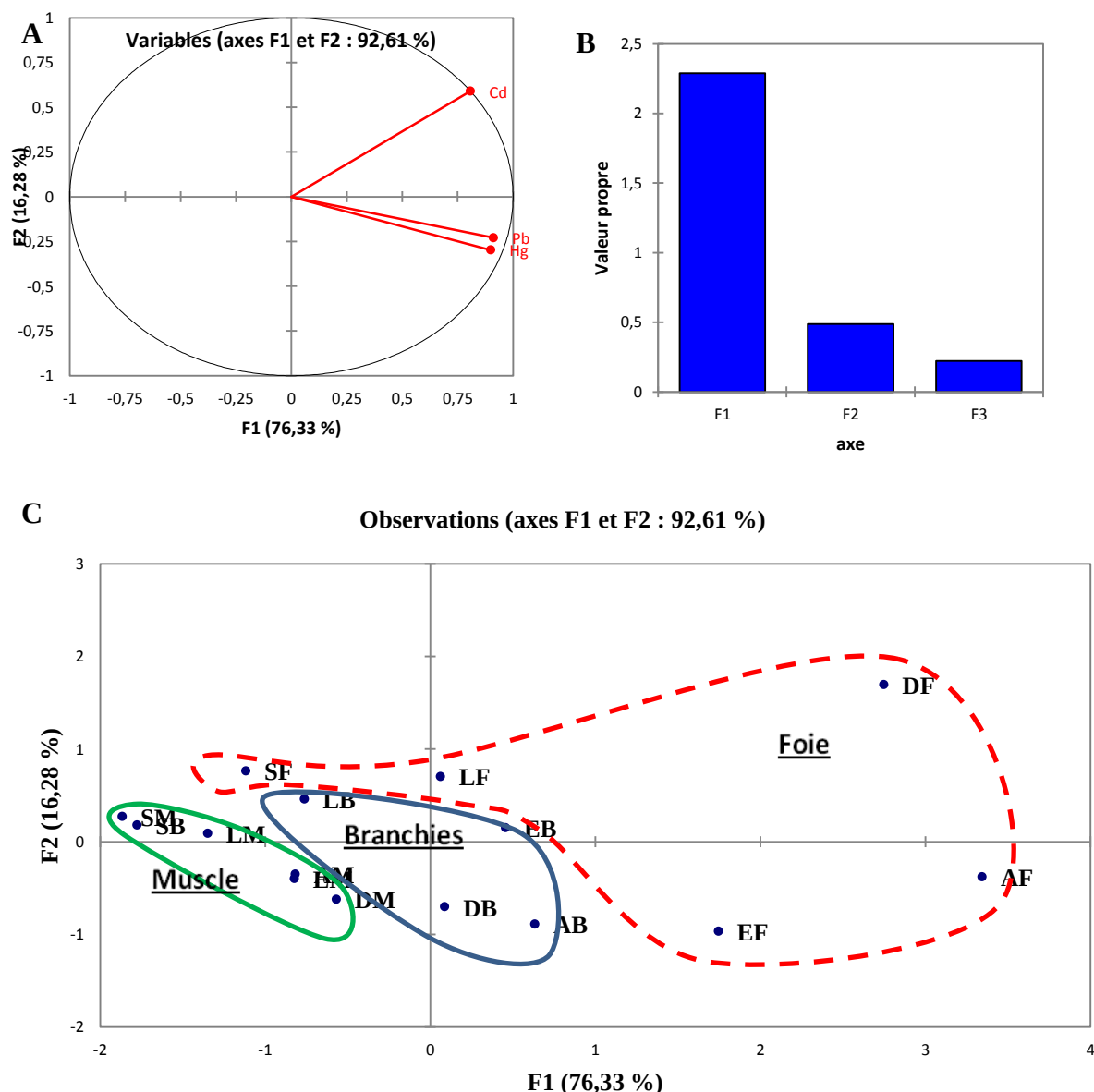


Figure 25 : Représentation graphique de l'analyse en ACP des ETM dans les organes de la sardine. A; Répartition de l'inertie entre les axes F1 et F2. B : Cycle de corrélation des variables. C : Carte factorielle des organes (B : branchies, F : foie et M : muscle).

Les deux axes pris en considération pour décrire les corrélations entre les variables liées aux structures spatiales, détiennent à eux seuls 92,61% de l'information totale avec respectivement 76,33% pour l'axe 1 et 16,27% pour l'axe 2.

L'examen de la matrice de corrélation entre variables (tableau 18) révèle la présence d'une corrélation significative entre le Pb/Cd ($r = 0,591$) et entre Hg/Cd ($r = 0,560$), et d'une corrélation moyennement significative entre Hg/Pb ($r = 0,777$).

Tableau 18 : Matrice de corrélation (Pearson (n)) entre variables des ETM chez la sardine.

Variables	Cd	Pb	Hg
Cd	1	0,591	0,560
Pb	0,591	1	0,777
Hg	0,560	0,777	1

Dans le plan factoriel « F1 x F2 » (figure 25-A et tableau 18), la première composante (Axe F1) décrit partiellement la contamination de *sardina pilchardus* avec le Plomb (0,602) et avec le mercure (0,594). Avec une inertie de 16,27%. La deuxième composante (axe F2) décrit l'enrichissement de la sardine en Cadmium.

Les codes des variables et leurs coordonnées sont représentés au niveau du tableau 19.

Tableau 19 : Codes des variables et leurs coordonnées

Régions	Code	Organe	Code	Variables	Code	F1	F2
Agadir	A	Branchies	B	Plomb	Pb	0,602	-0,328
Essaouira	E	Foie	F	Cadmium	Cd	0,533	0,844
SidiIfni	S	Muscle	M	Mercure	Hg	0,594	-0,425
Laayoune	L						
Dakhla	D						

De gauche vers la droite, l'axe F1 traduit donc un gradient croissant de contamination de la sardine en Pb et Hg. Du bas vers le haut, l'axe F2 traduit donc un gradient croissant de contamination de *Sardina pilchardus* par Cd (Figure 25 A).

La structure typologique dégagée par le plan F1XF2 montre l'individualisation de trois zones selon leur degré de contamination (figure 25 C) : une zone formée par les individus de foie (AF, EF, SF, LF et DF) où on a une pollution moyennement importante en Cd, Pb et Hg. Une zone formée par les individus des branchies (AB, EB, SB, LB et DB) caractérisée par une pollution en Pb et Hg. Enfin, une zone formée par les individus de muscles (AM, EM ; SM, LM et DM) où on a une pollution faible en ETM.

III.2.6 contrôle qualité

Nous avons déterminé les concentrations en ETM par SAA des matériaux de référence externes (MRE). Ces matériaux sont issus d'un essai inter laboratoire organisé par l'AFSSA-LERQAP via l'unité Contaminants Inorganiques et Minéraux de l'Environnement (CIME), Equipe métaux lourds et Eléments minéraux (Paris- France). Les valeurs assignées en Cd, Pb et HgT sont mentionnés dans le document de l'Annexe 10.

Nous rassemblons dans le tableau 20 les teneurs moyennes en ETM.

Tableau 20 : Résultats de l'étude de la justesse par rapport au contrôle interne de qualité

Métal	MRE	PP2009
Mercuré total (mg.kg⁻¹)	Valeur assignée (Va)	0,456
	la teneur calculée (Vc)	0,463
	Ecart typed'aptitude (S apt)	0,021
	Z-score	0,1
Plomb (mg.kg⁻¹)	Valeur assignée (Va)	0,269
	la teneur calculée (Vc)	0,298
	Ecart type d'aptitude (S apt)	0,013
	Z-score	1,3
Cadmium (mg.kg⁻¹)	Valeur assignée (Va)	0,176
	la teneur calculée (Vc)	0,183
	Ecart type d'aptitude (S apt)	0,008
	Z-score	0,5

En comparaison avec la valeur assignée des ETM, on calcule le Z-score à partir de la teneur retrouvée selon la formule ci-dessous :

$$Z\text{-score} = \frac{Vc - Va}{S \text{ apt}},$$

Où :

Vc : la teneur calculée
 Va : la valeur assignée (de référence)
 S apt : l'écart type d'aptitude

Généralement, le résultat de Z-score est interprété de la manière suivante :

- ✓ si $|Z\text{-score}| < 2$ alors le laboratoire a trouvé un résultat x « acceptable ».
- ✓ si $2 < |Z\text{-score}| < 3$ alors le laboratoire doit s'interroger.
- ✓ si $|Z\text{-score}| > 3$ alors le laboratoire doit mener une action.

Dans notre cas, $|Z\text{-score}| < 2$, nos résultats obtenus sont donc acceptables, ce qui permet de dire que notre méthode est juste.

III.2.6 Conclusion

Ce chapitre présentant les concentrations en cadmium, plomb et mercure total, dans les différents organes de la sardine, a permis de mettre en évidence plusieurs résultats intéressants.

On constate que malgré l'éloignement des sources de pollution, la contamination de la chair musculaire du poisson par les trois ETM reste non négligeable. Ceci peut être expliqué par les caractéristiques de la frange littorale, Agadir-Dakhla, et par un fort renouvellement des eaux, qui sont due au phénomène d'upwelling.

Les concentrations des ETM mesurées dans la chair de la sardine ne dépassent pas la limite de $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ de poids frais autorisé par la réglementation. Or, Le muscle des poissons étant considéré comme un indicateur de la contamination, il est utilisé comme indice pour le transfert des contaminants aux populations consommatrices. La sardine Marocaine ne présente donc aucun danger pour les consommateurs de cette espèce.

Les branchies contiennent, généralement, des taux en ETM supérieures à celles observées au niveau du muscle. En revanche, le foie de la sardine présente des concentrations plus importantes que dans les autres organes. Ceci se traduit d'une part, par le rôle du foie, organe accumulateur et détoxifiant, pour le Pb et Cd. D'autre part, par une ingestion récente du mercure, entraînant de ce fait un processus probable de détoxification du mercure.

III.3 Distribution des ETM dans le thon:

III.3.1 Introduction

Le thon est un poisson dont l'importance économique n'est pas négligeable à travers le monde. En effet, il représente actuellement 11% des captures mondiales en volume, soit 400000 tonnes par an [65].

Il existe une dizaine d'espèces de thons dans le monde, mais seulement cinq constituent l'essentiel des captures internationales dont le thon rouge de l'Atlantique (*Thunnus thynnus*) [66].

Le thon frais ou surgelé est peu consommé par les marocains. Par contre, le thon en conserve représente un secteur économique très développé au Maroc.

Le thon est un grand prédateur extrêmement vorace qui parcourt annuellement des milliers de kilomètres, mais qui peut concentrer facilement les éléments traces métalliques [67].

En 1972, le Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France a émis un avis fixant la teneur maximale à $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ de poids frais pour le mercure total dans les poissons avec une exception à $0,7 \text{ mg.kg}^{-1}$ pour les prédateurs.

Cependant, l'UE, par le Règlement n°1881/2006, a fixé le seuil de HgT à 1 mg.kg^{-1} p.f. pour les espèces prédatrices en s'appuyant sur les recommandations du *Codex Alimentarius* [68].

A titre de comparaison, le Canada suit la même réglementation que l'UE hormis pour le thon en conserve où la teneur maximale s'élève à $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ pf [69]. Au Japon, grand pays consommateur de thon, la limite est de 0,4 et $0,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ pf en mercure total et en Méthylmercure respectivement [70, 71]. Les Etats-Unis, quant à eux, fixent un seuil d'action à 1 mg.kg^{-1} de méthylmercure dans la chair de poissons.

Au Maroc, des systèmes de contrôle et de surveillance sont assurés par le ministère de l'Agriculture en partenariat avec l'ONSSA. Ils ont été mis en place pour le cadmium, mercure et plomb afin de s'assurer de la qualité sanitaire des produits mis sur le marché marocain.

III.3.2 Détermination des ETM dans le thon congelé

Entre Janvier et décembre 2013, 10 échantillons de thon rouge (*T. thynnus*) ont été prélevés à partir de différentes conserveries situées au niveau d'Agadir. Nous avons analysé des espèces de thon congelé dont la longueur varie entre 102 et 185 cm.

Approximativement, 0,1 à 0,5 kg de tissu musculaire ont été retirés de la partie antérieure de la carcasse par une dissection transversale près de la nageoire dorsale. La matrice utilisée est le muscle, qui représente la partie consommable [72]. En effet, le mercure se concentre à 99% de manière homogène dans les muscles [73, 74].

La partie analytique est décrite dans le Chapitre II pour les dosages du plomb, cadmium et mercure.

Les résultats complets sont donnés dans l'Annexe 11.

Laboratoire de sécurité des aliments / Food safety laboratory
Unité Contaminants Inorganiques et Minéraux de l'Environnement
LNR Métaux lourds / NRL for Heavy metals



Bilan EILA 2009 - 2010 organisés par le LNR

Laboratoire de sécurité des aliments
Unité Contaminants Inorganiques et Minéraux de l'Environnement
LNR Métaux lourds

Réunion LNR – LDA - DGAI - 23 juin 2011

• Pb, Cd et Hg dans les produits de la pêche

Envoi des échantillons (pétoncle) en juin 2010

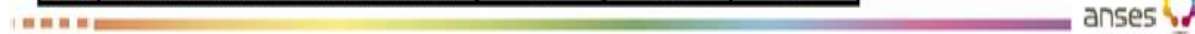
Diffusion du rapport en septembre 2009

18 laboratoires participants

Teneur naturelle pour Hg artificielle pour Pb et Cd		Hg	Pb	Cd
Nombre de laboratoires (données corrigées)		17	14	15
M	Moyenne générale (mg.kg ⁻¹)	0,448	0,250	0,184
s _r	Ecart-type de répétabilité (mg.kg ⁻¹)	0,014	0,005	0,006
CV _r	Coefficient de variation de répétabilité (%)	3,1	2,0	3,6
S _R	Ecart-type de reproductibilité (mg.kg ⁻¹)	0,028	0,026	0,010
CV _R	Coefficient de variation de reproductibilité (%)	6,2	10,3	5,3

LNR

(mg.kg ⁻¹)	Moyenne	Ecart-type
Pb	0,269	0,013
Cd	0,176	0,008
Hg	0,456	0,021



Annexe 11_{Le}

tableau 21 résume la distribution des ETM dans le thon congelé.

Tableau 21 : Distribution des ETM (mg.kg^{-1} pf) dans le thon congelé (n=10)

Métal	Intervalle	Moyenne (mg.kg^{-1} pf)	Ecart type
Cadmium	0,002-0,100	0,030	0,008
Plomb	ND-0,120	0,032	0,006
mercure	0,160-1,060	0,505	0,037

ND : non décelé

Parmi les trois métaux, seul le mercure est présent dans tous les échantillons analysés. Or, le plomb et le cadmium sont présents dans 95% et 85% des échantillons de thon, respectivement.

La plus grande teneur en ETM observée dans le thon congelé est celle du mercure (0,160-1,060 mg.kg^{-1} pf ; moyenne : 0,5 mg.kg^{-1} pf) suivie du plomb (0,0-0,120 mg.kg^{-1} pf; moyenne : 0,032 mg.kg^{-1} pf) et du cadmium (0,002-0,100 mg.kg^{-1} ; moyenne : 0,030 mg.kg^{-1} pf).

Des résultats similaires ont été trouvés dans la littérature, Hg (0,61 mg.kg^{-1} pf), Pb (0,07 mg.kg^{-1} pf) et Cd (0,01 mg.kg^{-1} pf) [75], Hg (0,38-0,58 mg.kg^{-1} pf), Pb (0,01-0,02 mg.kg^{-1} pf) et Cd (0,01-0,02 mg.kg^{-1} pf) [2].

Beaucoup d'études ont démontré que le mercure peut être bio amplifié au niveau des prédateurs occupant le haut de la chaîne alimentaire tel que le thon rouge. En effet, la teneur en HgT dans le thon rouge récoltée au niveau de la méditerranée représente 3,3 mg.kg^{-1} pf [76], 1,18 mg.kg^{-1} pf [77], tandis que le thon rouge du Japon contient 1,11 mg.kg^{-1} pf de mercure [78].

La figure 26 représente les distributions des concentrations moyennes en HgT en fonction de la taille du thon congelé. Nous concluons que plus un poisson est grand, plus il est âgé, plus il a bioaccumulé du mercure.

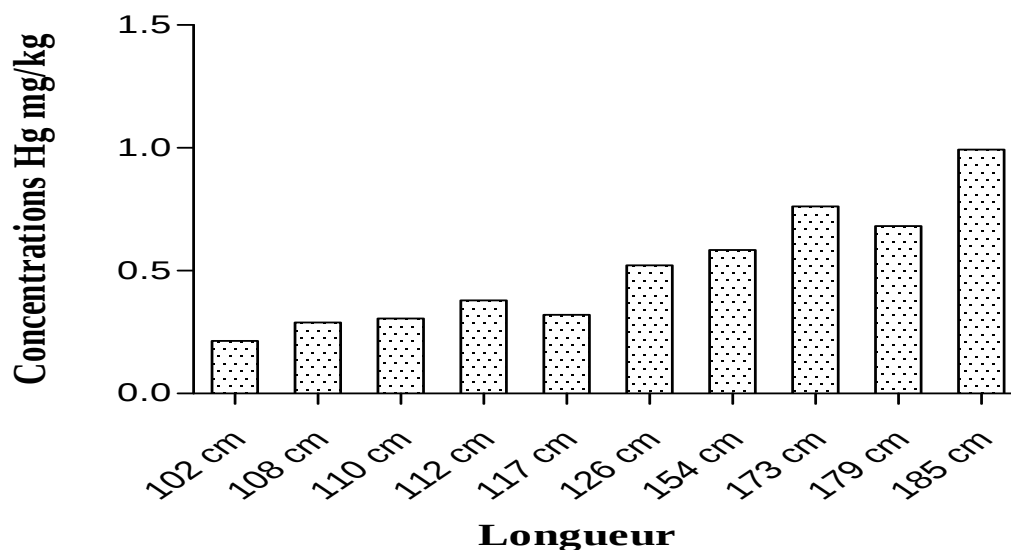


Figure 26 : Distributions des concentrations moyennes en HgT par rapport à la longueur du thon congelé.

La figure 27 représente la détermination du coefficient de régression du taux de Hg (mg.kg^{-1}) par rapport à la longueur (cm) ($R^2=0,908$).

La variance en fonction de la taille montre un coefficient de régression de 0,908 avec $p<0,005$.

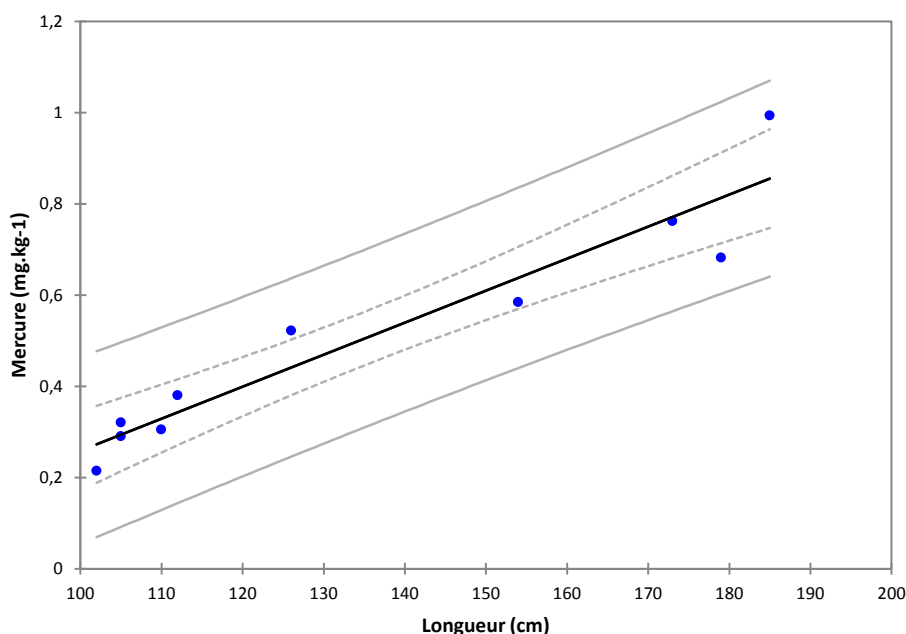


Figure 27 : Régression du taux de Hg (mg.kg^{-1}) par rapport à la longueur (cm) ($R^2=0,908$)

Ce résultat est confirmé par les données de la littérature qui montrent que les poissons de grande taille ont tendance à accumuler de fortes teneurs en Hg que les poissons de petite

taille. A titre d'exemple, la taille du thon rouge de la méditerranée et la teneur en mercure présentent une forte corrélation [77].

La bioamplification et les fortes teneurs en mercure chez les prédateurs de grandes tailles, sont les raisons pour lesquelles le règlement a fixé une limite de 1 mg.kg^{-1} du poids frais chez ces espèces situées en haut de la chaîne alimentaire, au lieu de $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ chez les autres espèces.

III.3.3 Les ETM dans le thon en conserve

Nous avons traité 10 échantillons issus de différentes marques de thon en conserve, les plus populaires, (trois lots de chaque marque) sur le marché marocain ont été achetées dans les grandes surfaces et les épiceries. Après l'ouverture de chaque boîte, l'huile a été évacuée et la viande a été hachée et analysée manuellement avec des matières plastiques. Nous les avons rincé avec de l'acide nitrique et de l'eau distillée et déionisée, afin d'éviter toute contamination par les métaux.

Les résultats complets sont donnés dans l'Annexe 12.

Le tableau 22 résume nos résultats sur la distribution des ETM dans le thon en conserve.

Tableau 22 : Teneurs moyennes en ETM dans le thon en conserve (mg.kg^{-1} p.f.), n=10

Métal	Intervalle	Moyenne (mg.kg^{-1} pf)	Ecart type
Cadmium	0,003-0,083	0,029	0,028
Plomb	0,004-0,086	0,020	0,025
mercure	0,038-0,524	0,209	0,119

Les résultats obtenus (Tableau 22) montrent que la concentration la plus élevée dans le thon en conserve est celle du mercure ($0,209 \text{ mg.kg}^{-1}$ pf) suivie du cadmium ($0,029 \text{ mg.kg}^{-1}$ pf) puis du plomb ($0,020 \text{ mg.kg}^{-1}$ pf).

Des études montrent que le thon en conserve contient moins de métaux par rapport à ceux du thon congelé. En effet, le procédé de la conserverie et principalement l'étape de la cuisson réduit la quantité de certains métaux [79].

Généralement, des résultats similaires ont été reportés ou dans les conserves de thon issues de la Méditerranée, le taux de mercure est de $0,41 \text{ mg.kg}^{-1}$ pf, le cadmium $0,04 \text{ mg.kg}^{-1}$ pf et le plomb $0,06 \text{ mg.kg}^{-1}$ pf [75]. Emami-Khansari et al. (2005) ont reporté un taux moyen

de Cd dans la conserve de thon de $0,02 \text{ mg.kg}^{-1}$ pf [80], alors que Tuzen et Soylak (2007) présentaient une valeur moyenne de $0,08 \text{ mg.kg}^{-1}$ pf pour les conserves de thon achetées dans les supermarchés populaires en Turquie [81]. D'autres études ont montré un taux de cadmium, dans le thon en conserve issu de la Lybie [82], de l'Arabie Saudia [83] et d'Iran [84], plus élevé que nos valeurs et qui sont de l'ordre de $0,18 \text{ mg.kg}^{-1}$ pf, $0,16 \text{ mg/kg}$ pf, et $0,15 \text{ mg.kg}^{-1}$ pf, respectivement.

En ce qui concerne le plomb, les teneurs trouvées dans notre étude sont généralement faibles et similaires à celles reportées dans les conserves de thon de la Turquie [81, 85], Iran [84] et des Etats Unis d'Amérique [86]. Le faible taux du plomb peut être expliqué par les progrès de la nouvelle technologie d'emballage, en particulier l'utilisation de boîtes laqués et couture mécanique, qui réduit ou, dans la plupart des cas, élimine la lixiviation du Pb dans les produits alimentaires [80].

Pour le mercure, nos valeurs sont similaires à celles reportées dans le thon en conserve de différentes régions du monde [82, 83, 86-92].

III.3.4 Conclusion

L'analyse du thon congelé montre que les thons de petites et moyennes tailles, ont des teneurs en Cd, Pb et HgT en dessous des seuils fixés par la réglementation (Cd: $0,10 \text{ mg.kg}^{-1}$ pf, Pb: $0,30 \text{ mg.kg}^{-1}$ pf et Hg : 1 mg.kg^{-1} pf) (Tableau 3). Par contre, le thon de grande taille, présente une teneur en Hg proche de 1 mg.kg^{-1} pf. Cette grande différence de la teneur en mercure consiste un point critique surtout au niveau de la gestion du risque pour la santé des consommateurs (voir chapitre IV).

Le thon en conserve, le plus consommé par les Marocains, contient des teneurs en Cd, Pb et HgT inférieures aux limites citées en dessus.

Généralement, notre étude montre donc que le thon congelé et le thon en conserve ne présentent aucun risque, et sont par conséquent, propres à la consommation humaine.

Maintenant que sont déterminées les teneurs en ETM dans toutes les espèces étudiées, il nous faut étudier dans quelle mesure, ces produits de la mer, peuvent présenter un risque pour l'homme.

