

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

M^{me} KADA BENABDALLAH Noria

Spécialité : Chimie

Option : Chimie de l'Environnement

*Contribution à l'étude de la pollution marine
par des bioindicateurs*

Soutenue le 03 juillet 2018

Devant le jury composé de :

Membres de Jury:

Présidente : M^{me} Bengharez Djamila, Professeur. Université de Sidi-Bel-Abbès

Examineurs : Mr. Benabdelli Kheloufi, Professeur. Université de Mascara

Mr. Hadjel Mohamed, Professeur. U.S.TO

Mr. Labani Abderrahmane, Professeur. Université de Saida

M^{me}. Bouyakoub Amel Zahira, MCA. Université de Bel-Abbes

Directrice de thèse : M^{me} Harrache Djamila, Professeur. Université de Sidi-Bel-Abbès

Remerciements

Tout d'abord, mes plus profonds remerciements et ma vive gratitude vont tout naturellement vers ma directrice de thèse *Madame HARRACHE Djamil*, Professeur à l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes de m'avoir accordé toute sa confiance pour son encadrement, sa haute compétence scientifique, ses précieux conseils, son dynamisme et ses qualités humaines, m'ont été d'un grand apport dans l'accomplissement de mon travail de recherche. Je lui prie d'accepter l'expression de mon respect, de ma considération et à témoigner de toute ma reconnaissance.

Je remercie chaleureusement *Madame BENGHAREZ Djamil* Professeur à l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes qui me fait l'honneur de présider le jury de soutenance de ma thèse.

J'exprime également mes vifs remerciements à Monsieur *BENABDELLI Kheloufi*, Professeur à l'université de Mascara qui a bien voulu s'intéresser à ce travail en acceptant d'en être examinateur.

Je tiens à remercier également Monsieur *HADJEL Mohamed*, Professeur à l'USTO, pour l'intérêt qu'il porte à la problématique et sa participation dans le jury de soutenance.

Mes remerciements vont également à monsieur *LABANI Abderrahmane* Professeur à l'université de Saida, d'avoir accepté de faire partie du jury et d'examiner le présent travail.

J'exprime également toute ma gratitude à *Madame BOUYAKOUB Amel Zahira*, Maître de Conférences (A) à l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes qui m'a fait l'honneur d'accepter d'évaluer mon travail.

J'adresse encore mes sincères remerciements à Madame *RAHAL Wacila* Professeur à l'université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen pour son aide lors de l'identification des espèces d'algues.

Je me fais aussi un devoir de remercier toutes les personnes qui m'ont aidé dans mon travail de terrains au cours de prélèvement de mes échantillons durant toute la période d'étude.

Dédicace

Je dédie ce travail

A ma chère mère et à la mémoire de mon père

A ma petite Inesse

A mon mari

A toute ma famille

Mes collègues, mes amies

Et tous qui me sont chers

Résumé

Les algues marines ont la capacité de fixer et accumuler les éléments naturellement présents dans l'eau de mer, mais aussi les polluants tels que les métaux lourds. En raison de leur aptitude à caractériser l'état d'un écosystème soumis à un stress environnemental ou prévoir des changements significatifs pouvant survenir à l'intérieur de ce même écosystème, les algues marines sont largement utilisées comme bioindicateurs de la pollution. La présente étude porte sur l'évaluation de la variabilité spatiale et temporelle des concentrations en éléments traces (Al , As , B, Ba , Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li , Mn, Mo, Ni , Pb , Sc , Sr , Ti , Tl , V et Zn) accumulés chez trois espèces d'algues marines : l'algue rouge (*Corallina Elongata*), l'algue verte (*Ulva Rigida*) et l'algue brune (*Dictyota dichotoma*), collectées dans six stations d'échantillonnage dans la région d'étude, dont certaines sont caractérisées par des rejets d'effluents urbains et industriels ou issus d'activité portuaire et d'autres sont des sites balnéaires. Les résultats montrent que la capacité d'accumulation dépend principalement, de la nature du métal, du site de prélèvement, des propriétés physicochimiques du milieu marin et de la saison.

Mots clés : Bioindication - Bioaccumulation – pollution - macroalgue - ETM – eau marine – effluents – Littoral de Ain Temouchent.

الخلاصة

الطحالب البحرية لديها القدرة على تثبيت وتراكم العناصر المتواجدة بشكل طبيعي في مياه البحر، وكذلك الملوثات مثل المعادن الثقيلة. وبسبب قدرتها على وصف حالة النظام البيئي المعرض لتلوث المحيط أو التنبؤ بالتغيرات الهامة التي قد تحدث داخل نفس النظام الإيكولوجي، تستخدم الطحالب البحرية على نطاق واسع كمؤشرات حيوية للتلوث. هذه الدراسة تشمل تقييم التغير المكاني. والزمني لتركيزات العناصر النزرة المتراكمة في ثلاث طحالب بحرية، الطحالب الحمراء (كورالينا إلونغاتا) الطحالب الخضراء (أولفا ريجيدا) والطحالب البنية (ديكتيوتا ديكتوماتا)، التي جمعت في ست محطات في منطقة الدراسة، التي بعضها يتميز بتدفق النفايات السائلة من المناطق الحضرية والصناعية أو من أنشطة الموانئ وأخرى مواقع خاصة بالاصطياف. وأظهرت النتائج أن قدرة التراكم تعتمد أساسا على طبيعة المعدن، موقع أخذ العينات، الخصائص الفيزيائية والكيميائية للبيئة البحرية وكذلك الموسم.

الكلمات الافتتاحية: التراكم البيولوجي - التلوث - الطحالب الكبيرة - المعادن - المياه البحرية - المخلفات السائلة - ساحل عين تموشنت.

Summary

Marine algae have the ability to fix and accumulate naturally occurring elements in seawater, but also pollutants such as heavy metals. Because of their ability to characterize the state of an ecosystem under environmental stress or to predict significant changes within the same ecosystem, marine algae are widely used as bioindicators of pollution. The present study deals with the evaluation of the spatial and temporal variability of trace element concentrations (Al, As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sc, Sr, Ti, Tl, V and Zn) accumulated in three species of marine algae: red algae (*Corallina Elongata*), green algae (*Ulva Rigida*) and brown algae (*Dictyota dichotoma*), collected in six sampling stations in the study area, some of which are characterized by discharges of urban and industrial effluents or from port activities and others are seaside sites. The results show that the accumulation capacity depends mainly on the nature of the metal, the sampling site, the physicochemical properties of the marine environment and the season.