Références bibliographiques

1. Storelli, M.M., *Potential human health risks from metals (Hg, Cd, and Pb) and polychlorinated biphenyls (PCBs) via seafood consumption: Estimation of target hazard quotients (THQs) and toxic equivalents (TEQs)*. Food and Chemical Toxicology, 2008. **46**: p. 2782–2788.
2. Falco, G., et al., *Daily Intake of Arsenic, Cadmium, Mercury, and Lead by Consumption of Edible Marine Species*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006. **54**: p. 6106–6112.
3. El Hraiki, A., *Assessment of Chlorinated Hydrocarbons and trace metal contamination of Moroccan Marine Species*. 1993, A thesis submitted to Oregon State University.
4. Vieira, C., Morais, S., Ramos, S., Delerue-Matos, C., Oliveira, M.B.P.P., *Mercury, cadmium, lead and arsenic levels in three species from the Atlantic Ocean: Intra- and inter- specific variability and human health risks for consumption*. Food and chemical Toxicology, 2011. **49**: p. 923-932.
5. Cano-Sancho, G., Sioen, I., Vandermeersch, G., Jacobs, S., Robbens, J., Nadal, M., Domingo J.L., *Integrated risk index for seafood contaminants (IRISC) : Pilot study in five European countries*. Environmental Research, 2015. **In Press**.
6. Olmedo, P., Pla, A. Hernandez, A.F., Barbier, F., Ayouni, L., Gil, F. , *Determination of toxic elements (mercury, cadmium, lead, tin and arsenic) in fish and shellfish samples. Risk assessment for the consumers* Environmental International, 2013. **59**: p. 63-72.
7. El Morhit, M., Fekhaoui, M., El Abidi, A., Yahyaoui, A., *Contamination metallique des muscles de cinq espèces de poissons de l'estuaire du bas Loukkos (Côte Atlantique Marocaine)* ScienceLib, 2012. **4**(2111-4706).
8. Barone, G., et al., *Assessment of mercury and cadmium via seafood consumption in Italy : estimated dietary intake (EWI) and target hazard quotient (THQ)*. Food Additives and Contaminants : Part A., 2015.
9. Guérin, T., Chekri, R., Vastel, C., Sirot, V., Volatier, J-L., Leblanc, J-C., Noël, L., *Determination of 20 trace elements in fish and other seafood from the French market*. Food chemistry, 2010. **127**: p. 934-942.
10. Tuzen, M., *Toxic and essential trace elemental contents in fish species from the Black Sea, Turkey*. Food and Chemical Toxicology, 2009. **47**: p. 1785–1790.
11. Mendil, D., Demirci, Z., Tuzen, M., Soylac, M., *Seasonal investigation of trace element contents in commercially valuable fish species from the Black sea, Turkey*. Food and Chemical Toxicology, 2010. **48**: p. 865–870.
12. Tuzen, M., *Determination of heavy metals in fish samples of the middle Black Sea (Turkey) by graphite furnace atomic absorption spectrometry*. Food Chemistry, 2003. **80**: p. 119–123.
13. Uluzozlu, O.D., et al., *Trace metal content in nine species of fish from the Black and Aegean Seas, Turkey*. Food Chemistry, 2007. **140**: p. 835–840.
14. Nisbet, C., Terzi, G., Pilger, O. and Sarac, N., *Determination of heavy metal levels in fish sample collected from the Middle Black Sea*. Kafkas Üniv. Veteriner Fak. Dergisi, 2010. **16**: p. 119-125.
15. Cardoso, C., et al., *Risk assessment of methyl-mercury intake through cephalopods consumption in Portugal*. Food Additives and Contaminants, 2012. **29**(1): p. 94–103.
16. Turkmen, M., Turkmen, A., Tepe, Y., Ates, A., Gokkus, K., *Determination of metal contaminations in sea foods from Marmara, Aegean and Mediterranean seas: Twelve fish species*. Food Chemistry, 2008. **108**: p. 794–800.
17. Tekyn-Ozan, S., *Seasonal variations of some heavy metals in bogue (boops boops l.) inhabiting Antalya bay- Mediterrenean sea, Turkey*. Indian Journal of Geo-Marine Sciences, 2014. **43**(2): p. 198-207.
18. Jureša, D. and M. Blanuša, *Mercury, arsenic, lead and cadmium in fish and shellfish from the Adriatic Sea*. Food Additives & Contaminants, 2003. **20**(3): p. 241-246.
19. Garcia-Montelongo, F., et al., *Heavy metals in three fish species from the coastal waters of Santa Cruz de Tenerife (Canary Islands)*. Scientia Marina, 1994. **58** (3): p. 179-183.

20. Demirezen, D., Uruc, K., *Comparative study of trace elements in certain fish, meat and meat products*. Meat Science, 2006. **74**: p. 255–260.
21. Lo Turco, V., et al., *Heavy metals content by ICP-OES in Sarda sarda, Sardinella aurita and Lepidopus caudatus from the Strait of Messina (Sicily, Italy)*. Natural product research, 2013. **27**(6): p. 518-523.
22. Bonnet, X., Briand, M.J., Brischoux, F., Letourneur, Y., Fauvel, T., Bustamante, P., *Anguilliform fish reveal large scale contamination by mine trace elements in the coral reefs of New Caledonia*. Science of the Total Environment, 2014(470–471): p. 876–882.
23. Moon, C.S., Lee, C.K., Hong, Y.S., Ikeda, M., *Higher cadmium burden in coastal areas than in inland areas in Korea: implications for seafood intake*. Asia Pac J Clin Nutr, 2014. **23**(2): p. 219-224.
24. Storelli, M.M. and G. Barone, *ToxicMetals (Hg, Pb, and Cd) in Commercially Important Demersal Fish fromMediterranean Sea: Contamination Levels and Dietary Exposure Assessment*. Journal of Food Science 2013. **78**(2): p. 362-366.
25. *Règlement (UE) N° 488/2014 de la commission du 12 mai 2014 modifiant le règlement (CE) N° 1881/2006 en ce qui concerne les teneurs maximales en cadmium dans les denrées alimentaires*. 2014.
26. *Règlement (CE) N° 1881/2006 de la commission du 19 décembre 2006 portant fixation de teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires*. 2006.
27. D.E.P.F., *Direction des Etudes et des Prévisions Financières. Performances des exportations marocaines des produits de la mer sur le marché mondial*. 2012.
28. Laamiri, M.B., Oufrid, S., Yahyaoui, A., *Perceived barriers to consumption of freshwater fish in Morocco*. British Food Journal, 2015. **117**(1): p. 274-285.
29. Abdallah, M.A.M., *Trace element levels in some commercially valuable fish species from coastal waters of Mediterranean Sea, Egypt*. Journal of Marine Systems 2008. **73** p. 114–122.
30. Bruland, K.W., *Trace elements in sea-water*, in *Chemical Oceanography*, J.P. Riley, Chester, R. (Eds.), Editor. 1983, Academic Press: London. p. 157–220.
31. Barton, E.D., Aristegui, J., Tett, P., Canton, M., Garcia-Braun, J., Hernandez-Leon, S., Nykjaer, L., Almeida, C., Almunia, J., Ballesteros, S., Basterretxea, G., Esc_anez, J., Garc_ia-Weill, L., Hern_andez-Guerra, A., L_opez-Laatzen, F., Molina, R., Montero, M.F., Navarro-Perez, E., Rodriguez, J.M., van Lenning, K., Velez, H., Wild, K., *The transition zone of the Canary Current upwelling region*. Progress in Oceanography 1998. **41**: p. 455–504.
32. Esseily, F. and G. Daher, *Détermination des métaux lourds dans trois espèces de poissons et au niveau des huit ports de pêche libanais*. Extrait de : Annales de recherche scientifique., 2000. **N°2**: p. 69-75.
33. Jureša, D. and M. Blanuša, *Mercury, arsenic, lead and cadmium in fish and shellfish from the Adriatic Sea*. Food Additives and Contaminants, 2003. **20**:3: p. 241-246.
34. CODEX/ALIMENTARIUS, *Programme mixte FAO/OMS sur les normes alimentaires, Comité du CODEX sur les contaminants dans les aliments. 8ème session. Document de discussion sur la révision des teneurs indicatives pour le méthylmercure dans le poisson et le poisson prédateur*. Mars, 2013: La Haye, Pays-Bas.
35. Storelli, M.M., et al., *Trace metals in tissues of mugilids (Mugil auratus, Mugil capito, and Mugil labrosus) from the Mediterranean Sea*. Bull Environ Contam Toxicol, 2006. **77**(1): p. 43-50.
36. Eddaoudi, R., et al., *Contribution to assess the health of Agadir Bay after the installation of the wastewater treatment plant : evaluation of metallic contamination*. J. Mater. Environ. Sci, 2014. **5**(S1): p. 2278-2283.
37. Banaoui, A., et al., *Trace metal distribution in the mussel Perna perna along the Moroccan coast*. Mar Pollut Bull, 2004. **48**(3-4): p. 385-90.

38. Banaoui A., C., J-F., Moukrim, A., Burgeot, T., Kaaya, A., Auger, D., Rozuel, E. , *Trace metal distribution in the mussel Perna perna along the Moroccan coast*. Marine Pollution Bulletin, 2004. **4**: p. 378-402.
39. Choy, C.A., et al., *The influence of depth on mercury levels in pelagic fishes and their prey*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2009. **106**(33): p. 13865-13869.
40. O.N.P., *La pêche côtière et artisanale au Maroc. Rapport statistiques*. Aout 2014. 2014.
41. De Souza Lima, R.G.J., et al., *Evaluation of heavy metals in fish of the Sepetiba and Ilha Grande Bays, Rio de Janeiro, Brazil*. Environ Res, 2002. **89**: p. 171-179.
42. Alkaa, Y., et al., *Diagnostic écotoxicologique des populations de la sardine (Sardina pilchardus) pêchée le long des zones côtières atlantiques allant de Safi à Cap Blanc*.
43. Has-Schon, E., et al., *Heavy metal concentration in fish tissues inhabiting waters of "Busko Blato" reservoir (Bosnia and Herzegovina)*. Environ Monit Assess, 2008. **144**: p. 15-22.
44. Has-Schon, E., et al., *Heavy metal distribution in tissues of six fish species included in human diet, inhabiting freshwaters of the Nature Park "Hutovo Blato" (Bosnia and Herzegovina)*. Arch Environ Contam Toxicol 2008. **54**: p. 75-83.
45. Has-Schon, E., I. Bogut, and I. Strelec, *Heavy metal profile in five fish species included in human diet, domiciled in the end flow of river Neretva (Croatia)*. Arch Environ Contam Toxicol, 2006. **50**: p. 545-551.
46. Le, D.Q., et al., *Distribution of trace metals and methylmercury in soft tissues of the freshwater eel Anguilla marmorata in Vietnam*. Arch Environ Contam Toxicol, 2010. **59**: p. 282-290.
47. Mieiro, C.L., et al., *Mercury distribution in key tissues of fish (Liza aurata) inhabiting a contaminated estuary-implications for human and ecosystem health risk assessment*. J Environ Monit 2009. **11**: p. 1004-1012.
48. Mieiro, C.L., et al., *Mercury Organotropism in Feral European Sea Bass (Dicentrarchus labrax)*. Arch Environ Contam Toxicol 2010.
49. Riget, F., et al., *Temporal trends of mercury in marine biota of west and northwest Greenland*. Mar Pollut Bull, 2007. **54**: p. 72-80.
50. Yang, D.Y., et al., *Inverse relationships between selenium and mercury in tissues of young walleye (Stizosedion vitreum) from Canadian boreal lakes*. Sci Total Environ 2010. **408**: p. 1676-1683.
51. Canli, M., M. Kalay, and O. Ay, *Metal (Cd, Pb, Cu, Fe, Zn, Cr, Ni) Concentrations in tissues of a Fish Sardina pilchardus and a Prawn Peaenus japonicas from three Stations on the Mediterranean Sea*. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 2001. **67**: p. 75-82.
52. Canli M. and Alti G., *The relationships between heavy metal (Cd, Pb, Cu, Fe, Zn, Cr) levels and the size of six Mediterranean fish species*. Environmental pollution 2003. **121** p. 129-136.
53. El Morhit, M., *Evaluation de la pollution métallique de la côte atlantique Marocaine (Port Laayoune, Fom l'Oued et Laasilis)*, in *Sciences des eaux usées et santé*. 2005, Université Ibn Tofail: Faculté des Sciences Kenitra.
54. Kalay, M. and M. Canli, *Elimination of Essential (Cu, Zn,) and Non-Essential (Cd, Pb) Metals from Tissues of Freshwater Fish Tilapia zilli*. Turkish Journal of Zoology, 2000. **24**: p. 429-436.
55. Wepener, V., J.H.J. Van Vuren, and H.H. Du Preez, *Uptake and distribution of a copper, iron, and zinc mixture in gill, liver and plasma of a freshwater teleost, Tilapia sparrmanii*. Water SA 2001. **27**(1): p. 99-108.
56. Havelkova, M., et al., *Comparison of mercury distribution between liver and muscle – A biomonitoring of fish from lightly and heavily contaminated localities*. Sensors, 2008. **8**: p. 4095-4109.
57. Moukrim, A., et al., *Assessment of the Trace Metal Levels in Two Species of Mussels from the Agadir Marine Bay, South of Morocco*. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 2000. **65**: p. 478-485.
58. Hernandez-Hernandez, F., et al., *Heavy metal concentrations in some marine organisms from the Mediterranean Sea (Castellon, Spain): Metal accumulation in different tissues*. Scient. Mar, 1990. **54**(2): p. 113-129.

59. El Morhit, M., D. Belghity, and A. El Morhit, *Contamination métallique de Pagellus acarne, Sardina pilchardus et Diplodus vulgaris de la côte atlantique sud (Maroc)*. 2013.
60. Miquel, G., *Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé*, in *Rapport Office Parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques (Dir.)*
R.O.P.d.é.d.c.s.e.t. (Dir.), Editor. 2001, rapport Sénat Rapport Office Parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques (Dir.)
61. Benbrahim, S., et al., *Etude des facteurs influençant la répartition géographique et temporelle de la contamination des côtes atlantiques marocaines par les métaux lourds : cas du mercure, du plomb et du cadmium*. Mar. Life, 2006. **16**: p. 37-47.
62. Drevnick, P.E., et al., *Mercury toxicity in livers of northern pike (Esox lucius) from Isle Royale, USA*. Comp Biochem Physiol C Toxicol Pharmacol, 2008. **147**: p. 331-338.
63. Elia, A.C., et al., *Antioxidant responses and bioaccumulation in Ictalurus melas under mercury exposure*. Ecotoxicol Environ Saf, 2003. **55**: p. 162-167.
64. El Morhit, M., *Hydrochimie, éléments traces métalliques et incidences écotoxicologiques sur les différentes composantes d'un écosystème estuaire (Bas Loukkos)*, in *Sciences de l'Environnement*. 2009, Université Mohammed V: Faculté des Sciences Rabat.
65. F.A.O. Consulté le 08 aout 2015. *La situation mondiale des pêches et de l'aquaculture 2014*. 2014; Available from: <http://www.fao.org/3/a-i3720f/i3720f01.pdf>.
66. *Le marché mondial du thon, production et échanges.*, in *FranceAgriMer*. 2011. p. 2.
67. Inskip, M.J. and J.K. Piotrowski, *Review of the health effects of methylmercury*. J. App. Toxicol, 1985. **5**(3): p. 113-133.
68. F.A.O./W.H.O., *Codex Alimentarius Commission 2005. Procedural Manual*: Rome, Italy.
69. Health-CANADA 2011. *Mercury in fish*. [visité le 04 Juin 2015], Disponible sur Internet : Available from: http://www.hc-sc.gc.ca/fn-an/securit/chem-chem/environ/mercur/merc_fish_ga-poisson_gr-eng.php#r1.
70. Grosman, M. 2004. *Normes et recommandations relatives au mercure alimentaire* [visité le 4 Juin 2015], Disponible sur Internet : Available from: <http://www.non-au-mercure-dentaire.org/fichiers/normes.pdf>.
71. United Nations Environment Programme. 2010. *Mercury Programme - Global Mercury Assessment*. [visité le 04 Juin 2015], Disponible sur Internet : Available from: <http://www.chem.unep.ch/mercury/report/Chapter4.htm>.
72. Adams, D., R. McMichael, and G. Henderson. 2003. *Mercury levels in marine and estuarine fishes of Florida : 1989-2001*. [visité le 03 Juin 2015]. Disponible sur Internet : Available from: <http://aquaticcommons.org/120/1/TR9.pdf>.
73. Balshaw, S., et al., *Mercury distribution in the muscular tissue of farmed southern bluefin tuna (Thunnus maccoyii) is inversely related to the lipid content of tissues*. Food Chemistry, 2008. **111**: p. 616-621.
74. E.F.S.A., *Mercury as undesirable substance in animal feed - Question N°EFSA-Q-2005-288*. The EFSA Journal, 2008. **654**: p. 1-76.
75. Storelli, M.M., et al., *Occurrence of toxic mztals (Hg, Cd and Pb) in fresh and canned tuna : Public health implications*. Food and Chemical Toxicology, 2010. **48**: p. 3167-3170.
76. Licata, P., et al., *Heavy metals in liver and muscle of bluefin tuna (Thunnus thynnus) caught in the straits of Messina (Sicily Italy)*. Environ. Monit. Assess., 2005. **107**(239-248).
77. Storelli, M.M., S.R. Giacomini, and G.O. Marcotrigiano, *Total and methylmercury residues in tuna-fish from the Mediterranean sea*. Food Additives and Contaminants, 2002. **19**: p. 715-720.
78. Nakagawa, R., Y. Yumita, and M. Hiromoto, *Total mercury intake from fish and shellfish by Japanese people*. Chemosphere, 1997. **35**: p. 2909-2913.
79. Atta, M.B., El-Sebaie, L. A., Noaman, M. A., & Kassab, H. E. , *The effect of cooking on the content of heavy metals in fish*. Food Chemistry, 1997. **58**: p. 1-4.

80. Emami Khansari, F., M. Ghazi-Khansari, and M. Abdollahi, *Heavy metals content of canned tuna fish*. Food Chemistry, 2005. **93**: p. 293–296.
81. Tuzen, M. and M. Soylak, *Determination of trace metals in canned fish marketed in Turkey*. Food Chemistry, 2007. **101**: p. 1378–1382.
82. Voegborlo, R.B., A.M. El-Methnani, and M.Z. Abedin, *Mercury, cadmium and lead content of canned tuna fish*. Food Chemistry, 1999. **67**: p. 341–345.
83. Ashraf, W., *Levels of selected heavy metals in tuna fish*. Arab. J. Sci. Eng., 2006. **31**: p. 89-92.
84. Ganjavi, M., et al., *Effect of canned tuna fish processing steps on lead and cadmium contents of Iranian tuna fish*. Food Chemistry, 2010. **118**: p. 525–528.
85. Çelik, U., Oehlenschläger, J., *High contents of cadmium, lead, zinc and copper in popular fishery products sold in Turkish supermarkets*. Food Control, 2007. **18**: p. 258–261.
86. Ikem, A., Egiebor O., *Assessment of trace elements in canned fishes (mackerel, tuna, salmon, sardines and herrings) marketed in Georgia and Alabama (United States of America)*. Journal of Food Composition and Analysis, 2005. **18**: p. 771–787.
87. Burger, J., Gochfeld, M., *Mercury in canned tuna: white versus light and temporal variation*. Environ. Res., 2004. **96**: p. 239–249.
88. Dabeka, R., et al., *Survey of total mercury in some edible fish and shellfish species collected in Canada in 2002*. Food Additives and Contaminants, 2004. **21**: p. 434–440.
89. Kouyoumjian, H.H., M. Tilbian, and E. Najjar, *Exposure of the Lebanese population to mercury through fishery products and a proposal for a screening standards*. Leb. Sci. J., 2001. **2**: p. 37-45.
90. Rasmussen, R.S. and M.T. Morrissey, *Effects of canning on total mercury, protein, lipid, and moisture content in troll-caught albacore tuna (Thunnus alalunga)*. 2007.
91. VanDerslice, J., et al. *Canned tuna mercury levels and consumption patterns in Washington State*. in Presented at the National Forum on Contaminants in Fish, held in San Diego, Jan. 25-28 and sponsored by the Environmental Protection Agency, . 2004. Washington, DC.
92. Shim, S.M., et al., *Mercury and fatty acids in canned tuna, salmon, and mackerel*. J. Food Sci., 2004. **69**: p. 681–684.

CHAPITRE IV : SANTE HUMAINE ET **PREVENTION DES RISQUES** **ALIMENTAIRES**

IV.1 Introduction

Plusieurs études médicales ont montré que la présence des ETM principalement le cadmium, le plomb et le mercure entraîne des effets néfastes variés sur la santé humaine.

Le cadmium, le mercure et le plomb sont, à des degrés divers, des toxiques cumulatifs dont les effets sont le plus souvent insidieux. Ils sont observés après un temps de latence de plusieurs mois pour le plomb et le mercure ou de plusieurs années pour le cadmium [1]. L'étude des différents facteurs d'exposition montre que l'apport d'origine alimentaire représente plus de 90% de l'apport total en éléments traces métalliques pour la population générale.

L'objectif de ce chapitre est de déterminer dans quelles mesures et pour quelles quantités la consommation de poissons entraîne un risque pour le consommateur Marocain.

Dans un premier temps, nous caractérisons, par des modèles, le facteur risque lié à la consommation des produits de la mer contenant des ETM surtout le cadmium, le plomb et le mercure.

Dans un deuxième temps, nous en déduisons, à partir des teneurs en ETM, et de la quantité de poissons consommée, une dose journalière (DJE) ou hebdomadaire d'exposition (DHE) des ETM. Parallèlement, nous avons estimé un quotient de danger (THQ) des ETM.

Enfin, à partir de la comparaison des DJE ou DHE et le THQ avec des référentiels internationaux, nous relevons le facteur risque sur la santé des consommateurs.

IV.2 Analyse du risque

Dans cette dernière partie de notre travail, nous présentons, d'une part, une étude bibliographique sur la notion du risque et sa caractérisation. D'autre part, nous appliquons ces modèles sur nos résultats pour les dix espèces de poissons étudiés.

IV.2.1 Etude bibliographique sur le risque

IV.2.1.1 Définitions et contexte historique du risque

« Le risque correspond à la probabilité d'apparition d'un effet néfaste dans un organisme, un système, une population ou un sous-groupe populationnel, en réaction à l'exposition à un agent » [2, 3].

L'accord de Marrakech de 1994, de l'Organisation Mondiale de Commerce (OMC), a donné naissance au concept de l'analyse de risque en consommation alimentaire [4].

Cet accord définit les règles fondamentales concernant l'innocuité des produits alimentaires ainsi que les normes sanitaires pour les animaux et les végétaux. Il se base sur l'application de mesures sanitaires. Il présente l'avantage de permettre une mise en place rapide et efficace des restrictions déjà recommandées ou adoptées par d'autres organisations internationales.

En parallèle du risque, le bénéfice correspond à « *la probabilité d'apparition d'un effet positif et/ou de réduction d'un risque, dans un organisme, un système, une population ou un sous-groupe populationnel, en réaction à l'exposition à un agent* » [5].

Si l'alimentation apporte des nutriments nécessaires pour couvrir les besoins physiologiques de l'organisme, elle peut apporter aussi des contaminants impliqués dans les processus physiopathologiques. Elle met donc en balance à la fois le risque et le bénéfice.

Au Maroc, aucune étude, à notre connaissance, n'a été réalisée pour mettre en évidence l'analyse risque/bénéfice. Une telle étude qui demande un grand effort et une collaboration entre les deux ministères : la santé et l'agriculture. Par contre, la plupart des études ont été focalisées, soit sur le traitement du risque seul, qui conduit souvent à des recommandations de type « limiter la consommation », ou sur le traitement du bénéfice seul, qui peut conduire à l'émission des recommandations de type « augmenter la consommation ».

Aussi, l'analyse risque/bénéfice [5-7] permet d'établir la compatibilité entre le fonctionnement de l'organisme et l'apport en aliments ou contaminants. Autrement dit, le but est de minimiser les effets néfastes des contaminants et d'établir en même temps le maximum tolérable par l'organisme n'entraînant pas d'effets néfastes sur la santé humaine.

La consommation de poissons a été recommandée par plusieurs organismes, afin d'éviter, principalement, les risques cardiovasculaires de la population. Le tableau présente quelques exemples de ces recommandations. La plupart des agences et organismes recommandent une consommation de deux fois par semaine, dont l'une comporte un poisson gras. Ce dernier contient l'acide docosapentaénoïque (EPA) et l'acide docosahexaénoïque (DHA) et qui sont des bénéfices cardiovasculaires [8, 9].

Généralement, ces organismes préconisent une consommation de l'ordre de 113 à 227 g/semaine.

Tableau 23 : Recommandations de consommation de poissons par différents organismes

Organisme / Pays	Date	Recommandations de consommation de Poisson
Committee on Medical Aspects of Food Policy / Royaume Uni	1994	2 fois/semaine, dont un gras
Programme National nutrition santé (PNNS) / France	2001	Au moins 2 fois/semaine (sans oublier les poissons gras)
American Heart Association / Etats-Unis	2002	En l'absence de MCV* : poisson (gras) 2 fois/semaine
Scientific Advisory Committee on Nutrition / Royaume-Uni	2004	2 fois/semaine, dont un gras
Health Council of the Netherlands / Pays-Bas	2006	2 portions/semaine, dont au moins un gras (saumon, hareng, maquereau par exemple)
AFSSA / France	2010	2 portions/semaine dont une portion de poisson à forte teneur en EPA+DHA, en variant les espèces et les lieux d'approvisionnement

*MCV : maladie cardiovasculaire.

Des recommandations spécifiques précisées par l'AFSSA en mars 2004, juillet 2006 et avril 2009, pour les femmes enceintes et allaitantes et les jeunes enfants, concernant la nouvelle DHTP fixée par le JECFA en 2004 pour le méthylmercure [10-12] :

les enfants en bas âge (1-30 mois), et les femmes enceintes et allaitantes ne doivent pas consommer plus de 60 grammes et 150 grammes, respectivement, de poissons prédateurs sauvages par semaine, en évitant, à titre de précaution, la consommation d'espadons, marlins, sikis, requins et lamproies, en plus de leur consommation habituelle de poissons non prédateurs.

IV.2.1.2 Gestion du risque alimentaire

Autrefois, les concentrations des contaminants dans les aliments dépendaient de la sensibilité des méthodes analytiques utilisées pour leur détection. Le « seuil 0 » correspondait à la non détection d'un contaminant. Lorsqu'un résidu était détecté, il était alors déclaré illégal. Avec le perfectionnement des méthodes analytiques et la détection de quantités infinitésimales de contaminants, il a fallu éliminer le concept du « seuil 0 » et penser en terme de signification toxicologique des résidus pour en arriver au concept de concentration ou le niveau acceptable ou inacceptable. L'évaluation du risque a permis ainsi d'arriver à une estimation raisonnable de la quantité de contaminants chimiques qui peuvent être ingérés quotidiennement au cours d'une vie, sans que le risque pour la santé ne dépasse un niveau tolérable. Cet énoncé répond à la définition de l'OMS des valeurs toxicologiques de référence.