Key words: Bioindication - Bioaccumulation - pollution - macroalga - ETM - marine water - effluents - Littoral de Ain Temouchent.

Sommaire

CHAPITRE I : Notions sur la pollution des eaux marines

Introduction générale	1
I. La pollution marine :	4
I.2. Les sources de la pollution marine :	4
I.2.1. Les sources ponctuelles :	5
I.2.2. Les sources non ponctuelles (diffuses) :	5
II. Les principaux contaminants dans le milieu marin :	6
II.1. Les nutriments (Azote et Phosphore) :	7
II.2. Les éléments persistants :	8
III. Distribution et dynamique des éléments nutritifs dans les océans :	8
III.1. L'eutrophisation et son impact écologique :	10
III.2. Comportement de l'azote et du phosphore :	12
III.2.1. L'azote :	12
III.2.2. Le Phosphore :	13
IV. L'effet de la pollution sur les organismes marins :	14
IV.1. L'effet des nutriments dans le milieu marin:	15
IV.2. L'effet des éléments métalliques :	16

CHAPITRE II : Etat de connaissances sur les algues marines et la bioindication

I. Notions Fondamentales Sur les Algues :	17
I.1. Définition :	17
I.2. Les grands groupes d'algues :	17
1.2.1. Les algues vertes (Chlorophycées) :	18
1.2.2. Les algues brunes (Phéophycées) :	19
1.2.3. Les algues rouges (Rhodophycées) :	20
I.3. Structure et morphologie des algues :	20
I.3.1. Composition de la paroi cellulaire :	22

I.4. La composition chimique des algues :	23
I. 5. Conditions de vie des algues et facteurs d'influence:	24
II. Les algues dans le domaine de l'environnement :	26
II.1. Les algues comme épurateurs des eaux :	27
II.2. Les algues comme bioindicateurs de pollution :	27
III. Bioaccumulation des métaux lourds chez l'algue :	29
III.1. Définition d'un bioindicateur :	29
III.2. Critères d'un bon bioindicateur :	30
III.3. Facteurs influant sur l'accumulation des métaux par les algues :	31
III.3.2. Influence de la température et de la salinité :	31
III.3.5. Influence des métaux :	33
III.3.6. Influence d'autres facteurs :	33
IV. Effets des métaux lourds sur les algues :	34
V. Mécanismes de fixation des métaux par algues :	36
V. 1. La Biosorption :	36
V. 2. La Bioaccumulation :	37
V. 3. Comparaison entre la biosorption et la bioaccumulation :	37
V. 4. Mécanisme du processus de fixation des métaux par les algues :	39
VI. Influence des variations saisonnières :	41
VI.1. Influence des variations saisonnières sur la croissance des algues :	41
VI.2. Influence des variations saisonnières sur la composition chimique des algues :	42
VI.3. Influence des variations saisonnières sur l'accumulation des métaux par les algues :	42
VII. Quelques d'exemples d'algues marines:	45
VII.1 Ulva Rigida	45
VII.2. Corallina elongata	46
VII.3. Dictyota dichotoma	47

CHAPITRE III: Aspects généraux sur les éléments traces métalliques (ETM), en milieu marin

Introduction :	49
I. Généralités sur les Métaux lourds – éléments traces – micro-éléments :	50
II. Classification des ETM :	52
II.1. Les éléments essentiels ou oligo-éléments :	52
II. 2. Les éléments traces non essentiels :	53
II.3. Sources des métaux :	53
II.3. 1. Les sources naturelles :	53
II.3.2. Les sources anthropiques :	55
III. Origine, Usages et toxicité des métaux pris en compte :	58
III.1. L'aluminium (Al) :	58
III.1.1. Propriétés fondamentales :	58
III.1.2. Usages et origines :	59
III.1.3. Toxicité :	59
III. 2. L'arsenic (As) :	59
III. 2. 1. Propriétés fondamentales :	59
III. 2. 2. Usages et origines :	60
III. 2. 3. Toxicité :	61
III.3. Le Bore (B) :	61
III.3. 1. Propriétés fondamentales :	61
III.3. 2. Usages et origines :	62
III.3. 3. Toxicité :	62
III.4. le Baryum (Ba) :	63
III.4. 1. Propriétés fondamentales :	63
III.4. 2. Usages et origines :	64
III.4. Toxicité:	64
III.5. Le Cadmium (Cd) :	64
III.5. 1. Propriétés fondamentales :	64
III.5. 2. Usages et origines :	65
III.5. 3. Toxicité :	66
III.6. Le Cobalt (Co) :	66

III.6. 1. Propriétés fondamentales :	66
III.6. 2. Usages et origines :	67
III.6. 3. Toxicité :	67
III.7. Le Chrome (Cr) :	67
III.7. 1. Propriétés fondamentales :	68
III.7. 2. Usages et origines :	68
III.7. 3. Toxicité :	68
III.8. Le Cuivre(Cu) :	69
III.8. 1. Propriétés fondamentales :	69
III.8. 2. Usages et origines :	70
III.8. 2. 3. Toxicité :	70
III.9. Le fer (Fe) :	71
III.9. 1. Propriétés fondamentales :	71
III.9. 2. Usages et origines :	71
III.9. 3. Toxicité :	71
III.10. Le lithium (Li) :	72
III.10. 1. Propriétés fondamentales :	72
III.10. 2. Usages et origines :	72
III.10. 3. Toxicité :	72
III.11. Le manganèse (Mn) :	73
III.11. 1. Propriétés fondamentales :	73
III.11. 2. Usages et origines :	73
III.11. 3. Toxicité :	73
III.12. Molybdène (Mo) :	74
III.12. 1. Propriétés fondamentales :	74
III.12. 2. Usages et origines :	74
III.12. 3. Toxicité :	75
III.13. Le Nickel (Ni) :	75
III.13. 1. Propriétés fondamentales :	75
III.13. 2. Usages et origines :	75
III.13. 3. Toxicité :	76
III.14. Le Plomb(Pb) :	76
III.14. 1. Propriétés fondamentales :	76

III.14. 2. Usages et origines :.....	77
III.14. 3. Toxicité :.....	77
III.15. Le Scandium (Sc) :.....	78
III.15. 1. Propriétés fondamentales :.....	78
III.15. 2. Usages et origines :.....	78
III.15. 3. Toxicité :.....	79
III.16. Le Strontium (Sr) :.....	79
III.16. 1. Propriétés fondamentales :.....	79
III.16. 2. Usages et origines :.....	80
III.17. Le Titane (Ti) :.....	81
III.17. 1. Propriétés fondamentales :.....	81
III.17. 2. Usages et origines :.....	81
III.17. 3. Toxicité :.....	81
III.18. le Thallium (Tl) :.....	82
III.18. 1. Propriétés fondamentales :.....	82
III.18. 2. Usages et origines :.....	82
III.18. 3. Toxicité :.....	83
III.19. Le Vanadium (V) :.....	83
III.19. 1. Propriétés fondamentales :.....	83
III.19.2 .Usages et origines :.....	84
III.19. 3. Toxicité :.....	84
III.20. Le Zinc :.....	84
III.20. 1. Propriétés fondamentales :.....	84
III.20.2. Usages et origines :.....	85
III.20. 3. Toxicité :.....	86
IV. Devenir des métaux dans l'environnement :.....	86
V. Métaux lourds dans le milieu marin :.....	87
VI. L'état de la pollution métallique de la Méditerranée :.....	88

CHAPITRE IV: Zone d'étude et méthodologie

I. Contexte régional :	92
I.1. Caractéristiques de la mer Méditerranéenne:	92
I.2. Présentation du cadre géographique de la zone d'étude :	94
I.3. Les principales activités économiques de la région d'étude:	95
I.3.1- L'industrie :	95
I.3.2- L'Agriculture et la pêche :	96
I.3.3- Le tourisme :	96
II. Matériels et méthodes :	96
II.1.Echantillonnage :	96
II.2.Choix des sites d'échantillonnage :	97
II.3. Description des sites de prélèvement:	97
II.3.1. Plage Terga (S1 et C1) :	98
II.3.2. Chatt El Hillel (S2 et C2):	99
II.3.4. Baie de Beni saf (S4, C4, S5, C5, S6):	100
II.3.5. Plage Rechgoun :	104
II.3.6. Le site El-Ouardina-Malous :	105
II.4. Echantillonnage des algues:	108
II.5. Campagnes de prélèvement :	108
II.5.1. Prélèvements aqueux :	109
II .5.2. Prélèvement des algues :	109
III. Traitement du matériel biologique :	110
III.1. Préparation des échantillons d'algues pour dosage des métaux :	111
III.1. 1.Séchage à l'étuve :	111
III.1. 2.Broyage des échantillons :	111
III.2. Protocoles d'extraction des éléments traces dans la matière algale :	112
III.2.1. Principe général :	112
III.2.2. Etude des processus de la minéralisation :	114
IV. Technique d'analyse :	116
IV.1. Mesure des paramètres physico-chimiques de l'eau :	116
IV.2. Matériels et méthodes d'analyses :	117

CHAPITRE V : Qualité Physico-chimique des eaux littorales de la région de Ain Temouchent

I. Introduction :	119
II. Qualité physico-chimique des affluents (oueds):	120
II. 1. Le pH :	122
II. 2. La Température :	123
II. 3. La Conductivité électrique	123
II.4. La salinité :	124
II. 5. Les Chlorures:	125
II. 6. Les Sulfates:	126
II. 7. Les Nitrates:	127
II. 8. Les Nitrites :	128
II. 9. Les Orthophosphates :	129
III. Qualité physico-chimique des eaux marines superficielles	130
III.1. Le pH :	132
III. 2. La température :	133
III. 3. La Salinité :	133
III. 4. La Conductivité électrique :	134
III. 5. Les Chlorures :	135
III.6. Les Nitrites :	136
III. 7. Les Orthophosphates :	137
IV. Discussion :	138

CHAPITRE VI : Évaluation de la biodisponibilité des ETM contenus dans quelques espèces d'algues marines

I-Introduction.....	141
II- Etude de la distribution des éléments traces métalliques dans trois espèces d'algues de la région de Ain Temouchent :	141
III. Résultats de l'accumulation des métaux chez l'algue verte (<i>Ulva rigida</i>) :	144
III.1. Evaluation de la variation spatiotemporelle des teneurs en métaux traces et métalloïdes chez l'algue verte <i>Ulva rigida</i> :	144

III.1.1. Teneurs en Fer (Fe) :.....	147
III.1. 3. Teneurs en Cuivre (Cu) :	149
III.1.4. Teneurs en Chrome (Cr) :	150
III.1. 5. Teneurs en Nickel (Ni) :.....	151
III.1.6. Teneurs en Cobalt (Co) :	152
III.1.7. Teneurs en Manganèse (Mn) :.....	153
III.1.8. Teneurs en Vanadium (V) :	154
III.1.9. Teneurs en molybdène (Mo) :.....	154
III.1.10. Teneurs en plomb (Pb) :	155
III.1.11. Teneurs en Cadmium (Cd) :.....	156
III.1.12. Teneurs en Arsenic (As):.....	157
III.1.13. Teneurs en Aluminium (Al) :.....	158
III.1.14. Teneurs en Bore (B):.....	159
III.1.15. Teneurs en Baryum (Ba) :	160
III.1.16. Teneurs en Béryllium (Be):	161
III.1.17. Teneurs en Lithium (Li):.....	162
III.1.18. Teneurs en Strontium (Sr):	163
III.1.19. Teneurs en Thallium (Tl):.....	165
III.1.20. Teneurs en Scandium (Sc):	166
III.1. 21. Teneurs en Titane (Ti) :.....	167
IV. Discussion de l'accumulation métallique dans l'algue verte <i>Ulva rigida</i> :	168
IV.1. Variation saisonnière de l'accumulation des métaux chez l'algue verte :.....	172
IV.2. Rôle des interactions métalliques dans l'algue verte :.....	176
IV.3. Rôle des propriétés physico-chimiques du milieu marin sur l'accumulation des métaux traces dans l'algue verte:	179
V. Résultats d'accumulation des métaux chez l'algue rouge (<i>Corallina elongata</i>):	181
V. 1. Evaluation de la variation spatio-temporelle des teneurs en métaux traces et métalloïdes chez l'algue rouge <i>Corallina elongata</i> :	181
V. 1.1. Teneurs en Fer (Fe) :.....	183
V. 1.3. Teneurs en Cuivre (Cu) :	185
V.1.4. Teneurs en Chrome (Cr) :	186
V. 1.5. Teneurs en Nickel (Ni) :	187
V. 1.6. Teneurs en Cobalt (Co) :	188