IV.2.1.3 Notion de valeurs toxicologiques de référence

Les valeurs toxicologiques de référence (VTR) sont des indices permettant d'établir une relation qualitative, voire quantitative, entre une exposition à une substance chimique et un effet sanitaire chez l'homme. Elles sont spécifiques d'une substance, d'une durée d'exposition (aiguë, de quelques heures à une semaine, intermédiaire, d'une semaine à plusieurs mois, et chronique, de quelques années à la vie entière), d'une voie d'exposition (inhalation, voie orale, contact cutané) et d'une population.

Par ailleurs, leur construction diffère en fonction de l'hypothèse formulée ou des données disponibles sur les mécanismes d'action toxique de la substance. On parle de VTR «à seuil de dose» pour les substances qui provoquent, au-delà d'une certaine dose, des dommages dont la gravité est proportionnelle à la dose absorbée. La VTR « sans seuil de dose » correspond aux substances pour lesquelles il existe une probabilité, même infime, qu'une seule molécule pénétrant dans l'organisme provoque des effets néfastes pour cet organisme. Les VTR à seuil s'expriment généralement comme des doses ou concentrations journalières admissibles ou tolérables (Doses Journalières Admissibles : DJA, Dose Journalière Tolérable : DJT, *Acceptable Daily Intake*: ADI, *Tolerable Daily Intake*: TDI, etc.), ou des doses ou concentrations de référence (*Reference Dose*: RfD ou *Reference Concentration* : RfC) [13]. Les protocoles utilisés pour déterminer les concentrations ne présentant pas de danger (niveau acceptable, niveau résiduel maximal, tolérance) sont généralement agréés par plusieurs organismes internationaux, tels que la Food and Drug Administration (FDA) aux Etats Unis, la direction générale de la protection de la santé (Santé Canada) et, surtout, le comité conjoint OMS/FAO d'expert sur les additifs alimentaires (JECFA).

Les DHPT ainsi que les DJA actuelles pour le Cd, Pb et Hg sont données dans le tableau 24.

Tableau 24 : Doses hebdomadaires tolérables provisoires et doses journalières acceptables des ETM [14]

Eléments	DHPT* (µg/kg/semaine)	Dose journalière équivalente (µg/kg de poids corporel)
Cadmium	2,5	0,36
Plomb	25	3,6
Mercurure (méthylmercure)	5 (1,3)[15]	0,7 (0,19)

* pour un sujet de référence pesant 60kg.

a- Valeurs toxicologique de référence du cadmium

En 2001, le JEFCA avait fixé à $7\mu\text{g/kg pc/semaine}$ [16]. Mais il a été suggéré qu'une exposition inférieure à cette valeur pouvait provoquer des effets néfastes sur la santé [17]. En 2007, Omarova et Phillips ont réalisé une méta-analyse de 79 études traitant de la relation entre apport de cadmium et bio marqueurs de toxicité chez plus de 27000 sujets. Ils notent une augmentation exponentielle de beta-2-micro globuline avec l'apport de cadmium (dès lors qu'il est supérieur à $302\mu\text{g/jour}$). ceci correspond, en appliquant un facteur d'incertitude de dix, à une DHTP de $3,02\mu\text{g/kg/semaine}$ [18].

En 2008, l'EFSA a proposé une DHTP plus basse, à $2,5\mu\text{g/kg/semaine}$ [12].

En 2010, le JEFCA a proposé une nouvelle VTR de $25\mu\text{g/kg pc/mois}$ pour l'ensemble de la population (soit $5,8\mu\text{g/kg pc/semaine}$) [19], pour que la concentration du cadmium dans le cortex rénal ne dépasse pas 50 mg.kg^{-1} .

Récemment, le groupe de l'EFSA sur les contaminants des aliments a émis un avis dans lequel il recommande que la DHTP devrait être réduite à $2,5\mu\text{g/kg pc}$, afin d'assurer une protection totale de tous les consommateurs y compris les sous-groupes de la population [20].

b- Valeurs toxicologique de référence du plomb

En 1972, le comité mixte FAO/OMS d'experts des additifs alimentaires (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, JECFA) avait fixé une dose hebdomadaire tolérable provisoire (DHTP) de $50\mu\text{g/kg pc}$. Depuis 2006, l'OMS a réduit la DHTP à $25\mu\text{g/kg pc}$ pour toutes les classes d'âge.

En 2010, les experts du JEFCA dans leur 73^{ème} réunion, considèrent que la DHTP de $25\mu\text{g/kg pc}$ ne peut plus être une mesure protectrice pour la santé du consommateur. Ils ont décidé de la retirer en vue d'une nouvelle réévaluation [19].

c- Valeurs toxicologique de référence du mercure

Le Comité mixte FAO/OMS d'experts des additifs alimentaires (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, JECFA) a établis une DHTP de $5\mu\text{g/kg pc/semaine}$, pour le HgT [21],

En 2004, le Comité mixte FAO/OMS d'experts des additifs alimentaires (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, JECFA) a procédé à la réévaluation du méthylmercure en s'appuyant sur des études d'exposition mère/enfant aux Iles Féroé [22-25] et aux Seychelles

[26]. Le comité a proposé une dose hebdomadaire tolérable provisoire (DHTP) de 1,6 µg/kg pc/semaine pour le méthylmercure [27], et 5 µg/kg pc/semaine pour le mercure total [14].

Récemment, l'EFSA a proposé une dose hebdomadaire tolérable provisoire de 1,3 µg/kg pc/semaine pour le MeHg [15], inférieure à l'ancienne sur la base de plusieurs études épidémiologiques.

IV.2.1.4 Méthodologies d'analyse du risque

Plusieurs travaux de recherche ont été réalisés pour mettre en évidence le risque et le bénéfice en alimentation et plus particulièrement la consommation de poisson. On peut relever des études traitant :

- ✓ des risques liés au contaminant seul ;
- ✓ des risques nutritionnels ou des bénéfices nutritionnels ;
- ✓ des risques liés aux contaminants et des bénéfices nutritionnels.

Notre étude va se focaliser sur l'analyse du risque lié aux contaminants, par la comparaison des apports estimés ou de l'exposition dite externe (calculée par croisement de données de consommation et de contamination) aux référentiels nutritionnels. Il s'agit d'estimer l'exposition via la consommation de poissons, et de comparer ces valeurs aux référentiels. Cette approche permet de qualifier une consommation donnée et d'en appréhender le risque, ou de calculer une consommation permettant d'atteindre un certain niveau de protection vis-à-vis des contaminants.

IV.2.1.5 Risques liés aux contaminants

Nous présentons deux modèles qui caractérisent les risques liés aux contaminants. En effet, pour l'évaluation du risque seul, on prend l'hypothèse selon laquelle 100% de l'exposition est d'origine alimentaire. Cette approche consiste à calculer la consommation «sans risque », c'est-à-dire, la consommation maximale entraînant l'atteinte de la VTR dans le cas d'un contaminant à effet à seuil, ou le risque acceptable dans le cas d'un contaminant cancérigène génotoxique (sans seuil d'effet). Le niveau de risque acceptable est généralement admis à 1.10^{-5} , c'est-à-dire qu'il est considéré comme un cas de cancer développé pour 100 000 personnes. Le risque inacceptable étant de 1.10^{-4} . Cependant, le risque négligeable (« no concern ») étant à 1.10^{-6} . Cette méthode est à rapprocher au modèle relatif à l'utilisation des quotients de danger, ou « Target hazard quotients » (THQ) qui sera décrit ultérieurement.

Les avantages de cette approche est de tenir compte de l'exposition du consommateur sur la vie entière, ainsi que de la contamination réelle des espèces. En revanche, le régime alimentaire total, et donc les contributions des autres aliments, ne sont jamais pris en compte. Les risques sont examinés pour différentes espèces de façon séparée, et non sur une consommation totale de produits de la mer. En tenant compte d'un apport de contaminants via la consommation de produits de la mer seule, les conclusions en termes de consommation ou non consommation présentant un risque ou non apparaissent très variables, pouvant aller de moins d'une fois par mois à aucune restriction de consommation, en fonction de l'espèce considérée et de sa provenance [28, 29].

Par ailleurs, ces études sur le risque/bénéfice s'appuient le plus souvent sur des données réelles de quantités totales de poissons consommés, mais souvent ne considèrent que quelques espèces ou groupes d'espèces, souvent « grasses ».

Domingo et al. soulignent qu'il est difficile pour la population de suivre des recommandations d'ordre général sans qu'on précise les espèces à consommer ou non, la portion ou la fréquence de consommation [30]. Il convient donc de considérer non seulement les quantités de produits de la mer consommées, mais aussi la diversité des espèces consommées dans la population, avec leur variabilité de composition et de contamination.

Il a été montré qu'afin de réduire les éventuels risques de dépassement de la dose toxicologique du méthylmercure, des recommandations de réduction de consommation de poissons sont plus efficaces que tenter de réduire les niveaux réglementaires de contamination des poissons [31, 32]. Certains auteurs proposent ainsi de réduire la consommation de poissons chez les femmes enceintes, la population la plus sensible pour ce contaminant [33], ou de réduire la consommation de poissons riches en méthylmercure chez les femmes en âge de procréer sans réduire la consommation totale de poisson [34]. D'autres auteurs recommandent de préférer le poisson de rivière au poisson de mer [33]. En 2006, Mozaffarian et Rimm (2006) ont dressé une revue des effets de la consommation de poisson, du méthylmercure et des dioxines et PCB sur la santé cardiovasculaire et neurologique. Ils proposent d'orienter les recommandations de consommation en fonction de la population cible. Ainsi les recommandations pourraient être différentes en fonction du bénéfice nutritionnel escompté ou de l'effet critique considéré dans le groupe ciblé [35]. Pour les femmes en âge de procréer par exemple, le neuro-développement du fœtus est le point critique. C'est donc l'effet bénéfique des AGPI-LC n-3 et les risques liés au méthylmercure et aux PCB totaux qui doivent être pris en compte en priorité.

IV.2.1.6 Caractérisation du risque

« C'est l'estimation de l'incidence et de la gravité des effets indésirables susceptibles de se produire dans une population humaine ou une composante de l'environnement en raison de l'exposition, réelle ou prévisible, à une substance ; la caractérisation peut comprendre l'« estimation du risque », c'est-à-dire la quantification de cette probabilité » [36]

a- Modèle 1

Ce modèle permet de nous donner une estimation de la grandeur appelée DHE ou DJE.

La DHE sera estimée en fonction de la concentration maximale des ETM et du poids corporel.

L'expression analytique de la DHE s'écrit comme suit :

Équation 4 : Dose Hebdomadaire d'Exposition (DHE)

$$DHE = C \times CO$$

Où C : est la concentration maximale en ETM retrouvée dans la chair de poisson ($\mu\text{g.g}^{-1}$)
CO : correspond à la quantité de poissons consommée.

Cette grandeur est exprimée en μg d'ETM par kg de poids corporel par semaine.

De même, la DJE obéit à la même équation mathématique, sauf que l'unité sera exprimée en μg d'ETM par kg de poids corporel par jour.

b- Modèle 2

Ce deuxième modèle fournit une grandeur nommée le quotient de danger (THQ). Il correspond au ratio entre l'exposition à un contaminant et l'exposition considérée sans risque. Ce quotient est lié au risque non cancérigène lié à la consommation des produits de la pêche. Il peut être calculé selon la formule suivante :

Équation 5 : quotient de danger (THQ)

$$THQ = \frac{FE \times DE \times CO \times C}{RFD \times PC \times DEM} \cdot 10^{-3} [37].$$

Où

- ✓ **THQ** correspond au quotient de danger (Target hazard quotient) (sans unité)
- ✓ **FE** correspond à la fréquence d'exposition (365 jours/an) ;

- ✓ **DE** correspond à la durée d'exposition (82 ans, considérés comme la durée de vie entière) [38];
- ✓ **CO** correspond à la consommation (poisson : 126 g/semaine ; mollusques céphalopodes : 63 g/semaine ; crustacés : 49 g/semaine) [27];
- ✓ **C** correspond à la concentration de contaminant dans les produits ($\mu\text{g.g}^{-1}$) ;
- ✓ **RFD** correspond à la VTR ; (Hg : $1,0 \times 10^{-4} \mu\text{g.g}^{-1} \cdot \text{Day}^{-1}$; Cd: $1,0 \times 10^{-3} \mu\text{g.g}^{-1} \cdot \text{Day}^{-1}$; Pb: $0,004 \mu\text{g.g}^{-1} \cdot \text{Day}^{-1}$) [39]
- ✓ **PC** correspond au poids corporel moyen (60 kg) ;
- ✓ **DEM** correspond à la durée d'exposition moyenne pour les contaminants non cancérogènes considérés (365 jours/an x DE).

Si le THQ est inférieur à 1, alors la consommation ou exposition est supposée sans risque. Par contre, si le THQ est supérieur à 1 indique que la consommation entraîne un dépassement des VTR, donc un risque non négligeable.

IV.2.3 Résultats et discussion.

Dans cette partie, nous discutons et interprétons nos résultats précédents afin d'en déduire le risque et de prendre les précautions nécessaires.

IV.2.3.1 Caractérisation du risque chez le consommateur marocain

Nous signalons que le foie et les branchies des poissons ne sont pas consommés généralement par l'homme. En effet, dans notre travail, l'évaluation du risque alimentaire sera étudiée uniquement sur les muscles des espèces de poissons.

A partir des résultats obtenus dans les chapitres III.1 et III.3, nous n'avons pris en compte que les concentrations maximales en ETM (mg.kg^{-1} p.f.), dans la partie comestible (muscle) des espèces choisies, et non les teneurs moyennes : ceci conduit à minimiser les quantités à ingérer pour provoquer une toxicité. Le risque étudié est donc le risque maximal que l'on est susceptible de rencontrer.

a- Estimation de la dose Journalière d'exposition (DJE) et la dose hebdomadaire d'exposition (DHE)

Dans une première approche, pour estimer la DHE, nous prenons la concentration la plus élevée, du métal, dans le muscle des poissons pour la présente étude. Nous considérons, suite aux études bibliographiques [40], que le poids corporel moyen d'un adulte marocain

est de 60kg. Il consomme, généralement, 27g de produits de la pêche, par jour. C'est alors, l'équivalent de 192g/semaine/personne [41]. Les résultats de cette première estimation sont schématisés dans le tableau 25.

Tableau 25: Estimation des DHE ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ pc. Semaine⁻¹) et des DJTP ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ pc. jour⁻¹) chez un adulte Marocain.

Espèces	DHE Cd	DJE Cd	DHE Pb	DJE Pb	DHE Hg	DJE Hg
Sardine	0,20	0,03	0,39	0,06	0,32	0,05
Maquereau	0,22	0,03	0,22	0,03	0,53	0,08
Diagramme gris	0,04	0,01	0,14	0,02	0,24	0,03
Chinchard	0,25	0,04	0,31	0,04	0,16	0,02
Poulpe	0,11	0,02	0,24	0,03	0,26	0,04
Bogue	0,11	0,02	0,36	0,05	0,85	0,12
Bonite	0,18	0,03	0,47	0,07	0,28	0,04
Capelan	0,04	0,01	0,08	0,01	0,49	0,07
Congre	0,14	0,02	0,24	0,03	0,25	0,04
Thon	0,10	0,01	0,10	0,01	1,62	0,23

D'après les résultats obtenus à partir du tableau 27, et par comparaison avec les DHTP fixées par l'OMS, nous observons que les DHE des trois métaux sont inférieures aux DHTP.

La DHE du cadmium atteint un maximum de 0,25, ce qui présente un pourcentage relatif de 10% de la DHTP. De même, nous avons obtenu 1,8 et 32 % de la DHTP, respectivement pour le plomb et le mercure total. Ces valeurs montrent que la consommation de ces espèces ne présente aucun risque pour la santé.

Par ailleurs, dans la deuxième approche, et pour déduire la quantité de poissons consommée (CO), nous utilisons les données de l'Office National des Pêches (ONP) relatives aux quantités de poissons consommées durant l'année 2011, à l'exception du thon, où son prélèvement a été effectué durant l'année 2013 [42-45]. La valeur s'articule sur le nombre de tonnage annuel de chaque espèce et la population du sud du Maroc.

Pour calculer la quantité de poissons consommés par habitant par semaine, nous allons introduire quelques bases de données issues du rapport statistique de la pêche côtière de l'année de 2011.

Le tableau 26 représente le débarquement des produits de la pêche par espèce dans tous les ports du Maroc ainsi que leurs pourcentages de débarquement.

Tableau 26 : Débarquement des produits de la pêche par espèce et pourcentage de débarquement.

Poissons	Poids en tonne 2011[42]	Pourcentage de débarquement (%)
Sardine	499 811	55,03
Maquereau	110 909	12,21
Diag. Gris	4342	0,47
Chinchard	9376	1,03
Poulpe	18748	2,06
Bogue	6845	0,75
Bonite	4744	0,52
Capelan	-	-
Congre	1271	0,14
Thon	131	0,014
Autres	252 126	27,78
Total	908 258	100

Nous regroupons dans le tableau 27 la destination des produits de la pêche durant l'année 2011 (consommation, conserve, congélation etc.). La consommation chiffrée en poids total de 333 522 tonnes, représente 36,72 % de la part totale du poisson.

Tableau 27 : destination des produits de la pêche pour l'année 2011 [42]

	Poids en tonne (2011)	Part dans le total
Consommation	333 522	36,72 %
Conserve	116 891	12,87 %
Congélation	262 013	25,85 %
Industrie de farine et Huile de poisson	190 117	20,93 %
Salaison	2495	0,27 %
Appât	3220	0,35 %
Total général	908 258	100,00 %

En absence de données relatives à la quantité exacte de poissons consommés dans chaque région, nous allons extrapoler les pourcentages de débarquement de chaque espèce (tableau 26) pour estimer la quantité consommée correspondante (tableau 28). Ce modèle est une approche quantitative pour combler les lacunes des données officielles.

Tableau 28 : Pourcentage de la quantité de poissons débarqués et la quantité consommée

Espèces	Pourcentage de la quantité débarquée (%)	Quantité consommée (tonne)
Sardine	55,03	183536
Maquereau	12,21	40757
Diag. Gris	0,47	1594
Chinchard	1,03	3444
Poulpe	2,06	6889
Bogue	0,75	2514
Bonite	0,52	1744
Capelan	-	-
Congre	0,14	467
Thon*	0,03	48

*quantité consommée en 2013

Le tableau 29 donne la quantité totale de poissons consommés de chaque région de notre étude à l'exception de la région d'Essaouira.

Tableau 29 : Quantité totale de poissons consommés [42]

Régions	Consommation (tonnes)
Agadir	35 775
Sidi Ifni	5109
Laayoune	16027
Dakhla	129181
Total	333 522

Nous allons appliquer ces mêmes pourcentages de cette approche, pour en déduire la quantité consommée de chaque espèce de chaque région (tableau 30).

Tableau 30 : Estimation de la quantité (tonnes) de poissons consommée dans les zones d'étude

Espèces	Agadir	Sidi Ifni	Laayoune	Dakhla
Sardine	19687	2811	8820	71088
Maquereau	4372	624	1959	15786
Diag. Gris	171	24	77	618
Chinchard	369	53	166	1334
Poulpe	739	106	331	2668
Bogue	270	39	121	974
Bonite	187	27	84	675
Capelan	-	-	-	-
Congre	50	7	22	181
Thon*	5	0,75	2	19

*quantité consommée en 2013

En se basant sur le nombre d'habitants de la région sud, nous présentons une estimation de la quantité de poissons (en gramme) consommée par habitant et par semaine.

A titre d'exemple, pour la sardine de la région d'Agadir, la quantité destinée à la consommation est de l'ordre de 19 687 tonnes pour une population de 1 347 193 habitants de la zone sud du Maroc, ce qui donne une consommation de sardine frais de l'ordre de 52,76 kg/habitant/an soit 304 g/habitant/semaine (tableau 31).

Le même calcul est appliqué pour les autres espèces de poissons.

Tableau 31 : Estimation des quantités de poissons consommées, en 2011, dans chaque région (gramme/habitant/semaine).

Espèces	Agadir	Sidi Ifni	Laayoune	Dakhla
Sardine	304	43	136	1099
Maquereau	68	10	30	244
Diag. Gris	3	0,38	1	10
Chinchard	6	0,81	3	21
Poulpe	11	2	5	41
Bogue	4	0,6	2	15
Bonite	3	0,4	1	10
Capelan	-	-	-	-
Congre	0,8	0,1	0,3	3
Thon*	0,08	0,01	0,04	0,29

*quantité consommée en 2013

Nous avons, par la suite, estimé la DHE au métal, par multiplication de la quantité consommée du poisson issue du tableau 31, par la concentration en ETM trouvée chez cette espèce dans chaque zone d'étude.

Nous calculons ensuite, le pourcentage de cet apport par rapport à la DHTP. Les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau 32.

Tableau 32 : Estimations des DHE ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ pc. Semaine⁻¹) par espèce et par région

Origine	Espèces	DHE Cd	DHE Pb	DHE MeHg	%/DHTP Cd	%/DHTP Pb	%/DHTP MeHg
Agadir	Sardine	0,10148	0,39578	0,41100	4,06	1,58	8,22
	Maquereaux	0,04056	0,05634	0,11042	1,62	0,23	2,21
	Diagr. Gris	0,00026	0,00088	0,00331	0,01	0,00	0,07
	Chinchard	0,00524	0,00390	0,00476	0,21	0,02	0,10
	Poulpe	0,00038	0,00743	0,00914	0,02	0,03	0,18
	Bogue	0,00056	0,00313	0,01175	0,02	0,01	0,23
	Bonite	0,00029	0,00492	0,00313	0,01	0,02	0,06
	Congre	0,00013	0,00047	0,00096	0,01	0,00	0,02
Sidi Ifni	Sardine	0,00290	0,01739	0,04130	0,12	0,07	0,83
	Maquereaux	0,00064	0,00113	0,00772	0,03	0,00	0,15
	Diagr. Gris	0,00001	0,00003	0,00018	0,00	0,00	0,00
	Chinchard	0,00038	0,00018	0,00010	0,02	0,00	0,00
	Poulpe	0,00041	0,00000	0,00033	0,02	0,00	0,01
	Bogue	0,00000	0,00036	0,00052	0,00	0,00	0,01
	Bonite	0,00007	0,00054	0,00028	0,00	0,00	0,01
	Congre	0,00001	0,00003	0,00006	0,00	0,00	0,00
Laayoune	Sardine	0,05228	0,17731	0,20004	2,09	0,71	4,00
	Maquereaux	0,02171	0,03433	0,08430	0,87	0,14	1,69
	Diagr. Gris	0,00028	0,00028	0,00130	0,01	0,00	0,03
	Chinchard	0,00333	0,00418	0,00213	0,13	0,02	0,04
	Poulpe	0,00205	0,00648	0,00691	0,08	0,03	0,14
	Bogue	0,00103	0,00349	0,00831	0,04	0,01	0,17
	Bonite	0,00000	0,00317	0,00188	0,00	0,01	0,04
	Congre	0,00025	0,00043	0,00045	0,01	0,00	0,01
Dakhla	Sardine	1,17261	2,25361	1,75891	46,90	9,01	35,18
	Maquereaux	0,28481	0,27260	0,58589	11,39	1,09	11,72
	Diagr. Gris	0,00191	0,00716	0,00907	0,08	0,03	0,18
	Chinchard	0,01582	0,02338	0,01685	0,63	0,09	0,34
	Poulpe	0,02338	0,03989	0,05158	0,94	0,16	1,03
	Bogue	0,00376	0,02284	0,05421	0,15	0,09	1,08
	Bonite	0,00644	0,02141	0,01305	0,26	0,09	0,26
	Congre	0,00047	0,00313	0,00168	0,02	0,01	0,03
	TOTAL	1,74344	3,36616	3,40151	69,73741	13,46464	68,03028

Nous remarquons que les DHE aux trois ETM estimées ne dépassent pas les limites fixées par l'OMS. Les DHE obtenues chez la sardine de toutes les régions sont relativement supérieures aux DHE observées chez les autres espèces. La valeur maximale atteint une dose de 1,1726 ; 2,2536 et 1,7589 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ pc. Semaine⁻¹ correspondantes respectivement au Cd, Pb et MeHg. Pour le cadmium au niveau de la sardine débarquée à Dakhla, la DHE représente 46,90 % de la DHTP, c'est la plus grande valeur obtenue parmi toutes les DHE. De même pour le mercure, nous avons obtenu 35,18% de la DHE par rapport à la DHTP.

Par ailleurs, nous utilisons le même modèle pour le thon congelé (année 2013). Il présente un cas particulier du fait qu'il bioamplifie plus de mercure. Nous avons utilisé les teneurs moyennes en HgT du thon dont la taille est comprise entre 102 et 185 cm. Nous supposons que 100% du mercure total est sous forme de méthylmercure [46]. La DHE peut être estimée pour un adulte marocain qui consomme 0,03 g/semaine (voir tableau 28 et Annexe 13). Ces DHE sont inférieures à la DHTP pour le MeHg même dans le cas de la consommation des espèces de thon de grande taille (tableau 33).

Tableau 33 : Estimation des DHE au Hg.

Longueur (cm)	Concentrations moyennes en Hg (mg.kg^{-1})	DHE au Hg ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.c.)	Pourcentage par rapport à la DHTP (%)
102	0,214	0,00011	0,01
110	0,305	0,00015	0,01
185	0,993	0,00050	0,04
112	0,380	0,00019	0,01
126	0,522	0,00026	0,02
117	0,320	0,00016	0,01
173	0,761	0,00038	0,03
154	0,584	0,00029	0,02
179	0,681	0,00034	0,03
108	0,290	0,00014	0,01

A partir de ce tableau, nous remarquons que les DHE croient d'une façon générale en fonction de la taille. En effet, pour la taille maximale de 185 cm, la DHE est voisine de 0,0005 g/semaine qui représente 0,04 % de la DHTP.