V. 1.7. Teneurs en Manganèse (Mn) :	189
V. 1.8. Teneurs en Vanadium (V) :	190
V. 1.9. Teneurs en plomb (Pb) :	191
V. 1.10. Teneurs en cadmium (Cd) :	192
V. 1.11. Teneurs en Arsenic (As):	193
V. 1.12. Teneurs en Aluminium (Al) :	194
V. 1.13. Teneurs en Bore (B):	195
V.1.14. Teneurs en Baryum (Ba) :	196
V. 1.15. Teneurs en Béryllium (Be):	197
V. 1.16. Teneurs en Lithium (Li):	198
V. 1.17. Teneurs en Titane (Ti) :	199
VI. Discussion de l'accumulation métallique dans l'algue rouge <i>Corallina elongata</i> :	200
VI.1. Variation saisonnière de l'accumulation des métaux chez l'algue rouge:	202
VI.2. Rôle des interactions métalliques dans l'algue rouge :	204
VI.3. Rôle des propriétés physico-chimiques du milieu marin sur l'accumulation des métaux traces dans l'algue rouge:	207
VII. Résultats de l'accumulation des métaux chez l'algue Brune <i>Dictyota dichotoma</i> :	209
VII.1. Evaluation de la variation temporelle des teneurs métalliques chez l'algue Brune <i>Dictyota dichotoma</i> :	209
VII.1.1. Teneurs en Fer (Fe) :	210
VII.1.2. Teneurs en Zinc (Zn):	211
VII.1.3. Teneurs en Cuivre (Cu) :	211
VII.1.4. Teneurs en Chrome (Cr) :	212
VII.1.5. Teneurs en Nickel (Ni) :	213
VII.1.6. Teneurs en Cobalt (Co) :	213
VII.1.7. Teneurs en Manganèse (Mn) :	214
VII.1.8. Teneurs en Vanadium (V) :	215
VII.1.9. Teneurs en Molybdène (Mo) :	215
VII.1.10. Teneurs en plomb (Pb) :	216
VII.1.11. Teneurs en Cadmium (Cd) :	217
VII.1.12. Teneurs en Arsenic (As):	218
VII.1.13. Teneurs en Aluminium (Al) :	219
VII.1.14. Teneurs en Bore (B):	219
VII.1.15. Teneurs en Baryum (Ba) :	220

VII.1.16. Teneurs en Lithium (Li):.....	221
VII.1.17. Teneurs en Titane (Ti) :	221
VII.1.18. Teneurs en Scandium (Sc):	222
VIII. Discussion de l'accumulation métallique d'algue Brune :.....	223
VIII.1. Variation saisonnière de l'accumulation des métaux chez l'algue brune:	225
VIII.2. Rôle des interactions métalliques d'algue brune :.....	227
VIII.3. Rôle des propriétés physico-chimiques du milieu marin sur l'accumulation des métaux traces dans l'algue brune:	46
IX. Présentation des résultats de l'accumulation métallique chez les trois espèces d'algues du littoral de Ain Temouchent.	232
IX.1. Bilan de la bioaccumulation métallique chez les trois espèces d'algues	234
IX.2. Comparaison des données avec les travaux de la littérature:	238
IX.3. Comparaison des concentrations moyennes des métaux lourds dans les espèces d'algues avec ceux de la littérature de la même région.	242
IX.4. Estimation de l'évolution de la contamination métallique chez les algues	243
IX.4. 1. L'Indice de Sélectivité Métallique (ISM)	243
IX.4. 2. L'Indice de sélectivité des espèces (ISE)	245
IX.4. 3. Ordre d'accumulation des algues en éléments métalliques	247
IX.4. 4. Ordre d'accumulation des éléments métalliques :.....	248
IX.4. 5. L'indice de pollution métallique (IPM)	255
Conclusion générale.....	258

Liste des Figures

Chapitre I

Figure I.1 : Photo illustrant l'eutrophisation marine	11
---	----

Chapitre II

Figure II.1 : Photo d'algues vertes (Ulvales, Chlorophyta) formant une marée verte	18
Figure II.2 : Photo d'un champ d'algues brunes (<i>Laminaria digitata</i>) émergé à marée basse	19
Figure II.3 : Photo d'algues rouges	20
Figure II.4 : Les composantes correspondantes aux plantes terrestres et aux algues	21
Figure II.5. Structure de la paroi cellulaire dans Phéophycée	22
Figure II.6 : Réponse des algues à une augmentation de la concentration métallique dans le milieu (a) : métaux non essentiels, (b) : métaux essentiels)	35
Figure II.7. Les voies d'absorption des cations potentiellement toxiques et les sites possibles (1-7) des mécanismes de tolérance	40
Figure II.8: Photo de l'algue <i>Ulva rigida</i>	45
Figure II.9: Photo de l'algue <i>Corallina elongata</i>	46
Figure II.10 : Photo de l'algue <i>Dictyota dichotoma</i>	47

Chapitre III

Figure III.1: Cycle géochimique simplifié des métaux lourds	54
Figure III.2 : Les points chauds de pollution (pleins cercles rouges) le long des côtes méditerranéennes	90

Figure IV.1 : Géographie de la mer Méditerranée	92
Figure IV.2 : Situation géographique de la côte de Ain Temouchent	94
Figure IV.3 : Localisation des sites d'échantillonnage des eaux marines, des effluents liquides et des algues le long de la côte de Ain Temouchent.....	98
Figure IV.4: Photo d'Oued Tafna plongeant dans la partie Est de la baie.....	100
Figure IV.5 : Localisation du port de pêche de Beni Saf et de la plage du puits.....	101
Figure IV.6: Photo de la Plage de Sidi Boucif (site de prélèvement des algues).....	102
Figure IV.7: Photo de la Plage de Sidi Boucif (déversement des eaux usées).....	102
Figure IV.8: Photo du site Ferphos (port de Beni saf) (Site de prélèvement des algues)	103
Figure IV.9: Photo de la Plage du puits (Beni Saf) (site de prélèvement des algues).....	104
Figure IV.10: Photo de la Plage de Rechgoun (site de prélèvement des algues).....	105
Figure IV.11 : Photo de la plage Malous	106
Figure IV.12 : Chronologie de différentes campagnes de prélèvements des eaux marines et des effluents liquide dans la côte de la région de Ain Temouchent.....	109
Figure IV.13 : Chronologie de différentes campagnes de prélèvements des trois espèces d'algues benthiques dans la cote de la région de Ain Temouchent	110
Figure IV.14: Protocole expérimental utilisé pour le dosage des métaux dans les échantillons d'algues.....	113
Figure IV.15 : Photo de Trace CLEAN (photo originale).....	114
Figure IV.16: Photo de la Mini-centrifugeuse utilisée (photo originale).....	115