Par conséquent, toutes les espèces de poissons étudiées ne présentent aucun risque pour la santé du consommateur et donc elles sont propres à la consommation.

Néanmoins, des efforts doivent être fournis par nos autorités compétentes pour sensibiliser les citoyens Marocains à connaître la quantité et les espèces de poissons à consommer.

En France, l'ANSES montre que la consommation de poissons ne présente pas de risque pour la santé de la population française. Pourtant, ils recommandent à l'ensemble de la population [47] :

- de consommer du poisson deux fois par semaine dont les poissons gras (saumon, maquereau, sardine, anchois, truite fumée, hareng...) ;
- de diversifier les espèces de poissons consommées.

Et pour les femmes enceintes et allaitantes et les enfants en bas âge (moins de 30 mois), l'Agence recommande de prendre des précautions particulières :

- éviter à titre de précaution de consommer les poissons les plus contaminés : requins, lamproies, espadons, marlins (proche de l'espadon) et sikis (variété de requin)
- limiter la consommation de poissons susceptibles d'être fortement contaminés (³) à 150 g par semaine pour les femmes enceintes et allaitantes et à 60 g par semaine pour les enfants de moins de 30 mois.

En général, selon les critères de l'OMS, une population regroupe différentes catégories d'âge et qui sont tous exposés aux contaminations. En effet, les nouveaux nés (de 0 à 6 mois) qui doivent normalement être allaités, peuvent absorber le mercure qui passe dans le lait maternel. Cette population est fortement à risque du fait de leur sensibilité élevée aux contaminants chimiques.

Le deuxième groupe constitué d'enfants de 6 mois à 8 ans, sont en pleine croissance cérébrale. Ils sont très sensibles. Quant aux adolescents de 9 à 17 ans, les risques peuvent aussi exister. L'exposition des adultes est évaluée. Leur longue durée d'exposition entraîne une forte contribution à l'apport total en ETM. Les femmes en âge de procréer entre 18 et 44 ans sont aussi concernées du fait de la relation directe avec le fœtus et les nourrissons allaités.

Le dernier groupe de population est constitué de forts consommateurs de produits de la mer du fait de leur consommation importante, régulière et variée en poissons.

Une autre étude publiée en avril 2010 sur les risques possibles pour la santé liés à la présence du plomb dans les aliments, le groupe scientifique sur les contaminants de la chaîne alimentaire (CONTAM) a estimé que les produits de la pêche occupent la 7^{ème} position dans la contribution à l'apport total en plomb pour la population adulte européenne [48, 49]. En plus, le Comité Scientifique de l'Alimentation Humaine (CSAH) a conclu dans un avis qui retient la DHTP

³ baudroies ou lottes, loup de l'Atlantique, bonite, anguille et civelle, empereur, hoplostète orange ou hoplostète de Méditerranée, grenadier, flétan de l'Atlantique, cardine, mulot, brochet, palomète, capelan de Méditerranée, pailona commun, raies, grande sébaste, voilier de l'Atlantique, sabre argent et sabre noir, dorade, pageot, escolier noir ou stromaté, rouvet, escolier serpent, esturgeon, thon ...

de $25 \mu\text{g.kg}^{-1}$, que la teneur moyenne observée dans les denrées alimentaires ne semblait pas, dans l'immédiat, une source de préoccupation [50]. Ces conclusions ont été prouvées dans la présente étude, puisque, chez toutes les espèces étudiées, les DHE du plomb sont très inférieures aux DHTP fixées par l'OMS (tableau 32). Nous suggérons par conséquent, que le risque présenté par le plomb dans les poissons étudiés est négligeable. Par conséquent, seuls les risques liés à la contamination par le mercure total et le cadmium seront discutés.

b- Détermination du Quotient de danger (THQ)

L'estimation du THQ relatif au Cd et MeHg, à côté de la DHE, contribue à la caractérisation du degré du risque issu de la consommation des produits de la pêche.

Le Tableau 34 regroupe les valeurs estimées du quotient de danger (THQ) chez toutes les espèces étudiées.

Tableau 34 : Estimation des THQ chez un adulte Marocain.

Espèces	THQ Cd THQs	THQ Hg	TTHQ*
Sardine	0,04	0,12	0,16
Maquereau	0,04	0,20	0,24
Diagramme gris	0,01	0,09	0,10
Chinchard	0,05	0,06	0,11
Poulpe	0,01	0,01	0,02
Bogue	0,02	0,32	0,34
Bonite	0,03	0,10	0,13
Capelan	0,01	0,18	0,19
Congre	0,03	0,09	0,12

*Somme des THQs

Nous observons que même la somme des THQ pour le Cd et le MeHg est inférieure à 1 pour toutes les espèces. Nous concluons, comme dans le cas des DHE, que la consommation des espèces étudiées ne présente aucun risque.

Dans le cas du thon, nous observons que les prélèvements dont la taille est supérieure à 170 cm, donnent des valeurs de THQ supérieures à 1. Par conséquent, le risque envisagé est non négligeable (tableau 35 et Annexe 13).

Les teneurs élevées du THQ dans le thon, sont dans le même rang que celles obtenues dans des travaux réalisés en Italie. Cette étude porte sur les risques liés à des consommations réelles de produits de la mer [37], elle a montré un risque lié à l'exposition au mercure

via la consommation de thon (THQ= 1,87). Cette grandeur montre que le risque révélé en Italie est supérieur au nôtre.

Tableau 35 : Estimation des THQ pour le mercure total.

Longueur (cm)	Concentration Hg (mg.kg-1)	THQ
102	0,214	0,26
110	0,305	0,37
185	0,993	1,19
112	0,380	0,46
126	0,522	0,63
117	0,320	0,38
173	0,761	0,91
154	0,584	0,70
179	0,681	0,82
108	0,290	0,35

Dans notre étude, nous concluons d'une façon générale que la consommation des espèces de poissons étudiées ne présente aucun risque pour la santé du consommateur.

Dans le cas du thon, nous recommandons que la consommation doit être limitée aux espèces dont la taille ne dépasse pas 170 cm afin de minimiser le risque dû à l'exposition au méthylmercure. De même, les unités de transformation des produits de la pêche, doivent indiquer, au niveau des boîtes de conserve de thon, la taille de ce dernier, même si les valeurs des DHE et THQ (Annexes 14 et 16) chez le thon en conserve sont loin des seuils préconisés par le règlement.

D'une manière générale, nos autorités compétentes doivent sensibiliser, le consommateur Marocain, quant à la quantité de poissons à consommer pour limiter le risque. Pour ces raisons, nous avons déterminé par le modèle de l'AFSSA, la consommation maximale théorique pour chaque espèce de poisson.

IV.2.3.2 Détermination des quantités limites de chaque espèce et évaluation du risque

En 2006, l'AFSSA a proposé de calculer la consommation maximale théorique (CMT) d'aliment à partir de la formule suivante [11] :

Équation 6 : Consommation Maximale Théorique (CMT)

$$CMT \text{ (g/sem)} = \frac{(DHTP - DHE)(\mu\text{g. (kg pc. sem)}^{-1} \times \text{Poids corporel (kg pc)})}{\text{Concentration en ETM (mg. kg}^{-1}\text{pf)}}$$

En se basant sur cette équation, nous avons estimé la CMT par le biais des DHTP au cadmium (2,5 µg/semaine) et au méthylmercure (1,3 µg/semaine). Les résultats obtenus montrent que les CMT liées au cadmium sont supérieures à 5kg. Pour cette raison, nous ne discuterons, par la suite, que les CMT liées au mercure.

Afin de bien gérer le risque que représente la méthylmercure pour la santé des humains, les autorités compétentes Marocaines doivent normalement mettre à la disposition de la population des guides de consommation pour les espèces de poissons. Ces guides sont un outil de gestion et de prévention pour la population pour prendre connaissances des données. A partir des résultats relatifs aux concentrations du méthylmercure dans nos échantillons, nous avons essayé de schématiser un modèle général, pour toutes les espèces. En effet, nous avons utilisé des codes couleurs pour représenter la quantité qu'une personne de 60kg peut manger par semaine sans s'inquiéter de la toxicité du mercure dans son organisme. Le code vert indique qu'il n'y a pas de risque à consommer du poisson vue que leur teneur est très faible. Le code jaune indique une restriction de consommation de certaines catégories de poissons.

Le code orange indique que la teneur en mercure est moyennement élevée. Alors que le code rouge donne une indication sur la teneur très élevée du mercure.

- Agadir :

Dans la région d'Agadir (tableau 32), la DHE au méthylmercure la plus élevée est observée chez la sardine (0,41µg/semaine), le capelan et le maquereau présentent, respectivement, des valeurs de 0,36 et 0,11 µg/semaine.

A partir de ces résultats, malgré la teneur faible de la DHE (0,011 µg (MeHg)/kg/semaine) présentée chez la bogue issu de la région d'Agadir, on constate que la DHTP serait atteinte en consommant une quantité de 457g. La consommation d'une quantité du maquereau et du capelan de 728 et 498 g par semaine, respectivement, peut engendrer des DHTP au-dessus du seuil préconisé. La sardine, l'espèce la plus consommée par les Marocains, une quantité de 659g par semaine, et qui peut être consommée facilement vue, d'une part, sa petite taille et d'autre part, la façon dont elle est préparée, peut augmenter la DHTP à 1,3 µg/kg/semaine.

Tableau 36 : Estimation des CMT (g/semaine) dans la région d'Agadir.

Origine	Espèces	CMT	Teneur en Hg
Agadir	Sardine	659	Très faible
	Maquereaux	728	Très faible
	Diagramme gris	1037	Très faible
	Chinchard	1554	Très faible
	Poulpe	1614	Très faible
	Bogue	457	Faible
	Bonite	1197	Très faible
	Capelan*	498	Faible
	Congre	1053	Très faible

*la quantité du capelan consommée par semaine est estimée, pour tout qui suit, à 192g/habitant/semaine.

- Sidi Ifni :

La région de Sidi Ifni (tableau 32), comme nous avons cité auparavant, est la région la moins contaminée, que ça soit par le méthylmercure où par le cadmium. En effet, les DHE obtenues sont généralement faibles. Les plus grandes valeurs des DHE au cadmium et mercure sont, respectivement, de 0,0029 et 0.16 $\mu\text{g/kg/semaine}$. Par conséquent, les CMT qui peuvent augmenter la DHTP sont relativement élevées.

Tableau 37 : Estimation des CMT (g/semaine) dans la région de Sidi Ifni.

Origine	Espèces	CMT	Teneur en Hg
Sidi Ifni	Sardine	1325	Très faible
	Maquereaux	1615	Très faible
	Diagramme gris	2689	Très faible
	Chinchard	11142	Très faible
	Poulpe	6498	Très faible
	Bogue	1499	Très faible
	Bonite	1902	Très faible
	Capelan	1368	Faible
	Congre	2364	Très faible

▪ Laayoune et Dakhla :

Au niveau des régions de Laayoune et Dakhla (tableau 38 et 41), les DHE retrouvées sont relativement élevées par rapport aux autres zones. La consommation de plus de 3kg/semaine du bogue et du capelan, issus de ces deux régions, et 4kg de maquereau

de la région de Laayoune, permet d'atteindre la DHTP au méthylmercure. Pour les autres espèces de poissons, il faut généralement plus d'un kg pour arriver à 1,3µg/kg/semaine.

La plus faible CMT qui peut augmenter la DHE au cadmium est observée chez le chinchard de Laayoune et la sardine de Dakhla.

Tableau 38 : Estimation des CMT (g/semaine) dans la région de Laayoune.

Origine	Espèces	CMT	Teneur en Hg
Laayoune	Sardine	750	Très faible
	Maquereaux	437	Faible
	Diagramme gris	1181	Très faible
	Chinchard	1557	Très faible
	Poulpe	958	Très faible
	Bogue	290	Faible
	Bonite	895	Très faible
	Capelan	318	Faible
	Congre	1013	Très faible

Tableau 39 : Estimation des CMT (g/semaine) dans la région de Dakhla

Origine	Espèces	CMT	Teneur en Hg
Dakhla	Sardine	2026	Très faible
	Maquereaux	1839	Faible
	Diagramme gris	1359	Très faible
	Chinchard	1571	Très faible
	Poulpe	999	Très faible
	Bogue	346	Faible
	Bonite	1030	Très faible
	Capelan	346	Faible
	Congre	2164	Très faible

Chez le thon qui présente un cas particulier, du fait qu'il appartient au sommet de la chaîne alimentaire d'une part, et d'autre part, le THQ obtenu est de l'ordre de 1 dans les espèces de grande taille, la CMT de thon varie de 79 à 150g par semaine, pour les espèces dont la taille dépasse 126 cm. Pour les espèces de thon où la taille est inférieure à 126 cm, la consommation maximale théorique de thon dépasse les 100 g pour les adultes dont le poids est de 60kg (tableau 40 et l'Annexe 15).

Tableau 40 : Estimation des CMT selon la taille du thon.

Espèce	Petite taille (<117 cm)		Taille moyenne (117 – 154 cm)		Grande taille (>154cm)	
	Teneur en mercure mg/kg	CMT en g/semaine	Teneur en mercure mg/kg	CMT en g/semaine	Teneur en mercure mg/kg	CMT en g/semaine
Thon	0,320	206	0,584	134	0,993	79

Nous remarquons que les données changeront si nous choisissons les jeunes enfants de 3 à 8 ans, dont le poids corporel est en moyen de 20 kg. En effet la consommation maximale de thon chez cette catégorie de population ne doit pas dépasser 26 g de thon par semaine.

Toutefois, la CMT la plus stricte, de 20 g par semaine est estimée pour les nourrissons de 0,5 à 2 ans.

Ces recommandations méritent d'être plus largement diffusées essentiellement par le biais des médecins traitants, afin d'éviter tout risque neurologique surtout chez les nouveaux nés à travers les femmes enceintes et allaitantes.

IV.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons déterminé dans quelles mesures et pour quelles quantités la consommation de poissons entraîne un risque pour le consommateur Marocain. En effet, en se basant sur les concentrations en ETM mesurées dans chaque espèce de poisson, nous avons estimé les Doses Hebdomadaires d'Exposition (DHE) et le Quotient de danger (THQ). Les DHE obtenues sont inférieures aux DHTP préconisées par l'OMS, et les THQ obtenus sont inférieurs à 1. Toutes les espèces de poissons étudiées ne présentent donc aucun risque pour le consommateur. Cette hypothèse est vraie si on considère que les doses estimées n'incluent pas la contribution d'autres aliments qui peuvent constituer d'autres sources de contamination à laquelle la population est également soumise.

Chez le thon, le taux du mercure est inférieur à la limite réglementaire (1 mg.kg^{-1}). Cependant, les espèces de grande taille contiennent des teneurs en mercure qui peuvent atteindre un THQ supérieur à 1. Il faut, par conséquent, une surveillance fréquente de cette espèce, et d'autre part, limiter sa consommation particulièrement chez les femmes enceintes et allaitantes, ainsi que les jeunes enfants.

Références bibliographiques

1. C.S.H.P.F., *Plomb, cadmium, et mercure dans l'alimentation : évaluation et gestion du risque*. Ministère du Travail et des Affaires Sociales. Direction Générale de la santé. Lavoisier Tec-Doc, Section de l'alimentation et de la nutrition 1996: Paris.
2. F.A.O./W.H.O., *Codex Alimentarius Commission 2005. Procedural Manual*: Rome, Italy.
3. I.P.C.S., *IPCS Risk assessment terminology*. 2004: Geneva, Switzerland.
4. [visité le 20 Avril 2015]. Disponible sur Internet :. 2001; Available from: http://agri-alim.redev.info/Doc/docs/fiche_solagral/Fiche%2001.pdf.
5. E.F.S.A., *EFSA Colloquium 6 : Risk-benefit analysis of foods: methods and approaches*. In: *EFSA Colloquium 6: Risk-benefit analysis of foods: methods and approaches*, 13-14 July 2006. 2006: Tabiano (province of Parma), Italy.
6. W.H.O., *Report of the Joint FAO/WHO Consultation on food consumption and exposure assessment of chemicals. Report of a FAO/WHO Consultation*. 1997: Geneva, Switzerland.
7. W.H.O., *Joint FAO/WHO Food Standards Programme. Codex Committee on general principles. Twenty-third Session. Proposed new definitions of Risk Analysis terms related to Food Safety (Proposal from New Zealand)*. 2006: Paris, France.
8. Kris-Etherton, P.M., W.S. Harris, and L.J. Appel, *Fish consumption, fish oil, omega-3 fatty acids, and cardiovascular disease*. *Circulation*, 2002. **106**: p. 2747-2757.
9. Lichtenstein, A.H., et al., *Diet and lifestyle recommendations revision 2006: a scientific statement from the American Heart Association Nutrition Committee*. *Circulation*, 2006. **114**: p. 82-96.
10. A.F.S.S.A., *Avis relatif à la réévaluation des risques sanitaires du méthylmercure liés à la consommation des produits de la pêche au regard de la nouvelle dose hebdomadaire tolérable provisoire (DHTP)*. 2004, Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments: France.
11. A.F.S.S.A., *Avis de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments relatif à la consommation des poissons prédateurs pélagiques, en particulier l'espadon, à la Réunion vis-à-vis du risque sanitaire lié au méthylmercure*. 2006, Agence française de sécurité sanitaire des aliments: Maisons-Alfort, France
12. A.F.S.S.A., *Avis de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments relatif à l'interprétation des résultats d'analyses en dioxines et PCB des poissons pêchés dans la rivière Doubs dans le cadre de la mise en œuvre du plan national d'action sur les PCB*. 2009: Maisons-Alfort, France.
13. [ANSES], *Agence Nationale de sécurité sanitaire alimentation, environnement, travail. Exposition au plomb : effets sur la santé associés à des plombémies inférieures à 100µg/l. rapport d'expertise collective, Edition Scientifique*. . 2013.
14. F.A.O/W.H.O., *Evaluation of certain food additives and contaminants. 61st report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives and Contaminants*, W.H.O., Editor. 2004: World Health Organization, Geneva.
15. E.F.S.A., *European Food Safety Authority. Scientific opinion on the risk for public health related to the presence of mercury and methylmercury in food*. *EFSA journal*, 2012. **10**: p. 1-241.
16. W.H.O., *Evaluation of certain food additives and contaminants. 55th report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives and Contaminants*. 2001: Geneva, Switzerland.
17. Satarug, S. and M.R. Moore, *Adverse health effects of chronic exposure to low-level cadmium in foodstuffs and cigarette smoke*. *Environ Health Perspect*, 2004. **112**: p. 1099-1103.
18. Omarova, A. and C.J. Philips, *A meta-analysis of literature data relating to the relationships between cadmium intake and toxicity indicators in humans*. *Environ Res*, 2007. **103**: p. 432-440.

19. J.E.C.F.A., *Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Summary and Conclusions. Seventysecond meeting. Rome, 16–25 February 2010. Issued 16th March 2010.* 2010: Rome, Italy: OMS.
20. E.F.S.A., *European Food Safety Authority. Scientific opinion of the panel on contaminants in the food chain. Cadmium in food.* EFSA journal, 2009. **980**: p. 1-139.
21. W.H.O., *Mercury. In : safety evaluation of certain food additives and contaminants. Twenty-second meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives., in 13.* 1978: Geneva : WHO.
22. Budtz-Jorgensen, E., Keiding, N. & GrandJean, P. , *Benchmark modeling of the Faroese methylmercury data*, F. Report, Editor. 1999: US-EPA.
23. Budtz-Jorgensen, E., GrandJean, P., Keiding, N., White, R. F. & Weihe,, *Benchmark dose calculations of methylmercury-associated neurobehavioural deficits.* Toxicol Lett, 2000. **193**(9): p. 112-113.
24. Budtz-Jorgensen, E., Keiding, N. & GrandJean, P. , *Benchmark dose calculation from epidemiological data.* Biometrics, 2001. **57**: p. 698-706.
25. Rice, D.C., R. Schoeny, and K. Mahaffey, *Methods and rationale for derivation of a reference dose for methylmercury by the U.S. EPA.* Risk Anal, 2003. **23**: p. 107-115.
26. [ATSDR]. *Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for mercury. Atlanta, GA: Agency for Toxic Substances and Disease Registry.* 1999.
27. [FAO]. *Food and Agricultural Organization. FAOSTAT food supply : livestock and fish primary equivalent [Internet]. [cité le 8 septembre 2014].* 2011; Available from: <http://faostat.fao.org/site/6107DesktopDefault.aspx?PageID=610>.
28. Domingo, J.L., et al., *Benefits and risks of fish consumption. Part I. A quantitative analysis of the intake of omega-3 fatty acid and chemical contaminants.* Toxicology, 2007. **230**(219-226).
29. Hites, R.A., et al., *Global assessment of organic contaminants in farmed salmon.* Science, 2004. **303**: p. 226-229.
30. Domingo, J.L., et al., *Benefits and risks of fish consumption. Part II. RIBEPEIX, a computer program to optimize the balance between the intake of omega-3 fatty acid and chemical contaminants.* toxicology, 2007. **230**: p. 227-233.
31. CARRINGTON, C.D., B. MONTWILL, and P.M. BOLGER, *An intervention analysis for the reduction of exposure to methylmercury from the consumption of seafood by women of child-bearing age.* Regul Toxicol Pharmacol, 2004. **40**: p. 272-280.
32. CREPET, A., et al., *Management options to reduce exposure to methyl mercury through the consumption of fish and fishery products by the French population.* Regul Toxicol Pharmacol, 2005. **42**: p. 179-189.
33. FOK, T.F., et al., *Fetal methylmercury exposure as measured by cord blood mercury concentrations in a mother-infant cohort in Hong Kong.* Environ. Int., 2007. **33**: p. 84-92.
34. COHEN, J.T., et al., *A quantitative riskbenefit analysis of changes in population fish consumption.* Am. J. Prev. Med., 2005. **29**: p. 325-334.
35. MOZAFFARIAN, D. and E.B. RIMM, *Fish intake, contaminants, and human health: evaluating the risks and the benefits* Jama, 2006. **296**: p. 1885-1899.
36. Jacquet, M., et al., *Évaluation des risques sanitaires liés à la présence de contaminants chimiques dans les aliments: retour d'expérience et proposition d'un outil méthodologique* Environnement, Risques & Santé, 2015. **14**(1): p. 38-55.
37. Storelli, M.M., *Potential human health risks from metals (Hg, Cd, and Pb) and polychlorinated biphenyls (PCBs) via seafood consumption: Estimation of target hazard quotients (THQs) and toxic equivalents (TEQs).* Food and Chemical Toxicology, 2008. **46**: p. 2782–2788.
38. Barone, G., et al., *Assessment of mercury and cadmium via seafood consumption in Italy : estimated dietary intake (EWI) and target hazard quotient (THQ).* Food Additives and Contaminants : Part A., 2015.

39. [USEPA]. *United States Environmental Protection Agency. Risk-Based Concentrations Table [Internet]. [cité le 03 octobre 2014]. Available from :.* 2014; Available from: <http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/index.htm>.
40. Lahmam, A., et al., *Obesity, overweight and body-weight perception in a high Atlas Moroccan population.* *Obesity reviews*, 2008. **9**: p. 93-99.
41. O.N.U.A.A., *Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'Agriculture(2013-2016). Cadre Programmation par pays. Royaume du Maroc.*
42. O.N.P., *La pêche côtière et artisanale au Maroc. Rapport statistiques.* . 2011.
43. O.N.P., *La pêche côtière et artisanale au Maroc. Rapport statistiques.* . 2012.
44. O.N.P., *La pêche côtière et artisanale au Maroc. Rapport statistiques.* . 2013.
45. O.N.P., *La pêche côtière et artisanale au Maroc. Rapport statistiques.* Aout 2014. 2014.
46. Storelli, M.M., et al., *Occurrence of toxic mztals (Hg, Cd and Pb) in fresh and canned tuna : Public health implications.* *Food and Chemical Toxicology*, 2010. **48**: p. 3167-3170.
47. A.N.S.E.S. *Consommation de poissons et exposition au méthylmercure.* [visité le 09 Juin 2015]. . 2013; Available from: <https://www.anses.fr/fr/content/consommation-de-poissons-et-exposition-au-m%C3%A9thylmercure>.
48. E.F.S.A., *Panel on contaminants in the food chain (CONTAM). Scientific opinion on lead in food.* . the EFSA Journal, 2010. **8**(4): p. 174.
49. SCOOP., *(Scientific Cooperation). Task 3.2.11 : Assessment of the dietary exposure to As, Cd, Pb and Hg of the population of the EU Member States*
2004.
50. *Règlement (CE) N° 1881/2006 de la commission du 19 décembre 2006 portant fixation de teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires.* 2006.

CONCLUSION GENERALE ET **PERSPECTIVES**

L'évolution de la technologie menée par l'être humain, a conduit à un appauvrissement des ressources naturelles de la terre, et par conséquent, à la perturbation des cycles biogéochimiques naturels. Le cadmium, le plomb et le mercure, sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, et ils sont devenus une préoccupation internationale, vue leurs toxicités sur l'Homme et l'environnement. C'est la raison pour laquelle, ces trois métaux et leurs effets néfastes sont de plus en plus étudiés de nos jours.

Ce travail de thèse, est à l'origine d'une problématique simple : Retrouve-t-on les trois ETM dans nos produits de la pêche ? Sont-ils néfaste pour notre population ?

Pour répondre à ces questions, nous avons orienté nos recherches sur cinq régions de la zone sur du Royaume en ayant comme objectifs principaux :

- Déterminer les teneurs en ETM dans dix espèces de poissons les plus consommées par les Marocains.
- Estimer les risques liés à la consommation de ces espèces sur la santé du consommateur.

Ce travail a mis en évidence plusieurs résultats intéressants et originaux, et il est à ce jour la première étude de ce genre dans la région sud du Maroc. Ces résultats apportent des connaissances nouvelles qui sont importantes non seulement pour la compréhension de la contamination de la zone sur du Royaume mais aussi plus généralement sur les risques liés à la consommation de certains produits de la pêche.

Au cours de cette thèse, nous avons montré que la teneur moyenne, dans les produits analysés, en cadmium varie de 0 à 0,078 mg.kg⁻¹, la concentration du plomb varie de 0 à 0,147 mg.kg⁻¹ et celle du mercure total varie de 0,007 à 0,267 mg.kg⁻¹. Tous les échantillons analysés contiennent des concentrations moyennes en Cd, Pb et HgT inférieures aux limites fixées par la réglementation. Par conséquent, les espèces étudiées ne présentent aucun risque pour la santé des consommateurs.

Nous avons déterminé, dans une autre partie, les teneurs en cadmium, plomb et mercure total, dans les différents organes de la sardine. Cette étude a permis de conclure que, malgré l'éloignement des sources de pollution, la contamination de la chair musculaire du poisson par les trois ETM reste non négligeable. Ceci peut être expliqué par les caractéristiques de la frange littorale, Agadir-Dakhla, qui connaît un fort renouvellement des eaux du au phénomène d'upwelling.

Les concentrations des ETM mesurées dans la chair de la sardine ne dépassent pas la limite réglementaire de 0,5 mg.kg⁻¹ de poids frais. Or, Le muscle des poissons étant considéré comme

un indicateur de la contamination, il est utilisé comme indice pour le transfert des contaminants aux populations consommatrices. La sardine Marocaine ne présente, par conséquent, aucun danger pour les consommateurs de cette espèce.

Aussi, nous avons déterminé les teneurs en ETM du thon congelé. Les résultats obtenus montrent que les thons de petites et moyennes tailles, ont des teneurs en Cd, Pb et HgT en dessous des seuils fixés par la réglementation (Cd: 0,10 mg.kg⁻¹ pf, Pb: 0,30 mg.kg⁻¹ pf et Hg : 1 mg.kg⁻¹ pf). Par contre, le thon de grande taille, présente une teneur en Hg proche de 1 mg.kg⁻¹ pf. Cette grande différence de la teneur en mercure constitue un point critique pour la santé des consommateurs.

Le thon en conserve, le plus consommé par les Marocains, contient des teneurs en Cd, Pb et HgT inférieures aux limites citées ci-dessus. Notre étude montre donc que le thon congelé et le thon en conserve ne présentent aucun risque, et sont par conséquent, propres à la consommation humaine.

Enfin, l'utilisation de modèles d'estimation des doses hebdomadaires d'exposition (DHE) et du quotient de danger, nous avons étudié dans quelles mesures, et pour quelles quantités, ces produits de la mer, peuvent présenter un risque pour le consommateur Marocain. Les DHE obtenues sont inférieures aux DHTP préconisées par l'OMS, et les THQ obtenus sont inférieurs à 1. Toutes les espèces étudiées ne présentent, par conséquent, aucun risque pour le consommateur. Cette hypothèse est vraie si on considère que les doses estimées n'incluent pas la contribution d'autres aliments qui peuvent constituer d'autres sources de contamination à laquelle la population est également soumise.

L'analyse des échantillons de thon rouge (*T. thynnus*), dont la longueur varie entre 102 et 185 cm, prélevés à partir de différentes conserveries situées au niveau d'Agadir, a révélé des taux de mercure inférieurs à la limite réglementaire (1 mg.kg⁻¹) chez les individus de petite taille (inférieure à 170 cm), alors qu'elle a révélé des teneurs en mercure permettant d'atteindre, chez les individus de grande taille, un THQ supérieur à 1. Il faut, par conséquent, la surveillance fréquente de cette espèce, et la limitation de sa consommation, particulièrement, chez les femmes enceintes et allaitantes, ainsi que chez les jeunes enfants.

Ces travaux ont permis de mettre en lumière la contamination de quelques produits de la pêche par le cadmium, le plomb et le mercure. Il en découle des perspectives futures de recherches intéressantes.

Les prochaines investigations pourraient consister en l'ajout d'autres contaminants de l'environnement, notamment, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles (PCBi), l'arsenic, l'aluminium, l'étain etc.

L'estimation des DHE à tous les contaminants cités ci-dessus pourrait être généralisée à l'ensemble de la population marocaine par la mise en place d'une étude nationale de surveillance des expositions alimentaires aux substances chimiques. Cette étude (Etude de l'alimentation générale) s'appuie sur une méthode standardisée, recommandée par l'Organisation mondiale de la santé (OMS). Elle va permettre de dresser un bilan de l'exposition de la population, des adultes et des enfants, aux contaminants inorganiques et minéraux.

ANNEXES

Annexe 1: Distribution du cadmium dans les branchies de la sardine (mg.kg⁻¹)

	Agadir	Dakhla	Laayoune	Sidi Ifni	Essaouira
	0,0151	0,0479	0,0113	0,0034	0,0180
	0,0148	0,0138	0,0131	0,0042	0,0170
	0,0124	0,0163	0,0571	0,0026	0,0182
	0,0385	0,0093	0,0226	0,0041	0,0185
	0,0202	0,0087	0,0213	0,0015	0,0122
	0,0123	0,0099	0,0203	0,0078	0,0129
	0,0125	0,0074	0,0145	0,0065	0,0246
	0,0165	0,0088	0,0271	0,0037	0,0423
	0,0063	0,0071	0,0189	0,0015	0,0312
	0,0169	0,0095	0,0295	0,0052	0,0528
	0,0171	0,0084	0,0318	0,0057	0,0498
	0,0172	0,0091	0,0175	0,0039	0,0379
	0,0200	0,0099	0,0297	0,0048	0,0529
	0,0179	0,0068	0,0386	0,0034	0,0650
	0,0155	0,0089	0,0205	0,0041	0,0587
	0,0167	0,0083	0,0301	0,0053	0,0729
	0,0139	0,0084	0,0313	0,0048	0,058
	0,0146	0,0095	0,0421	0,0039	0,0636
	0,0129	0,0079	0,0317	0,0035	0,0477
	0,0150	0,0083	0,0335	0,0038	0,0629
Moyenne	0,0163	0,0112	0,0271	0,0042	0,0408
Ecart-type	0,0061	0,0089	0,0110	0,0015	0,0201

Annexe 2: Distribution du cadmium dans le foie de la sardine
(mg.kg⁻¹)

	Agadir	Dakhla	Laayoune	Sidi Ifni	Essaouira
	0,0547	0,0745	0,0515	0,0347	0,0298
	0,0617	0,0896	0,0498	0,0298	0,0297
	0,0823	0,0762	0,0375	0,0400	0,0350
	0,0557	0,0884	0,0455	0,0278	0,0344
	0,0389	0,0669	0,0641	0,0378	0,0426
	0,0471	0,0845	0,0312	0,0298	0,0512
	0,0736	0,0796	0,0336	0,0306	0,0514
	0,0825	0,0774	0,0396	0,0247	0,0642
	0,0663	0,0904	0,0359	0,0378	0,0278
	0,0749	0,8467	0,0552	0,0287	0,0196
	0,0698	0,0948	0,0477	0,0301	0,0175
	0,0746	0,0944	0,0453	0,0286	0,0529
	0,0838	0,0795	0,0442	0,0312	0,0196
	0,0938	0,0973	0,0685	0,0301	0,0117
	0,0975	0,0885	0,0397	0,0296	0,0128
	0,0587	0,0634	0,0534	0,0222	0,0381
	0,0955	0,0975	0,0442	0,0286	0,0195
	0,0907	0,0689	0,0539	0,0305	0,0272
	0,0895	0,0742	0,0376	0,0296	0,0210
	0,0952	0,0683	0,0490	0,0200	0,0154
Moyenne	0,0743	0,0819	0,0464	0,0301	0,0311
Ecart-type	0,0174	0,1714	0,0097	0,0049	0,0150

Annexe 3: Distribution du cadmium dans le muscle de la sardine (mg.kg⁻¹)

	Agadir	Dakhla	Laayoune	Sidi Ifni	Essaouira
	0,0064	0,0047	0,0076	0,0084	0,0048
	0,0078	0,0084	0,0084	0,0053	0,0041
	0,0056	0,0035	0,0098	0,0074	0,0045
	0,0045	0,0090	0,0099	0,0062	0,0035
	0,0038	0,0034	0,0042	0,0035	0,0057
	0,0097	0,0014	0,0086	0,0041	0,0078
	0,0189	0,0035	0,0024	0,0052	0,0084
	0,0016	0,0047	0,0035	0,0056	0,0082
	0,0084	0,0052	0,0061	0,0047	0,0064
	0,0075	0,0062	0,0096	0,0054	0,0053
	0,0052	0,0034	0,0090	0,0049	0,0044
	0,0053	0,0046	0,0092	0,0054	0,0049
	0,0063	0,0056	0,0089	0,0045	0,0044
	0,0063	0,0038	0,0090	0,0054	0,0059
	0,0040	0,0044	0,0080	0,0048	0,0044
	0,0059	0,0054	0,0094	0,0034	0,0049
	0,0042	0,0038	0,0088	0,0051	0,0045
	0,0049	0,0037	0,0086	0,0061	0,0052
	0,0040	0,0045	0,0090	0,0046	0,0052
	0,0053	0,0030	0,0099	0,0056	0,0033
Moyenne	0,0063	0,0046	0,0080	0,0053	0,0053
Ecart-type	0,0035	0,0018	0,0022	0,0012	0,0014

Annexe 4: Distribution du plomb dans le muscle de la sardine
(mg.kg⁻¹)

	Agadir	Dakhla	Laayoune	Sidi Ifni	Essaouira
	0,0295	0,0178	0,0111	0,0000	0,0178
	0,0245	0,0186	0,0093	0,0000	0,0195
	0,0236	0,0136	0,0136	0,0000	0,0169
	0,0224	0,0095	0,0115	0,0000	0,0134
	0,0256	0,0175	0,0098	0,0000	0,0166
	0,0342	0,0143	0,0097	0,0000	0,0160
	0,0351	0,0117	0,0145	0,0000	0,0275
	0,0224	0,0200	0,0160	0,0000	0,0336
	0,0400	0,0147	0,0111	0,0000	0,0267
	0,0175	0,0185	0,0103	0,0000	0,0296
	0,0207	0,0183	0,0096	0,0000	0,0212
	0,0175	0,0107	0,0099	0,0000	0,0208
	0,0176	0,0119	0,0173	0,0000	0,0197
	0,0286	0,0207	0,0098	0,0000	0,0117
	0,0221	0,0211	0,0091	0,0000	0,0163
	0,0197	0,0190	0,0173	0,0000	0,0120
	0,0186	0,0118	0,0117	0,0000	0,0119
	0,0119	0,0195	0,0111	0,0000	0,0196
	0,0127	0,0193	0,0998	0,0000	0,0191
	0,0118	0,0112	0,0997	0,0000	0,0206
Moyenne	0,0228	0,0160	0,0206	0,0000	0,0195
Ecart- type	0,0077	0,0038	0,0272	0,0000	0,0060

Annexe 5 : Distribution du plomb dans le foie de la sardine
(mg.kg⁻¹)

	Agadir	Dakhla	Laayoune	Sidi Ifni	Essaouira
	0,0865	0,0578	0,0378	0,0178	0,0678
	0,0945	0,0568	0,0426	0,0189	0,0496
	0,0947	0,0554	0,0440	0,0114	0,0655
	0,0865	0,0615	0,0425	0,0112	0,0662
	0,0799	0,0498	0,0512	0,0132	0,0635
	0,0956	0,0345	0,0487	0,0161	0,0625
	0,0945	0,0356	0,0356	0,0123	0,0599
	0,0899	0,0362	0,0378	0,0144	0,0589
	0,0945	0,0578	0,0412	0,0122	0,0547
	0,0942	0,0631	0,0540	0,0096	0,0897
	0,0989	0,0553	0,0523	0,0100	0,0998
	0,0798	0,0562	0,0582	0,0090	0,0948
	0,0953	0,0662	0,0556	0,0121	0,1905
	0,0920	0,0741	0,0443	0,0090	0,0896
	0,0892	0,0523	0,0538	0,0133	0,0991
	0,0997	0,0546	0,0459	0,0099	0,0912
	0,0916	0,0496	0,0577	0,0201	0,0997
	0,0900	0,0514	0,0675	0,0099	0,0979
	0,0933	0,0641	0,0663	0,0121	0,0997
	0,0991	0,0449	0,0552	0,0201	0,1055
Moyenne	0,0920	0,0539	0,0496	0,0131	0,0853
Ecart- type	0,0056	0,0103	0,0091	0,0036	0,0310

Annexe 6: Distribution du plomb dans les branchies de la
sardine (mg.kg⁻¹)

	Agadir	Dakhla	Laayoune	Sidi Ifni	Essaouira
	0,0389	0,0478	0,0356	0,0084	0,0368
	0,0489	0,0485	0,0386	0,0047	0,0345
	0,0589	0,0389	0,0278	0,0086	0,0378
	0,0547	0,0426	0,0344	0,0098	0,0314
	0,0436	0,0422	0,0245	0,0095	0,0332
	0,0489	0,0412	0,0289	0,0089	0,0278
	0,0428	0,0441	0,0245	0,0087	0,0204
	0,0477	0,0436	0,0225	0,0085	0,0389
	0,0485	0,0397	0,0265	0,0083	0,0378
	0,0539	0,0429	0,0381	0,0000	0,0413
	0,0644	0,0539	0,0372	0,0000	0,0424
	0,0453	0,0641	0,0224	0,0000	0,0369
	0,0492	0,0452	0,0231	0,0000	0,0430
	0,0443	0,0564	0,0419	0,0000	0,0372
	0,0452	0,0554	0,0321	0,0000	0,0405
	0,0535	0,0522	0,0331	0,0000	0,0410
	0,0442	0,0539	0,0296	0,0000	0,0392
	0,0420	0,0533	0,0239	0,0000	0,0342
	0,0443	0,0546	0,0234	0,0000	0,0336
	0,0683	0,0496	0,0352	0,0000	0,0470
Moyenne	0,0494	0,0485	0,0302	0,0038	0,0367
Ecart- type	0,0076	0,0068	0,0063	0,0044	0,0058

Annexe 7 : Distribution du mercure dans le muscle de la sardine (mg.kg-1)

Agadir	Dakhla	Laayoune	Sidi	Essaouira
--------	--------	----------	------	-----------

			Ifni	
0,0268	0,0599	0,0000	0,0000	0,0358
0,0158	0,0678	0,0000	0,0000	0,0347
0,0289	0,0589	0,0000	0,0000	0,0345
0,0278	0,0479	0,0000	0,0000	0,0325
0,0254	0,0589	0,0000	0,0000	0,0298
0,0233	0,0558	0,0000	0,0000	0,0365
0,0247	0,0559	0,0000	0,0000	0,0354
0,0225	0,0576	0,0000	0,0000	0,0281
0,0278	0,0547	0,0000	0,0000	0,0387
0,0393	0,0476	0,0000	0,0000	0,0365
0,0296	0,0541	0,0000	0,0000	0,0481
0,0227	0,0496	0,0000	0,0000	0,0228
0,0320	0,0443	0,0000	0,0000	0,0232
0,0270	0,0531	0,0000	0,0000	0,0429
0,0321	0,0575	0,0000	0,0000	0,0323
0,0300	0,0631	0,0000	0,0000	0,0296
0,0307	0,0426	0,0000	0,0000	0,0333
0,0375	0,0434	0,0000	0,0000	0,0346
0,0253	0,0457	0,0000	0,0000	0,0232
0,0429	0,0378	0,0000	0,0000	0,0363
Moyenne	0,0286	0,0528	0,0000	0,0334
Ecart-type	0,0062	0,0077	0,0000	0,0063

Annexe 8 : Distribution du mercure dans le foie de la sardine
(mg.kg⁻¹)

Agadir	Dakhla	Laayoune	Sidi Ifni	Essaouira
--------	--------	----------	--------------	-----------

	0,0946	0,0647	0,0037	0,0016	0,0678
	0,0952	0,0825	0,0036	0,0025	0,0756
	0,0873	0,0814	0,0046	0,0027	0,0578
	0,0936	0,0689	0,0054	0,0027	0,0689
	0,0855	0,0625	0,0063	0,0034	0,0599
	0,0773	0,0436	0,0065	0,0037	0,0558
	0,0958	0,0714	0,0029	0,0042	0,0648
	0,0954	0,0522	0,0051	0,0042	0,0725
	0,0860	0,0389	0,0063	0,0020	0,0599
	0,0979	0,0946	0,0056	0,0000	0,0677
	0,0997	0,0998	0,0045	0,0000	0,0779
	0,1523	0,0898	0,0053	0,0000	0,0675
	0,1845	0,0934	0,0052	0,0000	0,0634
	0,1175	0,0995	0,0047	0,0000	0,0776
	0,0995	0,0955	0,0034	0,0000	0,0675
	0,1981	0,0787	0,0037	0,0000	0,0598
	0,1107	0,0909	0,0055	0,0000	0,0775
	0,0989	0,0993	0,0034	0,0000	0,0665
	0,0996	0,0898	0,0067	0,0000	0,0871
	0,0835	0,0886	0,0078	0,0000	0,0697
Moyenne	0,1076	0,0793	0,0050	0,0014	0,0682
Ecart-type	0,0326	0,0188	0,0013	0,0016	0,0080

Annexe 9 : Distribution du mercure dans les branchies de la sardine (mg.kg-1)

Agadir	Dakhla	Laayoune	Sidi Ifni	Essaouira
0,0528	0,0487	0,0018	0,0010	0,0403

	0,0635	0,0690	0,0012	0,0016	0,0502
	0,0439	0,0456	0,0012	0,0025	0,0402
	0,0648	0,0445	0,0014	0,0068	0,0560
	0,0739	0,0514	0,0042	0,0046	0,0420
	0,0637	0,0263	0,0017	0,0027	0,0420
	0,0749	0,0255	0,0022	0,0025	0,0511
	0,0837	0,0244	0,0024	0,0022	0,0460
	0,0653	0,0377	0,0021	0,0013	0,0440
	0,0649	0,0427	0,0033	0,0000	0,0486
	0,0747	0,0634	0,0033	0,0000	0,0523
	0,0773	0,0429	0,0034	0,0000	0,0519
	0,0673	0,0442	0,0022	0,0000	0,0423
	0,0598	0,0353	0,0024	0,0000	0,0585
	0,0663	0,0342	0,0019	0,0000	0,0523
	0,0577	0,0429	0,0021	0,0000	0,0522
	0,0744	0,0453	0,0012	0,0000	0,0635
	0,0631	0,0372	0,0027	0,0000	0,0552
	0,0675	0,0277	0,0022	0,0000	0,0456
	0,0645	0,0421	0,0022	0,0000	0,0442
Moyenne	0,0662	0,0416	0,0023	0,0013	0,0489
Ecart-type	0,0090	0,0115	0,0008	0,0018	0,0065

Annexe 10 : Bilan des essais inter laboratoires 2009-2010



Bilan EILA 2009 - 2010 organisés par le LNR

Laboratoire de sécurité des aliments
Unité Contaminants Inorganiques et Minéraux de l'Environnement
LNR Métaux lourds

Réunion LNR – LDA - DGAI - 23 juin 2011

• Pb, Cd et Hg dans les produits de la pêche

Envoi des échantillons (pétoncle) en juin 2010

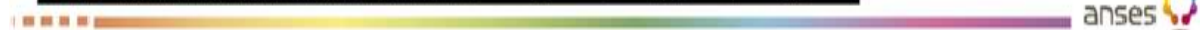
Diffusion du rapport en septembre 2009

18 laboratoires participants

Teneur naturelle pour Hg artificielle pour Pb et Cd		Hg	Pb	Cd
Nombre de laboratoires (données corrigées)		17	14	15
M	Moyenne générale (mg.kg ⁻¹)	0,448	0,250	0,184
s _r	Ecart-type de répétabilité (mg.kg ⁻¹)	0,014	0,005	0,006
CV _r	Coefficient de variation de répétabilité (%)	3,1	2,0	3,6
S _R	Ecart-type de reproductibilité (mg.kg ⁻¹)	0,028	0,026	0,010
CV _R	Coefficient de variation de reproductibilité (%)	6,2	10,3	5,3

LNR

(mg.kg ⁻¹)	Moyenne	Ecart-type
Pb	0,269	0,013
Cd	0,176	0,008
Hg	0,456	0,021



Annexe 11 : Distribution du Cd, Pb et Hg (mg/kg pf) dans le thon congelé.

		Cadmium mg/kg pf			plomb mg/kg pf			mercure mg/kg pf		
Longueur	Lots	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 1	Essai 2	Essai 3

(cm)										
102	1	0,002	0,005	0,003	0,002	ND	ND	0,162	0,225	0,256
110	2	0,005	0,006	0,008	0,014	0,010	0,010	0,274	0,345	0,296
185	3	0,026	0,030	0,050	0,025	0,030	0,026	1,060	0,974	0,945
112	4	0,012	0,020	0,020	0,011	0,020	0,015	0,356	0,415	0,368
126	5	0,006	0,010	0,008	0,005	0,010	0,020	0,514	0,489	0,562
117	6	0,008	0,009	0,007	0,006	0,008	0,000	0,365	0,295	0,301
173	7	0,015	0,020	0,020	0,040	0,020	0,010	0,856	0,744	0,684
154	8	0,056	0,060	0,080	0,060	0,080	0,050	0,647	0,548	0,557
179	9	0,060	0,080	0,100	0,080	0,070	0,060	0,744	0,642	0,658
108	10	0,044	0,060	0,080	0,120	0,090	0,080	0,256	0,356	0,257
Moyenne		0,023	0,030	0,038	0,036	0,034	0,027	0,523	0,503	0,488

ND : Non Décelé

Annexe 12: Distribution du Cd, Pb et Hg dans le thon en conserve (mg/kg pf)

	Cadmium mg/kg pf			plomb mg/kg pf			mercure mg/kg pf		
	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 1	Essai 2	Essai 3
Ech 1	0,004	0,003	0,004	0,020	0,030	0,030	0,110	0,125	0,160
Ech 2	0,005	0,005	0,005	0,010	0,010	0,010	0,240	0,250	0,270
Ech 3	0,005	0,004	0,005	0,004	0,005	0,006	0,560	0,530	0,490
Ech 4	0,083	0,070	0,064	0,030	0,030	0,035	0,360	0,350	0,360
Ech 5	0,040	0,060	0,080	0,015	0,030	0,030	0,370	0,390	0,370
Ech 6	0,008	0,009	0,007	0,008	0,005	0,007	0,225	0,200	0,240
Ech 7	0,005	0,007	0,005	0,005	0,005	0,006	0,044	0,032	0,035
Ech 8	0,060	0,060	0,008	0,086	0,080	0,070	0,047	0,056	0,041
Ech 9	0,040	0,020	0,010	0,008	0,007	0,006	0,078	0,080	0,097
Ech 10	0,064	0,066	0,078	0,005	0,005	0,005	0,045	0,053	0,055

Annexe 13 : Estimation des DHE ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.c.) et THQ pour le thon congelé.

Longueur en cm	Essai 1 (mg/kg)	Essai 2(mg/kg)	Essai 3(mg/kg)	THQ Essai 1	THQ Essai 2	THQ Essai 3	DHE Hg Essai 1	DHE Hg Essai 2	DHE Hg Essai 3
----------------	-----------------	----------------	----------------	-------------	-------------	-------------	----------------	----------------	----------------

102	0,162	0,225	0,256	0,19	0,27	0,31	0,00008	0,00011	0,00013
110	0,274	0,345	0,296	0,33	0,41	0,36	0,00014	0,00017	0,00015
185	1,060	0,974	0,945	1,27	1,17	1,13	0,00053	0,00049	0,00047
112	0,356	0,415	0,368	0,43	0,5	0,44	0,00018	0,00021	0,00018
126	0,514	0,489	0,562	0,62	0,59	0,67	0,00026	0,00024	0,00028
117	0,365	0,295	0,301	0,44	0,35	0,36	0,00018	0,00015	0,00015
173	0,856	0,744	0,684	1,03	0,89	0,82	0,00043	0,00037	0,00034
154	0,647	0,548	0,557	0,78	0,66	0,67	0,00032	0,00027	0,00028
179	0,744	0,642	0,658	0,89	0,77	0,79	0,00037	0,00032	0,00033
108	0,256	0,356	0,257	0,31	0,43	0,31	0,00013	0,00018	0,00013

Annexe 14 : Estimation des DHE ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.c.) et THQ pour le thon en conserve.

Mercure	Essai 1 (mg/kg)	Essai 2(mg/kg)	Essai 3(mg/kg)	THQ Essai 1	THQ Essai 2	THQ Essai 3	DHE Hg Essai 1	DHE Hg Essai 2	DHE Hg Essai 3
Ech 1	0,110	0,125	0,160	0,132	0,150	0,192	0,00006	0,00006	0,00008
Ech 2	0,240	0,250	0,270	0,288	0,300	0,324	0,00012	0,00013	0,00014
Ech 3	0,560	0,530	0,490	0,672	0,636	0,588	0,00028	0,00027	0,00025
Ech 4	0,360	0,350	0,360	0,432	0,420	0,432	0,00018	0,00018	0,00018
Ech 5	0,370	0,390	0,370	0,444	0,468	0,444	0,00019	0,00020	0,00019
Ech 6	0,225	0,200	0,240	0,270	0,240	0,288	0,00011	0,00010	0,00012
Ech 7	0,044	0,032	0,035	0,053	0,038	0,042	0,00002	0,00002	0,00002
Ech 8	0,047	0,056	0,041	0,056	0,067	0,049	0,00002	0,00003	0,00002
Ech 9	0,078	0,080	0,097	0,094	0,096	0,116	0,00004	0,00004	0,00005
Ech 10	0,045	0,053	0,055	0,054	0,064	0,066	0,00002	0,00003	0,00003

Annexe 15 : Estimation des DHE ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.c.) et CMT (g/semaine) pour le thon congelé

Longueur en cm	DHE Essai 1	DHE Essai 2	DHE Essai 3	CMT MeHg (Essai1)	CMT MeHg (Essai2)	CMT MeHg (Essai3)
102	0,00008	0,00011	0,00013	481	347	305

110	0,00014	0,00017	0,00015	285	226	263
185	0,00053	0,00049	0,00047	74	80	83
112	0,00018	0,00021	0,00018	219	188	212
126	0,00026	0,00024	0,00028	152	159	139
117	0,00018	0,00015	0,00015	214	264	259
173	0,00043	0,00037	0,00034	91	105	114
154	0,00032	0,00027	0,00028	121	142	140
179	0,00037	0,00032	0,00033	105	121	119
108	0,00013	0,00018	0,00013	305	219	303

Annexe 16 : Estimation des DHE ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.c.) et CMT (g/semaine) pour le thon en conserve

	DHE Essai 1	DHE Essai 2	DHE Essai 3	CMT MeHg (Essai1)	CMT MeHg (Essai2)	CMT MeHg (Essai3)
Ech. 1	0,00006	0,00006	0,00008	709	624	487
Ech. 2	0,00012	0,00013	0,00014	325	312	289
Ech. 3	0,00028	0,00027	0,00025	139	147	159
Ech. 4	0,00018	0,00018	0,00018	217	223	217
Ech. 5	0,00019	0,0002	0,00019	211	200	211
Ech. 6	0,00011	0,0001	0,00012	347	390	325
Ech. 7	0,00002	0,00002	0,00002	1773	2437	2229
Ech. 8	0,00002	0,00003	0,00002	1660	1393	1902
Ech. 9	0,00004	0,00004	0,00005	1000	975	804
Ech. 10	0,00002	0,00003	0,00003	1733	1472	1418

Annexe 17 : Concentrations moyennes (mg/kg poids frais) du cadmium, mercure et plomb dans les branchies, le foie et le muscle de la sardine d'Agadir, Essaouira, Sidi Ifni, Laayoune et Dakhla.