Chapitre V:

Figure V. 1 : Variation spatiotemporelle des valeurs de pH des affluents d'oueds et des effluents au niveau du littorale de Ain Temouchent.....	122
Figure V. 2: Variation spatiotemporelle des valeurs de température des affluents d'oueds et des effluents au niveau du littorale de Ain Temouchent.....	123
Figure V. 3: Variation spatiotemporelle des valeurs de la Conductivité électrique des affluents d'oueds et des effluents au niveau du littorale de Ain Temouchent	124
Figure V. 4 : Variation spatiotemporelle des valeurs de la salinité des affluents d'oueds et des effluents au niveau du littorale de Ain Temouchent.....	125
Figure V. 4: Variation spatiotemporelle des valeurs des chlorures des affluents d'oueds et des effluents au niveau du littorale de Ain Temouchent.....	126
Figure V. 6 : Variation spatiotemporelle des concentrations des sulfates des affluents d'oueds et des effluents au niveau du littorale de Ain Temouchent.....	127
Figure V. 7 : Variation spatiotemporelle des concentrations des nitrates des affluents d'oueds et des effluents au niveau du littorale de Ain Temouchent.....	128

Figure V. 8 : Variation spatiotemporelle des concentrations des Nitrites des affluents d'oueds et des effluents au niveau du littorale de Ain Temouchent	129
Figure V. 9 : Variation spatiotemporelle des concentrations des orthophosphates des affluents d'oueds et des effluents au niveau du littorale de Ain Temouchent	130
Figure V. 10 : Variation spatiotemporelle du pH des eaux marines	132
Figure V. 11 : Variation spatiotemporelle de la température des eaux marines.....	133
Figure V. 12 : Variation spatio-temporelle de la salinité des eaux marines	134
Figure V. 13 : Variation spatiotemporelle de la conductivité électrique des eaux marines	135
Figure V. 14 : Variation spatiotemporelle des teneurs en chlorures des eaux marines	135
Figure V. 15 : Variation spatiotemporelle des concentrations en nitrites des eaux marines.....	136
Figure V. 16 : Variation spatiotemporelle des concentrations en orthophosphates des eaux marines.....	137

Chapitre VI

Figure VI.1 : Photo d'un échantillon d'algue verte <i>Ulva rigida</i> collecté dans la côte de Ain temouchent	142
Figure VI. 2 : Photo d'un échantillon d'algue brune <i>Dictyota dichotoma</i> collecté au niveau de Chatt El Hillel.....	143
Figure VI.3 : Photos d'échantillons d'algues rouges " <i>Corallina elongata</i> collectés dans la côte de Béni saf. (a) : des échantillons d'algues rouges <i>Corallina elongata</i> ; (b) : agrandissement (10x) d'un échantillon d'algue rouge <i>Corallina elongata</i>	143
Figure VI. 4 : a. Variation spatio-temporelle des teneurs en Fe dans l'algue verte <i>Ulva rigida</i> au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.....	147
Figure VI. 5: a. Variation spatio-temporelle des teneurs en Zn dans l'algue verte <i>ulva rigida</i> au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.....	147
Figure VI.6: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Cu dans l'algue verte <i>ulva rigida</i> au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.....	149
Figure VI. 7 : a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Cr dans l'algue verte <i>ulva rigida</i> au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.....	150

Figure VI. 8 : a. Variation spatio-temporelle des teneurs en Ni dans l'algue verte <i>ulva rigida</i> au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.....	151
Figure VI. 9: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Co dans l'algue verte <i>ulva rigida</i> au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.	152
Figure VI. 10: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Mn dans l'algue verte <i>ulva rigida</i> au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.....	153
Figure VI. 11 : a. Variation spatiotemporelle des teneurs en V dans l'algue verte <i>ulva rigida</i> au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.	154
Figure VI. 12 : a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Mo dans l'algue verte <i>ulva rigida</i> au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.	155
Figure VI. 13 : a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Pb dans l'algue verte <i>ulva rigida</i> au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.	156
Figure VI. 14: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Cd dans l'algue verte <i>ulva rigida</i> au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.	157
Figure VI. 15: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en As dans l'algue verte <i>ulva rigida</i> au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.....	158
Figure VI. 16: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Al dans l'algue verte <i>ulva rigida</i> au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.	159
Figure VI. 17: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en B dans l'algue verte <i>ulva rigida</i> au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.	160
Figure VI. 18: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Ba dans l'algue verte <i>ulva rigida</i> au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.	161
Figure VI. 19: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Be dans l'algue verte <i>ulva rigida</i> au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.	162
Figure VI. 20: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Li dans l'algue verte <i>ulva rigida</i> au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.	163

Figure VI. 21: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Sr dans l'algue verte <i>ulva rigida</i> au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.....	164
Figure VI. 22: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Tl dans l'algue verte <i>ulva rigida</i> au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.....	165
Figure VI. 23: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Sc dans l'algue verte <i>ulva rigida</i> au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.....	166
Figure VI. 24: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Ti dans l'algue verte <i>ulva rigida</i> au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.....	167
Figure VI. 25 : a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Fe dans l'algue rouge <i>Corallina elongata</i> au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.	183
Figure VI. 26: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Zn dans l'algue rouge <i>Corallina elongata</i> au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.	184
Figure VI. 27: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Cu dans l'algue rouge <i>Corallina elongata</i> au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximale et moyennes du même élément.	185
Figure VI. 28: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Cr dans l'algue rouge <i>corallina elongata</i> au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.	186
Figure VI. 29: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Ni dans l'algue rouge <i>corallina elongata</i> au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.	187
Figure VI. 30: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Co dans l'algue rouge <i>corallina elongata</i> au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.	188
Figure VI. 31: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Mn dans l'algue rouge <i>corallina elongata</i> au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.	189
Figure VI. 32: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en V dans l'algue rouge <i>corralina elongata</i> au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.	190
Figure VI. 33: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Pb dans l'algue rouge <i>corralina elongata</i> au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximale et moyennes du même élément.....	191