Métal	Régions	Concentration des ETM en mg/kg poids frais (*)		
		Muscle	Branchies	Foie

Cadmium	Agadir	0,006±0,003 ^{ab}	0,016±0,006 ^b	0,074±0,017 ^c
		(0,002-0,019)	(0,006-0,039)	(0,039-0,097)
	Dakhla	0,005±0,002 ^a	0,011±0,009 ^{ab}	0,082±0,171 ^c
		(0,001-0,009)	(0,007-0,048)	(0,067-0,097)
	Laayoune	0,008±0,002 ^b	0,027±0,011 ^c	0,046±0,010 ^b
		(0,002-0,010)	(0,011-0,057)	(0,031-0,068)
	Sidi Ifni	0,005±0,001 ^a	0,004±0,002 ^a	0,030±0,005 ^a
		(0,003-0,008)	(0,002-0,008)	(0,020-0,040)
	Essaouira	0,005±0,001 ^a	0,041±0,020 ^d	0,031±0,015 ^a
		(0,003-0,008)	(0,012-0,073)	(0,012-0,064)
Mercure	Agadir	0,029±0,006 ^b	0,066±0,009 ^d	0,108±0,033 ^c
		(0,016-0,043)	(0,044-0,084)	(0,077-0,198)
	Dakhla	0,053±0,008 ^d	0,042±0,012 ^b	0,079±0,019 ^b
		(0,038-0,068)	(0,024-0,069)	(0,039-0,100)
	Laayoune	ND ^a	0,002±0,001 ^a	0,005±0,001 ^a
		-	(0,001-0,004)	(0,003-0,008)
	Sidi Ifni	ND ^a	0,001±0,002 ^a	0,001±0,002 ^a
		-	(ND-0,007)	(ND-0,004)
	Essaouira	0,033±0,006 ^c	0,049±0,006 ^c	0,068±0,008 ^b
		(0,023-0,048)	(0,04-0,063)	(0,056-0,087)
Plomb	Agadir	0,023±0,008 ^b	0,049±0,008 ^e	0,092±0,006 ^c
		(0,012-0,040)	(0,039-0,068)	(0,080-0,100)
	Dakhla	0,016±0,004 ^b	0,049±0,007 ^e	0,054±0,010 ^b
		(0,010-0,021)	(0,039-0,064)	(0,035-0,074)
	Laayoune	0,021±0,027 ^b	0,030±0,006 ^b	0,050±0,009 ^b
		(0,009-0,100)	(0,022-0,042)	(0,036-0,067)
	Sidi Ifni	ND ^a	0,004±0,004 ^a	0,013±0,004 ^a
		-	(ND-0,010)	(0,009-0,020)
	Essaouira	0,020±0,006 ^b	0,037±0,006 ^c	0,085±0,031 ^c
		(0,012-0,034)	(0,020-0,047)	(0,050-0,191)

ND : non décelé

(*) Valeur moyenne et ± écart type n=20.

Les valeurs entre parenthèse indiquent le minimum et le maximum.

Les lettres communes partagées pour chaque organe et pour chaque métal ne présentent pas de différence significative.

Liste des communications

Congrès : communications orales :

« Protocole de validation interne de la spectrophotométrie d'absorption atomique formation de vapeurs froides en vue du dosage du mercure total dans les produits de la pêche ». 2^{ème} Rencontre Internationale sur la Chimimétrie. 08-09 Octobre 2012. Marrakech. Maroc.

Congrès : communications par affiche

Chahid A., Hilali M., Benlhachemi A., Kadmiri I.M., Bouzid. "Trace element accumulation in muscle, liver and gill of the Moroccan sardine (*Sardina pilchardus* Walbaum, 1792). 4ème Edition du congrès international Eaux, Déchets et Environnement (EDE4). 18-20 décembre 2013. Agadir. Maroc.

A. Chaouay, L. Bazzi, M. Hilali, A. Ait Alla, R. Oukhrib, **A. Chahid**, K. El Mouaden. "Suivi de la contamination bactériologique du milieu marin de la baie d'Agadir : cas des bactéries sulfito-réductrices ». 4ème Edition du congrès international Eaux, Déchets et Environnement (EDE4). 18-20 December 2013. Agadir. Maroc.

Chahid A., Hilali M., Benlhachemi A., Bouzid T. "Contents of cadmium, mercury and lead in fish from the Atlantic sea (Morocco): Health risks" Chahid et al., 3rd International Summit on Toxicology and Applied Pharmacology, 20 au 22 October 2014. Chicago, USA.

Liste des articles

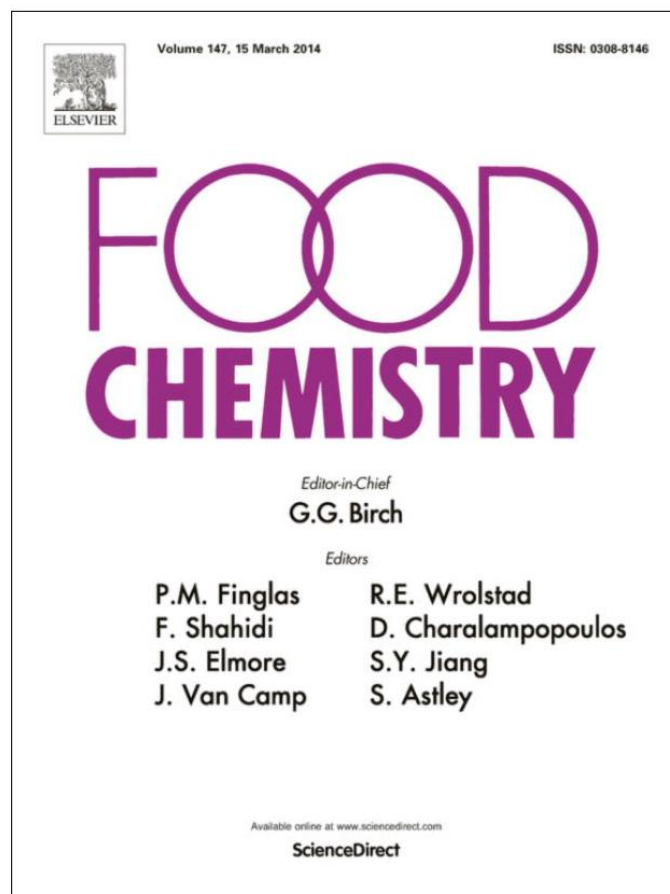
Chahid A., Hilali M., Benlhachemi A., Bouzid T. 2014. "Contents of cadmium, mercury and lead in fish from the Atlantic sea (Morocco) determined by atomic absorption spectrometry". Food chemistry, 147: 357-360.

Chahid A., Hilali M., Benlhachemi A., Kadmiri I.M., Bouzid T. 2014. Concentrations of heavy metals in muscle, liver and gill of *Sardina pilchardus* (Walbaum, 1792): Risk assessment for the consumers. Journal of Environmental and Occupational Science, 3(1):47-52.

Chahid A., Hilali M., Benlhachemi A., Bouzid T. "Heavy metals content of canned tuna fish: estimated weekly intake". Moroccan Journal of Chemistry 3 (1), 152-156.

PUBLICATIONS

Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/authorsrights>



Contents lists available at ScienceDirect

Food Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/foodchem

Analytical Methods

Contents of cadmium, mercury and lead in fish from the Atlantic sea (Morocco) determined by atomic absorption spectrometry

Adil Chahid^{a,*}, Mustapha Hilali^b, Abdeljalil Benlhachimi^b, Taoufiq Bouzid^a^a Laboratoire Régional d'Analyses et de Recherche Agadir/Office National de Sécurité Sanitaire des Aliments (LRARA/ONSSA), BP 474 Agadir, Morocco^b Laboratoire Matériaux et Environnement, Faculté des Sciences, Université Ibn Zohr, Agadir, Morocco

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 July 2012

Received in revised form 24 September 2013

Accepted 1 October 2013

Available online 12 October 2013

Keywords:

Heavy metals

Fish

Fishing ports

Morocco

ABSTRACT

As a part of a specific monitoring program, lead (Pb) cadmium (Cd) and mercury (Hg) concentrations in important species of fish from various fishing ports of the southern Kingdom of Morocco (*Sardina pilchardus*, *Scomber scombrus*, *Plectorhinchus mediterraneus*, *Trachurus trachurus*, *Octopus vulgaris*, *Boops boops*, *Sarda sarda*, *Trisopterus capellanus*, and *Conger conger*) were investigated by the Moroccan Reference Laboratory (NRL) for trace elements in foodstuffs of animal origin. The samples were analysed for lead and cadmium by a graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS); and for mercury by cold vapour atomic absorption spectrometry (CVAAS). The results were expressed as µg/g of wet weight (w/w). The levels of Cd, Pb and Hg in muscles of fish were 0.009–0.036, 0.013–0.114 and 0.049–0.194 µg/g, respectively. The present study showed that different metals were present in the sample at different levels but within the maximum residual levels prescribed by the EU for the fish and shellfish from these areas, in general, should cause no health problems for consumers.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Fish is widely consumed in many parts of the world by humans because it constitutes an important source of proteins, minerals, vitamins and unsaturated essential fatty acids, especially omega-3 (Storelli, 2008). Scientific data indicate that fish are, potentially, major sources of human exposure to various environmental pollutants such as heavy metals and metalloids. These compounds are naturally present in the environment and reach aquatic environments via various geochemical process. Anthropogenic sources such as industrial waters, agricultural and urban sewage. Geochemical structure and mining of metals create a potential source of heavy metals pollution in the aquatic environment and its contamination has been identified as a concern in coastal environment (Mendil, Ünäl, Tüzen, & Soylak, 2010). The presence of some heavy metals in aquatic environment and their accumulation in fish and in the other organisms has been investigated (Barbosa, Gutierrez-Galindo, & Flores-Munoz, 2000; Bassi & Sharma, 1993; Bei, Catsiki, & Papathanassiou, 1992; Freedman, 1989; Wolfe, 1974). Heavy metals are present in the aquatic environment where they bio accumulate along the food chain. Accumulation occurs in the tissues of aquatic animals and may become toxic for fish and also for people when it reaches a substantially high level.

It has been established that Cadmium occurs in the aquatic organisms and marine environment only in trace concentrations. Nevertheless, it negatively affects several organs: kidney, lung, bones, placenta, brain and the central nervous system (Gastro-González & Mendez-Armenta, 2008). The source of Cd in humans is through food consumption. Severe toxic symptoms resulting from Cd ingestion are reported between 10 and 326 mg (Sivapermal, Sankar, & Nair Viswanathan, 2007). Fatal ingestions of Cd, producing shock and acute renal failure, occur from ingestions exceeding 350 mg (NAS-NRC, 1982), and can cause very adverse effects because this metal blocks sulfhydryl groups in enzymes and competes for binding sites that are essential for normal enzyme functioning (Allen, 1994).

Lead causes renal failure and liver damage in humans (Emmerson, 1973; Luckey & Venugopal, 1977).

Mercury is one of the most toxic heavy metals in the environment (Gastro-González & Mendez-Armenta, 2008). Exposure to high levels of metallic inorganic or organic mercury can permanently damage the brain, kidneys and developing foetus (ATSDR, 2003).

An early example of an environmental problem due to heavy metal occurred, starting in 1952, in the vicinity of the Japanese fishing harbour of Minamata (Kurland et al., 1960). A hitherto unknown disease (Minamata disease) arose and grew rapidly into a real epidemic and was shown to be due to organomercury compounds (Vandecasteele & Block, 1991). Especially, since well-known instances where fishermen from Minamata Bay and villagers from Jintsu River died or became paralysed from mercury

* Corresponding author. Tel.: +212 528834664; fax: +212 528331328.
E-mail address: chahidadilster@gmail.com (A. Chahid).

Author's personal copy

358

A. Chahid et al./Food Chemistry 147 (2014) 357–360

and cadmium poisoning, respectively. For this reason, determination of chemical quality of aquatic organisms, particularly the content of heavy metals is extremely important for human health (Cid, Boia, Pombo, & Rebelo, 2001; Ravera, 1979).

The consequence effect of heavy metal pollution can be hazardous to man and it often becomes mandatory to check chemical contaminants in foods from the aquatic environment to understand their hazard levels.

Thus, the National Office of Food Safety (ONSSA) of the Moroccan Ministry for Agriculture and Fisheries decided to organise a specific monitoring program to analyse the levels of toxic trace elements in sea food products consumed in Morocco.

This study aimed to provide Moroccan authorities with up-to-date contamination data in south of Morocco and to determine whether Pb, Cd and Hg concentrations in these widely consumed species exceed the limits established by the commission regulations.

2. Materials and methods

2.1. Sampling

Nine different fish samples (*Sardina pilchardus*, *Scomber scombrus*, *Plectorhynchus mediterraneus*, *Trachurus trachurus*, *Octopus vulgaris*, *Boops boops*, *Sarda sarda*, *Trisopterus capelanus*, and *Conger conger*) were collected from various fishing ports of the southern Kingdom of Morocco. Specimens were collected during the sampling period from January to December 2011. All samples were put in plastic bags and transported to the laboratory on the same day and stored in -18°C until analysis. The internal organs, heads and tails of fish were removed because in general these organs are not consumed in Morocco and the edible portions (muscle) were washed with distilled water. After being cut into small pieces with a clean stainless steel knife. The small pieces were cleaned several times with demineralized water.

2.2. Reagents

De-ionised water ($18\text{ M}\Omega\text{ cm}$) from EASY Pure II-Bernstead system (USA) was used to prepare all aqueous solutions. All mineral acids and oxidants (HNO_3 , H_2O_2 , H_2SO_4 and HCl) used should be of the highest quality (Suprapure, Merck, Scharlau). 2.5% Ammonium dihydrogen phosphate solution ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) was utilised as a matrix modifier. Standard stock solutions of mercury, cadmium and lead were prepared from concentrated stock solutions of 1000 mg/l (Fluka) and were diluted to the corresponding metal solution. The working solution was freshly prepared by diluting an appropriate aliquot of the stock solutions using 10% HNO_3 for diluting lead and cadmium solutions and 1 M HNO_3 for diluting mercury solution.

2.3. Apparatus

All the plastic and glassware were cleaned by soaking (with contact) overnight in a 10% (w/v) nitric acid solution and rinsed with deionized water.

Total mercury concentration was analysed by an Automated Mercury Analyzer AULA-254 (Gold-trap KARLSIEDL, GERMANY), Reducing agent solution of Stannous chloride 10 g in 100 ml of 6 M HCl was used. Flow rate of high purity argon gas and reading time were 60 ml/min and 15 s, respectively. Analytical measurements were established on peak height.

A Shimadzu AA-6300 model atomic absorption spectrometer with deuterium background corrector was used for determination of lead and cadmium concentration by a graphite furnace atomic absorption spectrophotometer using argon as inert gas. Pyrolytic graphite tubes were used and signals were measured at a peak height. Samples were injected to the furnace using an automatic auto sampler.

2.4. Chemical analysis

Tissues were homogenised and, 0.5 g of dry weight sample was digested with 5 ml of HNO_3 , for lead and cadmium determination, in Teflon vessels in microwave oven (ANTON PAAR 3000 closed vessel microwave digestion system, Graz, Austria). Using the following microwave digestion program; pressure: 200 psi, ramp time: 25 min, temperature: 185°C , maximum power: 300 W, hold time: 20 min. Then, hydrogen peroxide (2 ml, 30%) was added to each digest to breakdown organic matter that may be undigested during the acid digestion and again the same heating program was applied. And for mercury, 4 ml of conc. HNO_3 , 2 ml of conc. H_2SO_4 and 1 ml of conc. HCl were slowly added. The tube was then placed on top of a steam bath unit for 1 h to complete dissolution. After cooling, residue was transferred to 50 ml volumetric flasks and diluted to level with deionised water. Before analysis, the samples were filtered through a $0.45\text{ }\mu\text{m}$ membrane filter. Sample blanks were prepared in the laboratory in a similar manner as the field samples. All metal concentrations were determined on wet weight basis as mg kg^{-1} . The samples were analysed in triplicate.

2.5. Accuracy of analytical method

Recovery studies were performed for detection of metal losses or sample contamination during preparation and to reveal any interference during measurement. Lead, cadmium and mercury recoveries were determined by spiking increasing amounts of the metals to the homogenised of different fish species. All runs were carried out in triplicate. The results are summarized in Table 1.

Table 1
Recovery of Pb, Cd and Hg added to fish samples (mean $\pm$ standard error).

Metal	Concentration added ($\mu\text{g/g}$)	Concentration found ($\mu\text{g/g}$)	Recovery concentration ($\mu\text{g/g}$)	Percentage of recovery (%)
Pb	0.000	0.207	–	–
	0.200	0.410	0.203 ± 0.019	101
	0.300	0.514	0.307 ± 0.028	102
	0.500	0.711	0.504 ± 0.0028	100
Cd	0.000	0.077	–	–
	0.080	0.152	0.075 ± 0.002	94
	0.110	0.181	0.104 ± 0.003	95
	0.200	0.281	0.204 ± 0.014	102
Hg	0.000	0.107	–	–
	0.160	0.262	0.155 ± 0.016	97
	0.50	0.624	0.517 ± 0.014	102
	0.700	0.822	0.715 ± 0.012	102

Table 2
Mean concentration ($\mu\text{g/g}$) of Cd, Pb and Hg in fish samples and their standard errors.

	Cd	Pb	Hg
<i>Sardina pilchardus</i>	0.024 $\pm$ 0.022	0.076 $\pm$ 0.125	0.084 $\pm$ 0.080
<i>Scomber scombrus</i>	0.036 $\pm$ 0.050	0.049 $\pm$ 0.048	0.116 $\pm$ 0.070
<i>Plectorhynchus mediterraneus</i>	0.009 $\pm$ 0.012	0.018 $\pm$ 0.020	0.059 $\pm$ 0.020
<i>Trachurus trachurus</i>	0.024 $\pm$ 0.023	0.049 $\pm$ 0.037	0.034 $\pm$ 0.030
<i>Octopus vulgaris</i>	0.020 $\pm$ 0.017	0.045 $\pm$ 0.020	0.049 $\pm$ 0.020
<i>Boops boops</i>	0.011 $\pm$ 0.004	0.074 $\pm$ 0.049	0.194 $\pm$ 0.008
<i>Sarda sarda</i>	0.022 $\pm$ 0.002	0.114 $\pm$ 0.057	0.064 $\pm$ 0.180
<i>Trisopterus capellanus</i>	0.005 $\pm$ 0.140	0.013 $\pm$ 0.040	0.097 $\pm$ 0.020
<i>Conger conger</i>	0.014 $\pm$ 0.012	0.049 $\pm$ 0.038	0.049 $\pm$ 0.002
Mean	0.018	0.054	0.083
Standard deviation	0.010	0.031	0.049
Median	0.020	0.049	0.064
Minimal	0.005	0.013	0.034
Maximal	0.036	0.114	0.194

3. Results and discussion

The average concentrations of cadmium, lead and mercury in each fish species are summarized in Table 2. The range in mg/kg (w/w) obtained for heavy metals in samples analysed are as follows: cadmium (0.005–0.036), lead (0.013–0.11) and mercury (0.05–0.194).

Cadmium was found at an average level of 0.018 mg/kg w/w in fish samples. Mackerel had the highest level of Cd (0.036 mg/kg w/w) followed in decreasing order by pilchard (0.024 mg/kg), horse mackerel (0.024 mg/kg), bonito (0.022 mg/kg), octopus (0.020 mg/kg) and conger (0.014 mg/kg). However, no species exceeded the maximum levels set by Commission regulation (EC) N° 629/2008 (0.1 mg/kg for muscle meat of fish). The lowest Cd level was found in capelin (0.005 mg/kg). These results were similar (Storelli, 2008), lower (Mendil et al., 2010; Turkmen, Turkmen, Tepe, Tare, & Ates, 2009) or higher (Falcó, Llobet, Bocio, & Domingo, 2006; Romeo, Siau, Sidoumou, & Barelli, 1999; Vieira, Morais, Ramos, Delerue-Matos, & Oliveira, 2011) than mean values previously found in fish (Table 3).

The average content of lead in fish was 0.054 mg/kg w/w, with a maximum level of 0.114 mg/kg in bonito followed in decreasing order by pilchard (0.076 mg/kg), bug (0.074 mg/kg), mackerel, horse mackerel, and conger (0.049 mg/kg). However, no species exceeded the maximum levels set by the Commission regulation (EC) N° 629/2008 (0.3 mg/kg for muscle meat of fish). The lowest Pb levels were found in bream grey (0.018 mg/kg) and capelin (0.013 mg/kg). The mean concentration obtained for bug (0.074 mg/kg w/w) and horse mackerel (0.049 mg/kg w/w), in this study, are lower than the overall mean lead concentration reported

for bug 3.71 mg/kg w/w from Mediterranean sea (Turkmen, Turkmen, Tepe, Ates, & Gokkus, 2008) and for horse mackerel 0.64 mg/kg w/w from Black sea (Mendil et al., 2010). Comparing with other studies (Table 3), pilchard, horse mackerel, octopus and conger have very similar lead levels to those observed in the Mediterranean sea (0.03–0.09 mg/kg w/w for pilchard; not detectable–0.06 mg/kg w/w for horse mackerel; 0.03–0.13 mg/kg w/w for conger and 0.07–0.11 mg/kg w/w for octopus; Storelli, 2008). However, values are higher than those detected in the Atlantic sea (0.024 mg/kg w/w) for sardine, (0.009 mg/kg w/w) for mackerel and (0.003 mg/kg w/w) for octopus (Guérin et al., 2010), (0.003–0.06 mg/kg w/w) for pilchard and (0.003–0.02 mg/kg w/w for horse mackerel (Vieira et al., 2011).

Mercury was found at the average level of 0.083 mg/kg in fish. Bug and mackerel had the highest levels of Hg (0.194 and 0.116 mg/kg, respectively) followed in decreasing order by capelin (0.097 mg/kg), pilchard (0.084 mg/kg), bonito (0.064 mg/kg), and bream grey (0.059 mg/kg). However, no species exceeded the maximum levels set by the Commission regulation (EC) N° 629/2008 (0.5 mg/kg for muscle meat of fish). The lowest Hg levels were found in horse mackerel (0.034 mg/kg), octopus and conger (0.049 mg/kg). The mean concentration obtained for horse mackerel in this study were also found to be lower than the overall mean mercury concentration (2.41–0.16 mg/kg w/w) reported for horse mackerel from Adriatic Sea (Storelli, 2008). Similarly, the average value in this study for conger and octopus was also lower than the averages posted for conger (1.25–0.13 mg/kg w/w) and spider octopus (2.15–0.13 mg/kg w/w) (Storelli, 2008). However, a comparable average has been reported for mercury in sardine (0.084 mg/kg w/w) and mackerel (0.11 mg/kg w/w) in a study conducted of Mediterranean sea 0.09–0.07 mg/kg (Falcó et al., 2006) and Adriatic sea 0.12–0.07 mg/kg (Storelli, 2008) for sardine and for mackerel 0.15–0.06 mg/kg w/w (Falcó et al., 2006) (Table 3).

4. Conclusion

Concentration of heavy metals in nine species from different fishing ports of the south of Morocco was evaluated using an atomic absorption spectrometer. Total mercury concentration was analysed by an Automated Mercury Analyzer, when lead and cadmium were determined by Atomic Absorption Spectrometer. Results show that Cadmium, lead and mercury occurs in the Moroccan aquatic organisms only in trace concentrations and do not exceed the legal limit of 0.1 mg/kg, 0.3 mg/kg and 0.5 mg/kg w/w, respectively.

The result of this study provides new information on the distribution of heavy metals (Pb, Cd and Hg) in fish from various fishing

Table 3
Comparison of some heavy metals present average values in fish.

Fish species	Region	Range mg/kg wet weight (mg/kg or $\mu\text{g/g}$) ppm			References
		Hg	Cd	Pb	
Sardine	Adriatic sea	0.07–0.12	0.02–0.04	0.03–0.09	Storelli (2008)
Sardine	Mediterranean sea	0.07–0.09	0.002–0.01	0.01–0.08	Falcó et al. (2006)
Sardine	Atlantic sea	0.0116–0.028	0.0017–0.0151	0.0029–0.0569	Vieira et al. (2011)
Sardine	Atlantic sea			0.024	Guérin et al. (2010)
Maquerel	Mediterranean sea	0.06–0.15	0.003–0.01	0.01–0.02	Falcó et al. (2006)
Maquerel	Atlantic sea			0.009	Guérin et al. (2010)
Horse mackerel	Adriatic sea	0.16–2.41	0.01–0.03	ND–0.06	Storelli (2008)
Horse mackerel	Atlantic sea	0.038–0.3371	0.003–0.0141	0.0031–0.0215	Vieira et al. (2011)
Horse mackerel	Black sea		0.22	0.64	Mendil et al. (2010)
Octopus	Adriatic sea	0.13–2.15	0.02–2.18	0.07–0.11	Storelli (2008)
Octopus	Atlantic sea			0.003	Guérin et al. (2010)
Bug	Mediterranean sea		0.46	3.71	Turkmen et al. (2008)
Sea Bream	Adriatic sea	0.05–0.70	0.01–0.03	0.05–0.09	Storelli (2008)
Conger	Adriatic sea	0.13–1.25	0.01–0.04	0.03–0.13	Storelli (2008)

Author's personal copy

360

A. Chahid et al. / Food Chemistry 147 (2014) 357–360

ports of the southern Kingdom of Morocco. The heavy metals concentrations in the total samples analysed were well within the prescribed limits set by various authorities. Therefore, the fish from this region, in general, are safe for human consumption.

Acknowledgements

The authors are grateful to the National Health Security Office Food Products (ONSSA) for supporting this work.

References

- Allen, P. (1994). Mercury accumulation profiles and their modification by interaction with cadmium and lead in the soft tissues of the cichlid *Oreochromis aureus* during chronic exposure. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 53, 684–692.
- ATSDR (Agency for Toxic Substance and Disease Registry) (2003). *Toxicological profile for mercury*. Public Health Human Services, Centers for Diseases Control, Atlanta: US Department of Health and Humans Services.
- Barbosa, A. M., Gutierrez-Galindo, E. A., & Flores-Munoz, G. (2000). *Mytilus californianus* as an indicator of heavy metals on the northwest coast of Baja California, Mexico. *Marine Environmental Research*, 49, 23–144.
- Bassi, R., & Sharma, S. S. (1993). Changes in proline content accompanying the uptake of zinc and copper by *Lemna minor*. *Annals of Botany*, 72, 151–154.
- Bei, F., Catsiki, V. A., & Papathanassiou, E. (1992). Copper and cadmium levels in fish from the greek waters (Aegean and Ionian seas). *Rapports de la Commission International pour la Merthe caudal peduncle and Mediterranien*, 33, 167.
- Cid, B. P., Boia, C., Pombo, L., & Rebelo, E. (2001). Determination of trace metals in fish species of the Ria de Aveiro (Portugal) by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry*, 75, 93–100.
- Commission, E. U. (2008). Commission regulation (EC) No 629/2008 of 2 July 2008, amending regulation (EC) No 1881/2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. *Official Journal of the European Union*, 173, 6–9.
- Emmerson, B. T. (1973). Chronic lead nephropathy (editorial). *Kidney Int.*, 4, 1. Faculty of Agriculture.
- Falcó, G., Llobet, J. M., Bocio, A., & Domingo, J. L. (2006). Daily intake of arsenic, cadmium, mercury and lead by consumption of edible marine species. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 54, 6106–6112.
- Freedman, B. (1989). *The impacts of pollution and other stresses on ecosystem structure and function*. Environmental ecology. London: Academic Press.
- Gastro-González, M. I., & Mendez-Armenta, M. (2008). Heavy metals: Implications associated to fish consumption. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 26, 263–271.
- Guérin, Thierry, Chekri, Rachida, Vastel, Christelle, Sirot, Véronique, Volatier, Jean-Luc, Leblanc, Jean-Charles, et al. (2010). Determination of 20 trace elements in fish and other seafood from the French market. *Food Chemistry*, 127, 934–942.
- Kurland, L. T., Faro, S. N., & Seidler, H. (1960). Minamata disease. *World Neurology*, 1, 370–390.
- Luckey, T. D., & Venugopal, B. (1977). *Metal toxicity in mammals*. New York: Plenum press.
- Mendil, D., Ünal, Ö. F., Tüzen, M., & Soyak, M. (2010). Determination of trace metals in different fish species and sediments from the Yesilirmak in Tokat, Turkey. *Food and Chemical Toxicology*, 48, 1383–1392.
- NAS-NRC (1982). *National Academy of Sciences-National Research Council, Drinking Water and Health* (vol. 4). Washington D.C.: National Academic Press, pp. 299.
- Ravera, O. (1979). *Biological aspects of freshwater pollution*. New York: Pergamon press, pp. 129–165.
- Romeo, M., Siau, Y., Sidoumou, Z., & Barelli, M. G. (1999). Heavy metal distribution in different fish species from the Mauritania coast. *Science of the Total Environment*, 232, 169–175.
- Sivapermal, P., Sankar, J. V., & Nair Viswanathan, P. G. (2007). Heavy metal concentrations in fish, shellfish and fish products from internal markets of India vis-à-vis international standards. *Food Chemistry*, 102, 612–620.
- Storelli, M. M. (2008). Potential human health risks from metals (Hg, Cd and Pb) and polychlorinated biphenyls (PCBs) via seafood consumption: Estimation of target hazard quotients (THQs) and toxic equivalents (TEQs). *Food and Chemical Toxicology*, 46, 2782–2788.
- Turkmen, M., Turkmen, A., Tepe, Y., Ates, A., & Gokkus, K. (2008). Determination of metal contamination in sea foods from Marmara, Aegean and Mediterranean seas: Twelve fish species. *Food Chemistry*, 108, 794–800.
- Turkmen, M., Turkmen, A., Tepe, Y., Tare, Y., & Ates, A. (2009). Determination of metals in fish species from Aegean and Mediterranean seas. *Food Chemistry*, 113, 233–237.
- Vandecasteele, C., & Block, C. B. (1991). *Modern methods for trace element determination*. New York: John Wiley & Sons Inc., pp. 259.
- Vieira, C., Morais, S., Ramos, S., Delerue-Matos, C., & Oliveira, M. B. P. P. (2011). Mercury, cadmium, lead and arsenic levels in three species from the Atlantic Ocean: Intra- and inter- specific variability and human health risks for consumption. *Food and Chemical Toxicology*, 49, 923–932.
- Wolfe, D. A. (1974). *Pollution and physiology of marine organisms*. London: Academic Press, pp. 492.



GESDAV

Journal of Environmental and Occupational Science

available at www.scopemed.org

Original Research

Concentrations of heavy metals in muscle, liver and gill of *Sardina pilchardus* (Walbaum, 1792): Risk assessment for the consumers

Adil Chahid^{1,2}, Mustapha Hilali², Abdeljalil Benlhachemi², Issam Meftah Kadmiri³,
Taoufiq Bouzid¹

¹Laboratoire Régional d'Analyses et de Recherche Agadir /Office National de Sécurité Sanitaire des Aliments (LRARA/ONSSA), BP 474 Agadir Morocco

²Laboratoire Matériaux et Environnement, Faculty of Sciences Ibn Zohr University, Agadir Morocco

³Moroccan Foundation of Advanced Science, Innovation and Research, Biotechnology Centre Rabat Morocco

Received: February 12, 2014

Accepted: February 20, 2014

Published: February 28, 2014

DOI : 10.5455/jeos.20140220085459

Corresponding Author:

Adil Chahid,
Laboratoire Régional d'Analyses et de
Recherche Agadir /Office National de
Sécurité Sanitaire des Aliments
(LRARA/ONSSA), BP 474 Agadir
Morocco
chahidadilster@gmail.com

Key words: *Sardina pilchardus*; heavy
metals; daily intake; Morocco.

Summary

Aim: Present study was aimed at investigating the three heavy metals namely cadmium, lead and mercury in liver, gills and muscles of sardine fish (*Sardina pilchardus* Walbaum, 1792) which was collected from five locations in south of Morocco.

Method: Mass fraction of heavy metals in fish samples were determined using graphite furnace and cold vapor atomic absorption spectrometry.

Results: Generally, the levels of Cd, Hg and Pb in muscle of sardine were lower than those in livers and gills. This study reveals that the concentrations of heavy metals in sardine are below the maximum acceptable concentrations for human consumption.

Conclusion: Metal concentrations in the edible parts (muscle) of sardine were assessed for human uses according to provisional tolerable weekly and daily intake. The estimated values of all metals in muscle of fish in this study were below the established values. Therefore, it can be concluded that cadmium, lead and mercury in pilchard pose no health risk for consumers.

© 2014 GESDAV

INTRODUCTION

Fish is a healthy food because of its nutritional benefits related to its proteins of high biological quality, desirable lipid composition, valuable mineral compounds and vitamins [1].

Scientific data indicate that fish consumption reduces the risk of coronary heart diseases, decreased mild hypertension and prevents certain cardiac arrhythmias [2]. At the same time, fish products are often contaminated by a variety of chemical contaminants [3].

Among the wide range of toxic substances contaminating the aquatic environment; a major concern has been focused on heavy metals. Mercury, lead and cadmium are non-essential elements occupying top positions in all lists of toxicants [4].

The Atlantic Ocean is rich in high value fish species with the Northeast Atlantic and Eastern Central Atlantic being included in the top of the principal marine fishing areas in the world. Morocco, maintains its position among the three major seafood producers in Africa [5].

Among the species, there is sardine widely distributed

in the referred areas and that represents the most important pelagic groups captured [6]. The total catch reported for this species to FAO for 1999 was 901427 tonnes. Morocco is the country with the largest catches country with 429732 tonnes [7]. Currently, Morocco is the largest producer of sardine, with nearly half of the global landings.

In terms of international trade, the sardine is sold in two main forms namely canned sardines and fresh and frozen sardines. In the market of canned sardines, Morocco is by far the largest exporter of this product [8].

The purpose of the present study was first, to determine levels of cadmium, lead and mercury in muscles, livers and gills of sardine from five locations in south of Morocco, Agadir, Dakhla, Essaouira, Laayoune and SidiIfni. Our second purpose was to assess the public health risks associated with consuming fish harvested from these areas by estimating daily and weekly intakes and by comparing them with the provisional tolerable weekly intakes (PTWI) and provisional tolerable daily intakes (PTDI) recommended by various authorities.

MATERIALS AND METHODS

Study area and fish sampling

Twenty sardines were collected randomly from five fishing ports along the Moroccan coastline. From north to south, the sampling stations were at Essaouira, Agadir, SidiIfni, Laayoune and Dakhla. Specimens were collected during the sampling period from January to December 2012. The fish length ranged between 18 and 20 cm and the weight ranged between 40 and 46 g.

They were dissected with plastic laboratory set and samples of liver, gills and muscle were quickly removed, washed with distilled water and stored at -18°C prior analysis.

Reagents

De-ionized water (18 MΩ cm) from EASY Pure II-Bernstead system was used to prepare all aqueous solutions. All mineral acids and oxidants (HNO₃, H₂O₂, H₂SO₄ and HCl) used should be of the highest quality. 2.5 % Ammonium dihydrogen phosphate solution (NH₄H₂PO₄) was utilized as a matrix modifier. Standard stock solutions of mercury, cadmium and lead were prepared from concentrated stock solutions of 1000 mg/l and were diluted to the corresponding metal solution. The working solution was freshly prepared by diluting an appropriate aliquot of the stock solutions using 10% HNO₃ for diluting lead and cadmium solutions and 1 M HNO₃ for diluting mercury solution.

Apparatus

All the plastic and glassware were cleaned by soaking (with contact) overnight in a 10% (w/v) nitric acid solution and rinsed with deionized water.

Total mercury concentration was analyzed by an Automated Mercury Analyzer AULA-254. Reducing agent solution of stannous chloride 10 g in 100 ml of 6 M HCl was used. Flow rate of high purity argon gas and reading time were 60 ml/min and 15s respectively. Analytical measurements were established on peak height.

A Shimadzu AA-6300 model atomic absorption spectrometer with deuterium background corrector was used for determination of lead and cadmium concentration by a graphite furnace atomic absorption spectrophotometer using argon as inert gas. Pyrolytic graphite tubes were used and signals were measured at a peak height. Samples were injected to the furnace using an automatic auto sampler.

Chemical analysis

The samples were taken from -20°C and were thawed at room temperature. The samples were dried in an oven at 65°C until a constant weight was obtained, allowed to cool, and then ground in a household food mill. Sample portions between 0.2 and 1g were afterwards digested, for lead and cadmium determination, in Teflon vessels in microwave oven (ANTON PAAR 3000 closed vessel microwave digestion system, Graz, Austria), using 5 ml of 65% HNO₃ (Merck suprapure) at a following microwave digestion program: 4min for 200W, 5min for 400W and as last step 10min for 600W [9]. Then, hydrogen peroxide (2ml, 30%) was added to each digest to breakdown organic matter that may be undigested during the acid digestion and again the same heating program was applied. For total mercury determination, 4ml of HNO₃, 2ml of H₂SO₄ and 1ml of HCl were slowly added. The tube was then placed on top of a steam bath unit for 1 hour at 90°C to complete dissolution. After cooling, 5ml of potassium permanganate (KMnO₄) was added and after 30 minutes 5ml of hydroxylamine chlorhydrate was added [10].

The samples were then transferred to clean volumetric flasks, and diluted to 50 ml for muscle and to 25 ml for liver and gill samples with deionized water. Before analysis, the samples were filtered through a 0.45µm membrane filter. Sample blanks were prepared in the laboratory in a similar manner as the field samples. All metal concentrations were determined on wet weight basis as µg.g⁻¹. Digested samples were analyzed in triplicate for each metal.

Accuracy of these analyses was examined using

external reference materials from Food safety laboratory/ NRL for Heavy metals [11]. Recoveries of all the elements are ranged from 94% to 106%.

Statistical analysis

Analysis of variance was used to evaluate the analysis data and significant differences among means were determined by One-way analysis of variance (ANOVA) and Tukey test ($p=0.05$). All statistical analyses were performed with SPSS 13.0 for windows.

RESULTS AND DISCUSSION

Trace elements in gill, liver and muscle

Levels of cadmium, lead and mercury in the muscle, liver and gill of pilchard are shown in table 1.

Cadmium levels were lowest in muscle of sardine from Sidi Ifni, Essaouira and Dakhla ($0.005 \mu\text{g/g}$, mean value) (Figure 1). In muscle of sardine from Laayoune, mean cadmium level was slightly higher ($0.008 \mu\text{g.g}^{-1}$). Mean cadmium level in sardine gills ranged from $0.004 \mu\text{g.g}^{-1}$ in Sidi Ifni to $0.041 \mu\text{g.g}^{-1}$ in Essaouira. In liver of sardine, mean Cd concentration ranged from $0.030 \mu\text{g.g}^{-1}$ in Sidi Ifni to $0.082 \mu\text{g.g}^{-1}$ in Dakhla. Literature data reported mean cadmium levels in muscle, liver and gill of pilchard of $0.015 \mu\text{g/g}$ (dry weight, dw), $0.3 \mu\text{g.g}^{-1}$ and $0.06 \mu\text{g/g}$, respectively [12]. In sardine from Mediterranean Sea, mean Cd values (dw) in muscle ranged from 0.55 to $1.1 \mu\text{g.g}^{-1}$, in liver from 3 to $4.8 \mu\text{g.g}^{-1}$, and from 1.56 to $2.5 \mu\text{g.g}^{-1}$ for gill [13,14]. From the Atlantic Ocean the values are $0.08 \mu\text{g.g}^{-1}$ ww for muscle, $0.07 \mu\text{g.g}^{-1}$ ww for liver and $0.08 \mu\text{g.g}^{-1}$ ww for gill [15], and $0.024 \mu\text{g.g}^{-1}$ ww for muscle [10].

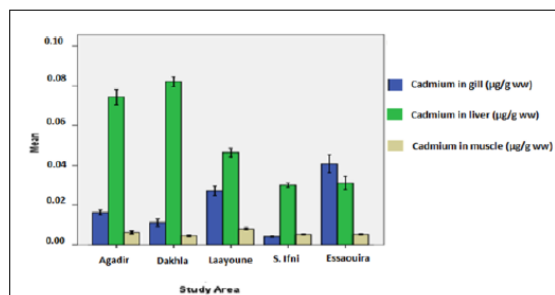


Figure 1. Cadmium concentrations in different organs of sardine ($\mu\text{g/g}$ wet weight)

Lead levels in sardine ranged from $0.016 \mu\text{g.g}^{-1}$ in Dakhla to $0.023 \mu\text{g.g}^{-1}$ in Agadir (not detected in Sidi Ifni) for muscles, from $0.013 \mu\text{g.g}^{-1}$ in Sidi Ifni to $0.092 \mu\text{g.g}^{-1}$ in Agadir for liver, and from $0.004 \mu\text{g.g}^{-1}$ in Sidi Ifni to $0.049 \mu\text{g.g}^{-1}$ in Dakhla and Agadir for gill (Figure 2). Literature data showed that lead concentrations (w/w) ranged from 0.1 to $6.8 \mu\text{g.g}^{-1}$ in muscle, from $0.3 \mu\text{g.g}^{-1}$ dw to $39.4 \mu\text{g.g}^{-1}$ ww in liver

and from $0.5 \mu\text{g.g}^{-1}$ dw to $18.8 \mu\text{g.g}^{-1}$ ww for the gill from Mediterranean sea [12,15]. In fish from Atlantic Ocean, mean lead value in muscle was $0.076 \mu\text{g.g}^{-1}$ ww [10].

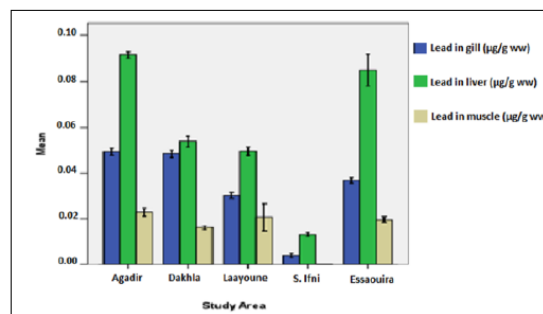


Figure 2. Lead concentrations in different organs of sardine ($\mu\text{g/g}$ wet weight)

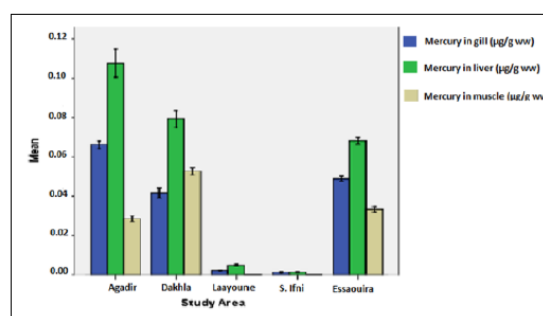


Figure 3. Mercury concentrations in different organs of sardine ($\mu\text{g/g}$ wet weight)

Figure 3 show the distribution of total mercury mass fraction in gill, liver and muscle of sardine. In all locations, the lowest Hg levels were obtained in muscle. Among samples, the lowest Hg level in muscle of sardine was obtained in Sidi Ifni and Laayoune (under detection limit). In other samples, mean mercury levels in muscles of sardine ranged from 0.029 to $0.053 \mu\text{g.g}^{-1}$. Mean mercury level in sardine gill ranged from 0.001 to $0.066 \mu\text{g.g}^{-1}$ and from 0.001 to $0.108 \mu\text{g.g}^{-1}$ in liver. Similar values for mercury content were reported in literature. In sardine from Mediterranean Sea, mercury levels in muscle, liver and gill were $0.14 \mu\text{g.g}^{-1}$, $0.16 \mu\text{g.g}^{-1}$ and $0.1 \mu\text{g.g}^{-1}$ respectively [12]. In muscle of fish from Atlantic Sea, mercury content was slightly higher ($0.084 \mu\text{g.g}^{-1}$ w/w) than in Moroccan sardine investigated in this paper [10].

Results of our study showed that concentrations of heavy metals in muscle of fish were generally lower than those in livers and gills. This is in accordance with the previous records on metal accumulation in aquatic animals. It is well known that target organs of heavy metals are generally organs like the liver (or

hepatopancreas) and the gills that are metabolically active [14]. The levels of heavy metals in the gills reflect the concentrations of metals in the waters, where the fish live, while the concentrations of metals in liver represent storage of metals in the fish body [16]. The difference in accumulation potential between muscle and liver can be explained by the activity of metallothioneins, proteins that are present in liver but not in the muscle, which have the ability to bind certain heavy metals and thus allow the tissue to accumulate them at a high degree [17].

Sardines from areas such as Dakhla and Agadir had the highest cadmium level, particularly in liver, which can be explained by a natural input of dissolved Cd probably due to upwelling [18]. The highest

cadmium levels in gill of pilchard were observed in Essaouira, which can be attributed to the discharge at sea of phosphogypsum, Cd-enriched by-product of the industrial transformation of phosphate ore into phosphoric acid [19].

The highest level of lead in Moroccan sardine was observed in liver, particularly in Agadir and Essaouira, due to numerous industrial and domestic discharges from this heavily populated and highly industrialized zone.

Our results showed higher mercury levels in Moroccan sardine from Agadir than in other areas. These results can be explained by high industrial activities, which is in agreement with results published in literature [18].

Table 1. The heavy metal concentrations in different organs of *Sardina pilchardus* ($\mu\text{g/g}$ wet weight)

Metals	Regions	Organ metal concentrations(*)		
		Muscle	Gill	Liver
Cd	Agadir	0.006 $\pm$ 0.003 ^{ab} (0.002-0.019)	0.016 $\pm$ 0.006 ^b (0.006-0.039)	0.074 $\pm$ 0.017 ^c (0.039-0.097)
	Dakhla	0.005 $\pm$ 0.002 ^a (0.001-0.009)	0.011 $\pm$ 0.009 ^{ab} (0.007-0.048)	0.082 $\pm$ 0.171 ^c (0.067-0.097)
	Laayoune	0.008 $\pm$ 0.002 ^b (0.002-0.010)	0.027 $\pm$ 0.011 ^c (0.011-0.057)	0.046 $\pm$ 0.010 ^b (0.031-0.068)
	Sidi Ifni	0.005 $\pm$ 0.001 ^a (0.003-0.008)	0.004 $\pm$ 0.002 ^a (0.002-0.008)	0.030 $\pm$ 0.005 ^a (0.020-0.040)
	Essaouira	0.005 $\pm$ 0.001 ^a (0.003-0.008)	0.041 $\pm$ 0.020 ^d (0.012-0.073)	0.031 $\pm$ 0.015 ^a (0.012-0.064)
	Agadir	0.029 $\pm$ 0.006 ^b (0.016-0.043)	0.066 $\pm$ 0.009 ^d (0.044-0.084)	0.108 $\pm$ 0.033 ^c (0.077-0.198)
	Dakhla	0.053 $\pm$ 0.008 ^d (0.038-0.068)	0.042 $\pm$ 0.012 ^b (0.024-0.069)	0.079 $\pm$ 0.019 ^b (0.039-0.100)
Hg	Laayoune	nd ^a -	0.002 $\pm$ 0.001 ^a (0.001-0.004)	0.005 $\pm$ 0.001 ^a (0.003-0.008)
	Sidi Ifni	nd ^a -	0.001 $\pm$ 0.002 ^a (nd-0.007)	0.001 $\pm$ 0.002 ^a (nd-0.004)
	Essaouira	0.033 $\pm$ 0.006 ^c (0.023-0.048)	0.049 $\pm$ 0.006 ^c (0.04-0.063)	0.068 $\pm$ 0.008 ^b (0.056-0.087)
	Agadir	0.023 $\pm$ 0.008 ^b (0.012-0.040)	0.049 $\pm$ 0.008 ^e (0.039-0.068)	0.092 $\pm$ 0.006 ^c (0.080-0.100)
	Dakhla	0.016 $\pm$ 0.004 ^b (0.010-0.021)	0.049 $\pm$ 0.007 ^e (0.039-0.064)	0.054 $\pm$ 0.010 ^b (0.035-0.074)
	Laayoune	0.021 $\pm$ 0.027 ^b (0.009-0.100)	0.030 $\pm$ 0.006 ^b (0.022-0.042)	0.050 $\pm$ 0.009 ^b (0.036-0.067)
	Sidi Ifni	nd ^a -	0.004 $\pm$ 0.004 ^a (nd-0.010)	0.013 $\pm$ 0.004 ^a (0.009-0.020)
Pb	Essaouira	0.020 $\pm$ 0.006 ^b (0.012-0.034)	0.037 $\pm$ 0.006 ^c (0.020-0.047)	0.085 $\pm$ 0.031 ^c (0.050-0.191)

nd: not detected

* Mean values and $\pm$ standard deviation (n=20).

Values in parentheses indicate the minimum and maximum levels.

Statistical significance was defined as $p < 0.05$. Distribution with different letters (a, b, c, d and e) are statistically different.

Table 2. The estimated daily and weekly intake of heavy metals for European pilchard consumed by adult people in Morocco

Metal	PTWI ^a	PTWI ^{**b}	PTDI ^c	EWI ^d (EDI) ^e
Cd	7	420	60	1.54 (0.22)
Hg	4	240	34	10.2 (1.45)
Pb	25	1500	214	4.42 (0.62)

^aProvisional Permissible Tolerable weekly intake (PTWI) in $\mu\text{g}/\text{week}/\text{kg}$ body weight.
^{**}Mean weekly fish consumption in Morocco is 0.19 kg per person (ONUAA, 2012)
^aFAO/WHO, 2004
^bPTWI for 60kg adult person ($\mu\text{g}/\text{week}/60$ kg body weight)
^cPTDI, permissible tolerable daily intake ($\mu\text{g}/\text{day}/60\text{kg}$ body weight)
^dEWI, estimated weekly intake in $\mu\text{g}/\text{day}/60\text{kg}$ body weight.
^eEDI, estimated daily intake in $\mu\text{g}/\text{day}/60\text{kg}$ body weight.

Human health risk assessment

To evaluate the health risk to Moroccan people through consumption of marine fish, daily intake of heavy metals was estimated on the basis of the concentrations of cadmium, mercury and lead in muscle of sardine and daily fish consumption. According to the Joint Food and Agriculture Organization/ World Health Organization [20], the provisional tolerable weekly intakes (PTWI) for Hg, Cd and Pb are 4, 7 and 25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ body weight, respectively. The average daily fish consumption in Morocco is 27g per person. This is also equivalent to 192g per person per week [21]. The EWI (estimated weekly intake) and EDI (estimated daily intake) values presented in Table 2 were estimated by assuming that a 60kg person will consume 27 g fish/day which is equal to 192 g fish/week. Average body weight of Moroccan people was assumed to be 60kg [22]. EWI values of metals for an adult ($\mu\text{g}/60$ kg body weight) consuming 192g fish/week were estimated using the maximum levels for each species [EWI ($\mu\text{g}/60\text{kg}$ body weight/week) = maximum levels of metal ($\mu\text{g}/\text{kg}$) multiplied by fish consumption (kg/60kg body weight/week)]. Then, EDI values were calculated from EWI values [23]. Based on this value and the average metal contents it may be concluded that the consumption of Moroccan sardine does not present health risk for consumption because the estimated intakes for cadmium (1.54 $\mu\text{g}/\text{kg}$ body weight /week), lead (4.42 $\mu\text{g}/\text{kg}$ body weight /week) and mercury (10.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ body weight /week) were far below the established safety values.