Figure VI. 34: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Cd dans l'algue rouge <i>Corallina elongata</i> au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.	192
Figure VI. 35: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en As dans l'algue rouge <i>corralina elongata</i> au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.....	193
Figure VI. 36: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Al dans l'algue rouge <i>corralina elongata</i> au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.	194
Figure VI. 37: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en B dans l'algue rouge <i>corralina elongata</i> au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.	195
Figure VI. 38: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Ba dans l'algue rouge <i>corralina elongata</i> au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.....	196
Figure VI. 39: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Be dans l'algue rouge <i>Corallina elongata</i> au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.	197
Figure VI. 40: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Li dans l'algue rouge <i>Corallina elongata</i> au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.....	198
Figure VI. 41: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Ti dans l'algue rouge <i>Corallina elongata</i> au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.	199
Figure VI. 42 : Variation temporelle des teneurs en Fe dans l'algue brune <i>Dictyota dichotoma</i> collectée au niveau de Chatt El Hillel.	210
Figure VI. 43 : Variation temporelle des teneurs en Zn dans l'algue brune <i>Dictyota dichotoma</i> collectée au niveau de Chatt El Hillel.	211
Figure VI. 44 : Variation temporelle des teneurs en Cu dans l'algue brune <i>Dictyota dichotoma</i> collectée au niveau de Chatt El Hillel.	212
Figure VI. 45 : Variation temporelle des teneurs en Cr dans l'algue brune <i>Dictyota dichotoma</i> collectée au niveau de Chatt El Hillel.	212
Figure VI. 46 : Variation temporelle des teneurs en Ni dans l'algue brune <i>Dictyota dichotoma</i> collectée au niveau de Chatt El Hillel.	213
Figure VI. 47 : Variation temporelle des teneurs en Co dans l'algue brune <i>Dictyota dichotoma</i> collectée au niveau de Chatt El Hillel.	214
Figure VI. 48 : Variation temporelle des teneurs en Mn dans l'algue brune <i>Dictyota dichotoma</i> collectée au niveau de Chatt El Hillel.	214
Figure VI. 49 : Variation temporelle des teneurs en V dans l'algue brune <i>Dictyota dichotoma</i> collectée au niveau de Chatt El Hillel	215

Figure VI. 50: Variation temporelle des teneurs en Mo dans l'algue brune <i>Dictyota dichotoma</i> collectée au niveau de Chatt El Hillel.	216
Figure VI. 51 : Variation temporelle des teneurs en Pb dans l'algue brune <i>Dictyota dichotoma</i> collectée au niveau de Chatt El Hillel.	217
Figure VI. 52 : Variation temporelle des teneurs en Cd dans l'algue brune <i>Dictyota dichotoma</i> collectée au niveau de Chatt El Hillel.	218
Figure VI. 53 : Variation temporelle des teneurs en As dans l'algue brune <i>Dictyota dichotoma</i> collectée au niveau de Chatt El Hillel.	218
Figure VI. 54 : Variation temporelle des teneurs en Al dans l'algue brune <i>Dictyota dichotoma</i> collectée au niveau de Chatt El Hillel	219
Figure VI. 55 : Variation temporelle des teneurs en B dans l'algue brune <i>Dictyota dichotoma</i> collectée au niveau de Chatt El Hillel	220
Figure VI. 56 : Variation temporelle des teneurs en Ba dans l'algue brune <i>Dictyota dichotoma</i> collectée au niveau de Chatt El Hillel	220
Figure VI. 57 : Variation temporelle des teneurs en Li dans l'algue brune <i>Dictyota dichotoma</i> collectée au niveau de Chatt El Hillel	221
Figure VI. 58: Variation temporelle des teneurs en Ti dans l'algue brune <i>Dictyota dichotoma</i> collectée au niveau de Chatt El Hillel.	222
Figure VI. 59 : Variation temporelle des teneurs en Sc dans l'algue brune <i>Dictyota dichotoma</i> collectée au niveau de Chatt El Hillel	222

Liste des Tableaux

Tableau II.1 : Comparaison entre la biosorption et la bioaccumulation dans l'algue	38
Tableau III. 1 : Classes de métaux et de métalloïdes par rapport aux organismes vivants.....	50
Tableau IV.1 : Caractéristiques des stations de prélèvement des eaux marines, des effluents liquides et des algues dans la zone d'étude.....	107
Tableau V.1 : Principaux paramètres physico-chimiques de quelques affluents (d'oueds) et des effluents au niveau du littoral de Ain Temouchent.....	121
Tableau V. 2. Les caractéristiques physicochimiques des eaux marines de la région de Ain Temouchent.....	131
Tableau VI.1 : Teneurs en métaux et métalloïdes ($\mu\text{g/g}$ de PS) accumulées dans l'algue <i>Ulva rigida</i> , dans les cinq stations d'échantillonnage du littoral de Ain Temouchent	145
Tableau VI.2 : Matrice de corrélation entre les ETM accumulés chez l'algue verte <i>Ulva rigida</i> du littoral de Ain Temouchent.....	177
Tableau VI.3 : Matrice de corrélation entre les métaux accumulés chez l'algue verte <i>ulva rigida</i> et les principaux paramètres physico chimiques de l'eau de mer du littoral de la région de Ain Temouchent.....	180
Le Tableau VI.4 : Teneurs globales des éléments métalliques ($\mu\text{g/g}$ de PS) chez l'algue <i>Corallina elongata</i> , dans les quatre stations d'échantillonnage de la baie de Béni Saf	182
Le Tableau VI.5: Matrice de corrélation entre les ETM analysés chez l'algue rouge <i>Coralina elongata</i> du littoral de Ain Temouchent	206
Le Tableau VI.6 : Matrice de corrélation entre les éléments métalliques et les paramètres hydrologiques de l'eau de mer chez l'algue rouge <i>Corallina elongata</i> , du littoral de la région de Ain Temouchent.	208
Tableau VI.7 : Teneurs métalliques ($\mu\text{g/g}$ de PS) accumulées dans l'algue brune <i>Dictyota dichotoma</i> , collectée au niveau de Chatt El Hillel (côte de Ain Témouchent).	209
Tableau VI.8: Matrice de corrélation entre les métaux analysés chez l'algue brune <i>Dictyota dichotoma</i> , collectée au niveau de Chatt El Hillel (Ain Temouchent).	46
Tableau VI.9 : Matrice de corrélation entre les métaux détectés chez l'algue brune <i>Dictyota dichotoma</i> et les paramètres hydrologiques de l'eau de mer de Chatt El Hillel	46
Tableau VI. 10 : Tableau récapitulatif des teneurs métalliques ($\mu\text{g/g}$ de PS) accumulées dans les trois algues au niveau de six stations d'échantillonnage dans le littoral d'Ain Temouchent..	232
Tableau VI. 11 : Teneurs des ETM ($\mu\text{g/g}$ en poids sec) chez différentes macroalgues de divers écosystèmes côtiers.	46
Tableau VI.12 : Teneurs métalliques moyennes ($\mu\text{g/g}$ en poids sec) chez différentes algues de la même région.	242