CONCLUSION

Present study fills a gap by providing information on Hg, Cd and Pb concentrations in the muscles, livers and

gills of sardine from the Moroccan coasts of Atlantic Ocean. The concentrations of heavy metals in all organs of Moroccan sardine were considerably lower than the maximum levels set by Commission regulation [24]; these results can be used to evaluate the possible risk associated with consumption of *Sardina pilchardus*. Because PTWI and PTDI values estimated for examined fish and metals were far below the established values by various authorities, it may be concluded that consumption of these species from the Moroccan waters is not a problem on human health.

REFERENCES

- Vieira C, Morais S, Ramos S, Delerue-Matos C, Oliveira MBPP. Mercury, cadmium, lead and arsenic levels in three species from the Atlantic Ocean: Intra- and inter-specific variability and human health risks for consumption. Food and chemical Toxicology. 2011; 49: 923-932.
- Kris-Etherton PM, Harris WS, Appel LJ. For the Nutrition Committee. AHA scientific statement. "Fish consumption, fish oil, omega-3 fatty acids, and cardiovascular disease". Circulation. 2002; 106: 2747–2757.
- Storelli MM. Potential human health risks from metals (Hg, Cd and Pb) and polychlorinated biphenyls (PCBs) via seafood consumption: estimation of target hazard quotients (THQs) and toxic equivalents (TEQs). Food and Chemical Toxicology. 2008; 46: 2782–2788.
- Storelli MM, Giacomini-Stuffler R, Storelli A, Marcotrigiano GO. Accumulation of mercury, cadmium, lead and arsenic in swordfish and blue fin tuna from the Mediterranean Sea: A comparative study. Marine Pollution Bulletin. 2005; 50: 993-1018.
- Food and Agriculture Organization (FAO). "The State of world Fisheries and Aquaculture. Food and Agriculture Organization of the United Nations", Rome, 2012.

6. Food and Agriculture Organization (FAO). "The State of World Fisheries and Aquaculture. Food and Agriculture Organization of the United Nations". Rome, 2009.
7. Food and Agriculture Organization (FAO). Fisheries and Aquaculture Department, <<http://www.fao.org/fishery/species/2910/en>>, 2013.
8. Direction des Etudes et des Prévisions Financières (DPEF). Performances des exportations marocaines des produits de la mer sur le marché mondial. Maroc, 2012.
9. Vicente-Martorell JJ, Galindo-Riano MD, Garcia-Vargas M, Granado-Castro MD. Bioavailability of heavy metals monitoring water, sediment and fish species from a polluted estuary. *Journal of Hazardous Materials*. 2009; 162: 823-836.
10. Chahid A, Hilali M, Benlhachemi A, Bouzid T. Contents of cadmium, mercury and lead in fish from the Atlantic sea (Morocco) determined by atomic absorption spectrometry. *Food chemistry*. 2014 ; 147 : 357-360.
11. Agence Française de Sécurité des Aliments (AFSSA-LERQAP), Unité Contaminants Inorganiques et Minéraux de l'environnement (CIME), Equipe Métaux lourds et Eléments minéraux. Maisons-Alfort, France.
12. Hernandez-Hernandez F, Medina J, Ansuategui J, Conesa M. Heavy metal concentrations in some marine organisms from the Mediterranean Sea (Castellon, Spain): Metal accumulation in different tissues. *Scient. Mar*. 1990; 54(2): 113-129.
13. Canli M, Altı G. The relationship between heavy metal (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) levels and size of six Mediterranean fish species. *Environmental pollution*. 2003; 121: 129-136.
14. Canli M, Kalay M, Ay O. Metal (Cd, Pb, Cu, Zn, Fe, Cr, Ni) Concentrations in Tissues of a Fish *Sardina pilchardus* and a Prawn *Penaeus japonicus* from Three Stations on the Mediterranean Sea. *Bull. Environ. Contam. Toxicol*. 2001; 67: 75-82.
15. El Morhit M, Fekhaoui M, El Morhit A, Elie P, Yahyaoui A. Hydrochemical characteristics and metallic quality in fish in the Loukkos river estuary of Morocco. *J. Mater. Environ. Sci*. 2013; 4(6): 893-904.
16. Romeo M, Siau Y, Sidoumou Z, Gnassia-Barelli M. Heavy metal distribution in different fish species from the Mauritania coast. *The Science of the Total Environment*. 1999; 232: 169-175.
17. Visnjic-Jeftic Z, Jaric I, Jovanovic L, Skoric S, Smederevac-Lalic M, Nikcevic M, Lenhardt M. Heavy metal and trace element accumulation in muscle, liver and gills of the Pontic shad (*Alosa immaculate* Bennet 1835) from the Danube River (Serbia). *Microchemical Journal*. 2010; 95: 341-344.
18. Banaoui A, Chiffolleau J-F, Moukrim A, Burgeot T, Kaaya A, Auger D, Rozuel E. Trace metal distribution in the mussel *Perna perna* along the Moroccan coast. *Marine Pollution Bulletin*. 2004; 4: 378-402.
19. Chafik A, Cheggour M, Cossa D, Sifeddine SBM. Quality of Moroccan Atlantic coastal waters: water monitoring and mussel watching. *Aquatic Living Resources*. 2001; 14: 239-249.
20. FAO/WHO. "Summary of evaluations performed by the joint FAO/WHO expert committee on food additives (JECFA 1956-2003), (First through sixty-first meetings)". ILSI Press International Life Sciences Institute, 2004.
21. Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture (ONUAA) (2013-2016). Cadre Programmation par Pays. Royaume du Maroc. <[ftp://ftp.fao.org/OSD/CPF/Countries/.../MOR_CPF_2013-2016.doc](http://ftp.fao.org/OSD/CPF/Countries/.../MOR_CPF_2013-2016.doc)>, 2012.
22. Lahmam A, Baali A, Hilali MK, Chapuis-Lucciani N, Boetsch G. Obesity, overweight and body-weight perception in a High Atlas Moroccan population. *Obesity reviews*. 2008; 9: 93-99.
23. Turkmen M, Turkmen A, Tepe Y, Tore Y, Ates A. Determination of metals in fish species from Aegean and Mediterranean seas. *Food chemistry*. 2009; 113: 233-237.
24. European Union. Commission regulation N° 629/2008/CE of 2 July 2008. Amending regulation N° 1881/2006/CE, setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. *Official journal of the European Union*. 173, 6-9, 2008.

This is an open access article licensed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License which permits unrestricted, non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the work is properly cited.



Heavy metals content of canned tuna fish: estimated weekly intake

Chahid Adil^{a,b,*}, Hilali Mustapha^b, Benlhachemi Abdeljalil^b, Bouzid Taoufiq^a

^a *Laboratoire Régional d'Analyses et de Recherche Agadir /Office National de Sécurité Sanitaire des Aliments (LRARA/ONSSA), BP 474 Agadir Morocco*

^b *Laboratoire Matériaux et Environnement, Faculty of Sciences Ibn Zohr University, Agadir Morocco*

*Corresponding author: E-mail address: chahidadilster@gmail.com Tel. +212528834664; Fax: +212528331328

Received 11 Nov 2014, Revised 24 Nov 2014, Accepted 17 Dec 2014

Abstract: Present study was aimed at investigating the three heavy metals namely cadmium, lead and mercury measured in canned tuna fish which was collected from Moroccan markets. Heavy metals levels were determined in samples using graphite furnace and cold vapor atomic absorption spectrometry. The levels of Hg samples were significantly higher than those of Pb and Cd. This study has revealed that the concentrations of trace elements in canned tuna fish were below the maximum acceptable concentrations for human consumption. Metal concentrations in the Moroccan canned tuna fish were assessed for human uses according to provisional tolerable weekly and daily intake. The highest metal intake through fish consumption corresponded to Hg (0.67 µg/kg bw/week), Cd (0.09 µg/kg bw/week) and Pb (0.064 µg/kg bw/week). The estimated values of all metals in samples in this study were below the established values. Therefore, it can be concluded that those metals in tuna, posed no health problems for consumers.

Keywords: *canned tuna fish; heavy metals; daily intake; Morocco.*

1. Introduction

Fish is an important source of food for humans and is a key component in many natural food products. Fish and other seafood consumption are considered as a part of balanced and healthy diet [1]. However, fish may easily absorb pollutants from the ambient water and from their food and deposit them in the tissue. In this regard, heavy metals have long been recognized as an important pollutant due to their toxicity and ability to accumulate in marine animals. The heavy metals, lead, mercury and cadmium are widely dispersed in the environment, and at excessive levels, are toxic to humans [2]. Lead, heavy and non-essential metal, is an environmental contaminant that occurs naturally and mainly comes from anthropogenic activities such as mining, smelting and battery manufacturing. Lead exposure is associated with a wide series of effects, including many neurodevelopmental outcomes, mortality (mainly due to cardiovascular disease), decreased renal function, hypertension, impaired fertility and adverse consequences on pregnancies [3]. Cadmium, also not essential metal, is primarily an environmental contaminant which firstly occurs naturally and also may come from industrial and agricultural sources. Cadmium is a cumulative contaminant and has many toxic effects. Exposure to cadmium has been associated with nephrotoxicity, bone effects, neurotoxicity,

carcinogenicity, teratogenicity and respiratory effects, endocrine and reproductive effects [4]. Mercury is found in three chemical forms: elemental, inorganic and organic, notably, methylmercury. Mercury is a naturally occurring element found in air, water and soil. It is distributed throughout the environment by both natural and anthropogenic processes [5]. The primary targets for toxicity of mercury and mercury compounds are the nervous system, the kidneys, and the cardiovascular system. Organic forms are more toxic than inorganic forms. Methylmercury is the most toxic form. Exposure of the general population is primarily methylmercury and occurs through the consumption of fish especially larger predators. Tuna which was recognized as a predator is able to concentrate large amounts of heavy metals. Canned tuna fish are consumed in Morocco, so the toxic metal content should be of some concern to human health. Nevertheless, publications on the concentrations of toxic elements in canned tuna and dietary intake of these elements via fishery products in Morocco are lacking. The objectives of this study was to measure mercury, cadmium and lead concentrations in canned tuna fish produced and distributed in Morocco, to ascertain whether the metal concentrations are below the maximum levels established by Commission regulation [6] and to estimate the weekly intake and compared it with the Provisional Tolerable Weekly Intake (PTWI) recommended by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives [7].

2. Materials and methods

2.1 Sampling

Fifty most popular brands of canned tuna on the Moroccan market were purchased in large supermarkets and grocery stores. After opening each can, oil was drained off and the content was homogenized thoroughly in a food blender with stainless steel cutters.

2.2 Reagents

De-ionized water (18 MΩ cm) from EASY Pure II- Bernstead system was used to prepare all aqueous solutions. All reagents used were of analytical reagent grade. 2.5 % Ammonium dihydrogen phosphate solution ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) was utilized as a matrix modifier. Standard stock solutions of mercury, cadmium and lead were prepared from concentrated stock solutions of 1000 mg/l. The working solution was freshly prepared by diluting an appropriate aliquot of the stock solutions using 10% HNO_3 for diluting lead and cadmium solutions and 1 M HNO_3 for diluting mercury solution.

2.3 Apparatus

All the plastic and glassware were cleaned by soaking (with contact) overnight in a 10% (w/v) nitric acid solution and rinsed with deionized water.

Total mercury concentration was analyzed by an Automated Mercury Analyzer AULA-254 (Gold-trap). Reducing agent solution of Stannous chloride was freshly prepared by dissolving 20g in 200ml of hydrochloric acid (HCl, 32%) and fill up with De-ionized water to 1000ml. Flow rate of high purity argon gas and reading time were 60 ml/min and 15 s, respectively. Analytical measurements were established on peak height. A Shimadzu AA-6300 model atomic absorption spectrometer with deuterium background corrector was used for determination of lead and cadmium concentration by a graphite furnace atomic absorption spectrophotometer using argon as inert gas. Pyrolytic graphite tubes were used and signals were measured at a peak height. Samples were injected to the furnace using an automatic auto sampler.

2.4 chemical analyses

Sample portions between 0.2 and 1g were digested, for Pb and Cd, in Teflon vessels in microwave oven (ANTON PAAR 3000 closed vessel microwave digestion system, Graz, Austria), using 5 ml of 65% HNO₃ (Merck suprapure) at a following microwave digestion program: 4min for 200W, 5min for 400W and as last step 10min for 600W. Then, 2ml hydrogen peroxide 30% was added to each digest to breakdown organic matter that may be undigested during the acid digestion and again the same heating program was applied. And for total mercury determination, 4ml of conc. HNO₃, 2ml of conc. H₂SO₄ and 1ml of conc. HCl were slowly added. The tube was then placed on top of a steam bath unit for 1 hour at 90°C to complete dissolution. After cooling, 5ml of potassium permanganate was added and after 30 minutes 5ml of hydroxylamine chlorhydrate was added [8]. The samples were then transferred to clean volumetric flasks, and diluted to 50 ml with deionized water. Before analysis, the samples were filtered through a 0.45µm membrane filter. Blank samples were prepared in the laboratory in a similar manner as the field samples. All metal concentrations were determined on wet weight basis as µg.g⁻¹. Digested samples were analyzed three times for each metal. FAPAS (Proficiency Test 07128) was treated and analyzed in the same way as the samples. Results (Hg: 0.268± 0.04; Cd: 0.009± 0.16 µg/g w/w) were in agreement with the certified values (0.299; 0.00875 µg/g w/w) and the standard deviations were low, proving good repeatability of the method. The results certified reference material displayed recoveries of the mercury ranging from 96% to 106%. Concerning lead, recoveries were determined by spiking the samples by various concentrations of Pb which then taken through the digestion procedure and analyzed in the same way as the samples. Recovery for lead was ranged from 92 to 102%. All trace metals concentrations were determined on a µg/g wet weight basis.

3. Results and discussion

The concentrations of cadmium, lead and mercury are presented in Table 1. Mercury showed the highest concentrations, followed by lead and cadmium. The concentration varied from 0.0378 to 0.5243 µg.g⁻¹ wet wt (average: 0.2087 µg.g⁻¹ wet wt) for Hg, from 0.0043 to 0.0856 µg.g⁻¹ wet wt (average: 0.0201 µg.g⁻¹ wet wt) for Pb and from 0.0032 to 0.0834 µg.g⁻¹ wet wt (average: 0.0295 µg.g⁻¹ wet wt) for Cd.

Table1: Mean contents of cadmium, lead and mercury (µg.g⁻¹ wet weight) in canned tuna samples

Metal	Range	Mean	SD
Cadmium	0.0032-0.0834	0.0295	0.0284
Lead	0.0043-0.0856	0.0201	0.0251
Mercury	0.0378-0.5243	0.2087	0.1193

The cadmium concentrations were generally comparable with those found from Australia (range 0.01-0.12 µg.g⁻¹ wet wt) [9], from Malaysia (0.06-0.14 µg.g⁻¹ wet wt) [10], from Turkey (0.08 µg.g⁻¹ wet wt) [11], from Iran 0.022 µg.g⁻¹ [12]; 0.05 µg.g⁻¹ wet wt [13], from Italy (0.04 µg.g⁻¹ wet wt) [14] from Korea (0.053 µg.g⁻¹ wet wt) [15] and from Spain (0.046 µg.g⁻¹ wet wt) [16]. Other studies showed that Cd concentrations in cans of tuna from Libya, Saudi Arabi and Thailand were higher than our values, being 0.18 µg.g⁻¹ wet wt [17], 0.16 µg.g⁻¹ wet wt [18] and 0.13 µg.g⁻¹ wet wt [15], respectively. Lead concentrations obtained in the present study were low. The same results were reported in canned tuna from USA [19], Turkey [20] [11], Spain [16], Iran [12] [13] and Italy [14]. The advances of new packaging technology, especially the use of

cans with lacquered walls and mechanical seam, reduce or, in most cases, eliminate the leaching of lead into the food, can be responsible of low levels encountered in tested products [12]. Mercury concentrations in canned tuna fish found in this study were similar to those reported from other areas of the world [17] [18] [14] [21] [15] [16]. The concentrations of toxic metals in Moroccan canned tuna fish are below the permissible limits (Cd: $0.10 \mu\text{g.g}^{-1}$ wet wt, Pb: $0.30 \mu\text{g.g}^{-1}$ wet wt and Hg: $1 \mu\text{g.g}^{-1}$ wet wt) set by the European Commission regulation [6]. Until now there is no data on the amount consumed tuna in Morocco. Considering a Moroccan consumes 27g of tuna per day (this is the equivalent of the average daily fish consumption in Morocco), also equivalent to 192g per person per week [22] to evaluate the health risk to Moroccan people through consumption of canned tuna fish. Daily intake of trace elements was estimated on the basis of the concentrations (wet weight basis) of trace elements in muscle of fish and daily fish consumption. According to the Joint Food and Agriculture Organization/ World Health Organization [7], the provisional tolerable weekly intakes (PTWI) for Hg, Cd and Pb are 5, 2.5 and $25 \mu\text{g/Kg}$ body weight/week, respectively. The EWI (estimated weekly intake) and EDI (estimated daily intake) values were estimated by assuming that a 60kg [23] person will consume 27 g tuna fish/day which is equal to 192g tuna fish/week. EWI values of metals for an adult ($\mu\text{g}/60 \text{ kg body weight}$) consuming 192g tuna fish/week were estimated using the maximum levels for each species [$\text{EWI} (\mu\text{g}/60\text{kg body weight/week}) = \text{maximum levels of metal} (\mu\text{g/kg}) \times \text{fish consumption} (\text{kg}/60\text{kg body weight/week})$]. Then, EDI values were calculated from EWI values [24]. Based on this value and the average metal contents it can be concluded that the consumption of canned tuna fish is safe because the estimated intakes for mercury ($0.67 \mu\text{g/kg bw/week}$), Cadmium ($0.09 \mu\text{g/kg bw/week}$) and Lead ($0.064 \mu\text{g/kg bw/week}$) were below the established safety values.

4. Conclusion

All samples in our study showed, mercury had the highest concentration, followed by cadmium and lead. The amounts of all metals were below the maximum permitted values by EU legislation for human consumption. Therefore, according to the results of this study the consumption of Moroccan canned tuna fish can be safe for human health. In addition, a general picture of the results concerning the consumer exposure showed that Hg, Cd and Pb weekly intakes through consumption of canned tuna fish remained within safety margins.

Acknowledgements

The authors are grateful to the National Health Security Office Food Products (ONSSA) for supporting this work.

References

1. V. Sirot, C. Dumas, J.C. Leblanc, I. Margaritis, *British Journal of Nutrition*, (2010) 1-13.
2. L. Suzy, Wong, J.D. Ellen, *Health Reports* (2008) n° 82-003-X..
3. WHO. *World Health Organization* (2011).
4. EFSA (European Food Safety Authority), *the EFSA Journal* 980 (2009) 1-139.
5. WHO (World Health Organization), *IOMC, UNEP report*, (2008).
6. EU Commission. Commission regulation (EC) No 629/2008 of 2 July 2008, *Official Journal of the European Union, L* (2008) 173, 6-9.
7. WHO (World Health Organization), 20-29 June (2006).

Adil & al. / Mor. J. Chem. 3 N°1 (2015) 152-156

8. A. Chahid, M. Hilali, A. Benlhachemi, T. Bouzid, *Food chemistry* 147 (2014) 357-360.
9. D. Suppin, R. Zahirbruckner, C.H. Krapfenbauer-Cermak, C.H. Hassan-Hauser, F.J.M. Smulders, *Ernahrung/Nutrition* 29 (2005) 456-460.
10. Zahari, A.H. bin, M. Mamat, S. Embong, *Journal of Micronutrient Analysis*, 3(1987) 129-135.
11. M. Tuzen, M. Soylak, *Food Chemistry* 101(2007) 1378-1382.
12. F. Emami Khansari, M. Ghazi-Khansari, M. Abdollahi, *Food Chemistry* 93 (2005) 293-296.
13. E. Rahimi, M. Hajisalehi, H.R. Kazemeini, A. Chakeri, A. Khodabakhsh, M. Derakhshesh, M. Mirdamadi, A.G. Ebadi, S.A. Rezvani, M.F. Kashkahi, *African Journal of Biotechnology* vol. 9 (2010) 4938-4941.
14. M.M Storelli, G. Barone, G. Cuttone, D. Giungato, R. Garofalo, *Food and Chemical Toxicology* 48 (2010) 3167-3170.
15. M.M., Islam, S. Bang, K.W. Kim, M.K., Ahmed and M. Jannat, *Journal of Scientific Research* 2 (2010) 549-557.
16. P. Olmedo, A.F. Hernandez, F. Barbier, L. Ayouni, F. Gil, *Environmental International* 59 (2013) 63-72.
17. R.B. Voegborlo, A.M. El-Methnani, M.Z. Abedin, *Food chemistry* 67 (1999) 341-345.
18. W. Ashraf, *Arabian Journal for Science and Engineering*, 31 (2006) 89-92.
19. A. Ikem, N.O. Egiebor, *Journal of Food Composition and Analysis*, 18 (2005) 771-787.
20. U. Celik, J. Oehlenschlager, *Food Control* 18 (2007) 258-261.
21. J. Burger, M. Gochfeld, *Environmental Research*, 96 (2004) 239-249.
22. Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture (ONUAA), (2012).
23. A. Lahmam, A. Baali, M.K. Hilali, N. Chapuis-Lucciani, G. Boetsch, G., *Obesity reviews* 9 (2008) 93-99.
24. M. Turkmen, A. Turkmen, Y Tepe, Y. Tore, A. Ates, *Food Chemistry* 113 (2009) 233-237.

Résumé de thèse

Dans le cadre du plan national de surveillance des contaminants chimiques de l'environnement, trois éléments traces métalliques (le cadmium, le plomb et le mercure total) ont été quantifiés chez dix espèces de poissons les plus consommées par la population marocaines : *Sardina pilchardus*, *Scomber scombrus*, *Plectorhinchus mediterraneus*, *Trachurus trachurus*, *Octopus vulgaris*, *Boops boops*, *Sarda sarda*, *Trisopterus capellanus*, *Conger conger* et *Thunnus thynnus*. Ces espèces ont été débarquées au niveau de cinq principaux ports de la zone sud du Royaume : Essaouira, Agadir, Sidi Ifni, Laayoune et Dakhla, entre Janvier et décembre 2011. Le thon en conserve a été prélevé à partir des grandes surfaces et grosseries au niveau de la ville d'Agadir entre Janvier et décembre 2013. Les échantillons, après minéralisation par voie humide, ont été analysés par Spectrophotométrie d'Absorption Atomique – Four à graphite (pour le Cd et Pb) et formation de vapeurs froides (pour le Hg total). Les teneurs moyennes retrouvées sont, pour le cadmium : non décelé (ND) – 0,1 mg.kg⁻¹ poids frais (p.f.) ; le plomb : ND – 0,265 mg.kg⁻¹ p.f. et pour le Hg : 0,007 – 1,06 mg.kg⁻¹ p.f. Les concentrations retrouvées sont inférieures aux valeurs seuils fixées par la réglementation Européenne (Cd : 0,05 – 0,25 – 1,00 mg.kg⁻¹ p.f., Pb : 0,3 – 1 mg.kg⁻¹ p.f. et Hg : 0,5 – 1 mg.kg⁻¹ p.f.).

A partir de ces concentrations calculées, et de la consommation moyenne annuelle de poissons au Maroc, nous avons estimé l'apport moyen en ETM, pour un adulte marocain. Cet apport moyen varie de 0,04 à 0,25 µg.kg⁻¹ par semaine pour le cadmium, de 0,08 à 0,47 µg.kg⁻¹ par semaine pour le plomb et de 0,25 à 1,62 µg.kg⁻¹ par semaine pour le mercure. Les valeurs moyennes de l'exposition aux ETM sont inférieures aux doses hebdomadaires tolérables provisoires (DHTP) préconisées par l'OMS. D'autre part, le Quotient de danger (THQ) estimé est inférieur à 1. Par conséquent, toutes les espèces de poissons étudiées ne présentent aucun risque pour la santé des consommateurs.

Mots clés : cadmium, plomb, mercure total, produits de la pêche, DHE, DHTP, THQ.

Abstract

As a part of a specific monitoring program, lead (Pb) cadmium (Cd) and total mercury (HgT) concentrations in important species of fish from five fishing ports of the southern Kingdom of Morocco (*Sardina pilchardus*, *Scomber scombrus*, *Plectorhinchus mediterraneus*, *Trachurus trachurus*, *Octopus vulgaris*, *Boops boops*, *Sarda sarda*, *Trisopterus capellanus*, *Conger conger* and Canned tuna fish *Thunnus thynnus*). The samples were analyzed for lead and cadmium by a graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS); and for total mercury by cold vapor atomic absorption spectrometry (CVAAS). The levels of Cd, Pb and THg in muscles of fishes were not detected (ND) – 0,1; ND – 0,265 and 0,007 – 1,06 mg.kg⁻¹ww, respectively. The present study showed that different metals were present in the sample at different levels but within the maximum residual levels prescribed by the EU for the fish and shellfish from these areas. Health risks associated with these trace elements were assessed based on the target hazard quotients (THQs) and provisional tolerable weekly intake (PTWI).

Estimated weekly intakes (EWI) (Cd: 0.04 – 0.25 µg.kg⁻¹bw per week; Hg: 0.25 – 1.62 µg.kg⁻¹bw per week and Pb: 0.08 à 0.47 µg.kg⁻¹bw per week) as well as THQ < 1 were within safe limits indicated the absence of health risks through consumption of the various seafood.

Key words: Cd, Pb, HgT, fish, EWI, PTWI, THQ.