Tableau VI. 13 : Indice de sélectivité des métaux (ISM (%)) pour chaque espèce (%)	244
Tableau VI.14: Indice de sélectivité des espèces (ISE (%)) pour chaque métal (%) :.....	245
Tableau VI.15 : Ordre d'accumulation des algues en éléments métalliques :	247
Tableau VI.16 : Ordre d'accumulation global des éléments métalliques dans les algues au niveau des sites d'étude :.....	249
Tableau VI.17 : Ordre d'accumulation des éléments métalliques pour chaque classe dans les algues au niveau des sites d'étude :.....	250
Tableau VI.18 : L'indice de pollution métallique (IPM) de chaque site pour les trois espèces d'algues étudiées.....	255

Glossaire

Hydrosphère : est un terme désignant l'ensemble des zones d'une planète où l'eau est présente. Elle concerne aussi bien l'eau sous forme liquide (océans, fleuves, nappes phréatiques, etc.), que sous forme solide (glaciers, banquise, neige éternelle, etc.) ou sous forme gazeuse (vapeur d'eau). Il y a donc recoupement avec les notions de cryosphère pour l'eau à l'état solide, et d'atmosphère pour la vapeur d'eau.

Lithosphère : (littéralement, la « boule de pierre ») est l'enveloppe terrestre rigide de la surface de la Terre. Elle comprend la croûte terrestre et une partie du manteau supérieur.

Biosphère : est l'ensemble des organismes vivants et leurs milieux de vie, donc la totalité des écosystèmes présents que ce soit dans la lithosphère, l'hydrosphère et l'atmosphère.

Trophique : le terme *trophique* se rapporte à tout ce qui est relatif à la nutrition d'un *tissu* vivant ou d'un organe. Par exemple, une relation trophique est le lien qui unit le prédateur et sa proie dans un écosystème.

Phytoplancton : c'est-à-dire l'ensemble des organismes végétaux vivant en suspension dans l'eau. Plus précisément il s'agit de l'ensemble des espèces de plancton autotrophes vis-à-vis du carbone (y compris des bactéries telles que les cyanobactéries, anciennement "algues bleu-vert").

Oligotrophe : Un milieu **oligotrophe** (du grec *oligo*, « peu », et *trophein*, « nourrir »), est le contraire d'un milieu eutrophe. C'est un milieu particulièrement pauvre en éléments nutritifs. Quand le milieu est moyennement riche en nutriments, il est dit mésotrophe.

Zooplancton : est un plancton animal. Il se nourrit de matière vivante, certaines espèces étant herbivores et d'autres carnivores.

Hydrophytes : une plante **hydrophyte** est un type de plante qui vit en partie ou totalement immergée dans l'eau (les bourgeons dormants et les feuilles sont dans l'eau) une bonne partie de l'année voire toute l'année.

Biomagnification (ou bioamplification) décrit le processus par lequel les taux de certaines substances croissent à chaque stade du réseau trophique (chaîne alimentaire). Cette notion entre dans le cadre plus global de la bioconcentration, terme recouvrant les phénomènes amenant une matrice biologique (biocénose) à être plus contaminée que son environnement (biotope).

Phycotoxine : une toxine produite par les algues, notamment les algues unicellulaires (phytoplancton).

Diatomées : embranchement de microalgues unicellulaires (de 2 µm à 1 mm) présentes dans tous les milieux aquatiques et majoritaires dans certains biofilms.

Dinophytes (*Dinophyta*), encore appelées **Dinoflagellés** , sont des micro-organismes aquatiques Ils sont très diversifiés, en particulier par leurs comportements alimentaires.

Les eucaryotes (ou **Eukaryota**) sont un domaine regroupant tous les organismes, unicellulaires ou pluricellulaires, qui se caractérisent par la présence d'un noyau et généralement de mitochondries dans leurs cellules.

Procaryote (ou **Prokaryota**) : être vivant dont la structure cellulaire ne comporte pas de noyau, et presque jamais d'organites membranés (la seule exception étant les thylakoïdes chez les cyanobactéries). Il s'agit (très vaguement) des microorganismes unicellulaires simples qu'on nomme informellement *bactéries*, et qui se divisent en archées et en eubactéries

Le terme de **caroténoïde** regroupe les molécules des familles des carotènes et des xanthophylles. Les caroténoïdes sont des pigments plutôt orange et jaunes répandus chez de très nombreux organismes vivants. Liposolubles, ils sont en général facilement assimilables par les organismes.

Macrophyte : terme générique pour désigner tous les végétaux aquatiques visibles à l'œil nu. Que ce soit les phanérogames (plantes à fleur), des rhodophytes (algues rouges), chlorophytes (algues vertes), ou des phaeophytes (algues brunes).

Mésocosme : est une des formes d'*écotron*. C'est un lieu confiné et contrôlé ou semi-contrôlé où un expérimentateur peut faire varier tout ou partie des paramètres du milieu ; sol, hygrométrie, température, teneur de l'air en CO₂ ou polluants, etc

Méandre, qui doit son nom à un fleuve de Turquie, est une sinuosité très prononcée du cours d'un fleuve ou rivière, qui se produit naturellement lorsque le courant est suffisant pour éroder les berges en présence de matériaux plus résistants, d'embâcles ou de barrages de castors. Le début de sinuosités naturelles est accentué par la force centrifuge qui exerce une pression sur la partie extérieure de la courbe. Sa courbure est essentiellement due à une faible pente.

Upwelling : la **remontée d'eau** [□](*upwelling* en anglais) est un phénomène océanographique qui se produit lorsque de forts vents marins (généralement des vents saisonniers) poussent l'eau de surface des océans laissant ainsi un vide où peuvent remonter les eaux de fond et avec elles une quantité importante de nutriments.

INTRODUCTION GENERALE

Face à l'accroissement très important de l'urbanisation et de l'industrialisation dans les régions côtières, les milieux marins sont soumis à des pressions anthropiques, particulièrement en termes de pollution. Cette pollution marine engendrée par le déversement des eaux usées et les effluents industriels mal traités ou parfois non traités est l'une des formes les plus répandues et les plus dommageables pour l'ensemble des écosystèmes marins côtiers de la planète (**Espinosa et al., 2007**). La pollution des milieux marins par les métaux lourds constitue l'un des problèmes majeurs en toxicologie environnementale (**Kaimoussi et al., 1998**). A cause de leur potentielle toxicité, de leur persistance, et de leur aptitude à s'accumuler dans le biota et les chaînes alimentaires, ces polluants se retrouvent à des concentrations toxiques dans les organismes marins (**Neathery et Miller, 1975 ; Dorn, 1979 ; Cumont, 1984**) et sont considérés comme de sérieux contaminants de l'environnement aquatique (**Schüürmann et Market, 1998 ; Islam et Tanaka, 2004 ; Ikem et Egiebor, 2005**). Les macroalgues sont parmi les organismes les plus complexes et les plus fiables dans les études de la pollution par les métaux lourds en raison de leur taux rapide d'accumulation du métal à partir des solutions aqueuses (**Phillips, 1977**).

Le transfert des métaux du milieu récepteur aux organismes dépend des concentrations présentes dans les différentes sources de contamination et est influencé par divers facteurs écologiques et physiologiques (**Ettajani, 2001 ; Wang, 2001**). Cependant, les analyses physico-chimiques traditionnelles ne fournissent que des informations ponctuelles sur l'état du milieu et ne permettent pas de mesurer l'impact des contaminants sur les différents organismes, populations et communautés peuplant un milieu donné (**Kaiser, 2001**). En effet, les concentrations des substances potentiellement toxiques dans l'eau de mer sont extrêmement faibles et varient considérablement dans l'espace et dans le temps de sorte que leur détermination est difficile et les données obtenues sont pratiquement d'intérêt douteux (**Phillips, 1977**). Les conditions du milieu naturel sont altérées, par exemple dans le cas de contamination par des polluants, certaines espèces, plus sensibles que d'autres, peuvent être affectées de plusieurs façons reflétant ainsi un déséquilibre des conditions initiales du milieu naturel. Ainsi, ces indicateurs biologiques, en raison de leur

capacité à caractériser l'état d'un écosystème soumis à un stress environnemental, permettent de détecter ou prévoir des changements significatifs pouvant survenir à l'intérieur de ce même écosystème (Kaiser, 2001; Sammarco et al., 2007 ; Daby, 2006; Markert et al., 2003). A titre d'exemple, les algues marines sont connues par leur capacité à fixer et accumuler les éléments naturellement présents dans l'eau de mer, mais aussi les polluants tels que les métaux lourds, et elles sont largement utilisées comme bioindicateurs de la pollution (Ho. Y. S., 1987 ; Haree. L et al., 1994 ; Herut. B et al., 1996). L'évaluation de la qualité des eaux littorales est un moyen pour prévenir tout risque pour la santé humaine, ainsi que pour les organismes marins. Elle permet de déterminer les impacts de divers rejets éventuels.

L'objectif de cette étude est d'évaluer le degré d'altération du milieu marin du littoral de Ain Temouchent, par des bioindicateurs accumulateurs de métaux traces (ETM). Par conséquent, la présente étude portera sur l'évaluation de la variabilité spatiale et temporelle des concentrations en éléments traces (Al , As , B, Ba , Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li , Mn, Mo, Ni , Pb , Sc , Sr , Ti , Tl , V et Zn) accumulés chez trois espèces d'algues marines : l'algue verte (*Ulva Rigida*), l'algue rouge (*Corallina Elongata*), et l'algue brune (*Dictyota dichotoma*), collectées dans six stations d'échantillonnage situées dans la côte de Ain Temouchent et Beni saf, dont certaines sont caractérisées par des rejets (d'effluents urbains et industriels, d'affluents d'oueds ou issus d'activité portuaire) et d'autres sont des sites balnéaires.

Nous tenterons aussi d'étudier l'influence des variations des propriétés physico-chimiques du milieu marin et d'autres facteurs tels que ceux liés à la nature de l'algue, la réponse du métal accumulé dans le tissu algal, les interactions entre métaux et la variation saisonnière, sur le degré de la bioaccumulation des micropolluants métalliques dans les macroalgues.

La présente thèse sera articulée comme suit :

Chapitre I : Nous aborderons dans le premier chapitre, les différents aspects de la pollution marine. Cet état des connaissances qui portera principalement sur les principaux contaminants et cycle des éléments nutritifs dans l'eau de mer, les effets de ces nutriments et polluants sur les organismes marins, sera un support utile pour la compréhension de la bioindication.

Chapitre II : Nous présenterons des notions fondamentales sur les algues marines. Cette description exhaustive représente l'outil (la bioindication), que nous avons utilisé pour évaluer l'état de pollution du milieu marin.

Chapitre III : Un état des connaissances sur la pollution métallique sera dressé dans ce chapitre. Nous présenterons les différents ETM pouvant être présents dans l'eau de mer, leur source ainsi que leur toxicité.

Chapitre IV : Comme première partie expérimentale, nous décrirons la zone d'étude ainsi que l'échantillonnage. Ce chapitre sera aussi consacré à la description de la préparation des algues, des protocoles d'extraction et de dosage des éléments métalliques dans la matière algale. Les espèces d'algues choisies pour la bioindication sont : l'algue rouge (*Corallina Elongata*), l'algue verte (*Ulva Rigida*) et l'algue brune (*Dictyota dichotoma*), collectées au niveau de six sites d'échantillonnage, au niveau du littoral de Ain Temouchent: Chatt El Hillel (oued el Hallouf), plage de Sidi Boucif (Beni Saf), port de Beni Saf, plage de puits (Beni Saf), plage de Rechgoun et celui de Malous. Le choix de ces sites d'étude sera justifié par rapport à la distribution des activités anthropiques ainsi que la disponibilité des algues.

Chapitre V : Dans une deuxième approche expérimentale, nous nous proposerons : i) d'établir un diagnostic global de la qualité physico chimique des eaux marines situées au niveau des stations de collecte des algues et ii) déterminer les principaux paramètres physicochimiques des affluents et des rejets d'eaux usées pouvant modifier les caractéristiques naturelles de l'eau de mer et par conséquent influencer l'accumulation des métaux traces chez les algues.

Chapitre VI : Les résultats du dosage des ETM dans les macroalgues seront présentés dans ce chapitre. Issue de l'interprétation des résultats, nous tenterons de déterminer les facteurs influençant la capacité d'accumulation des ETM dans le milieu marin choisi.

Enfin, pour conclure, le degré d'accumulation des métaux dans chaque type d'algue nous permettra d'identifier le degré de pollution des eaux marines choisies dans le littoral de Ain Témouchent et Béni saf.

I. La pollution marine :

La pollution marine est définie, selon **GESAMP (1989, 1991)**, comme étant l'introduction par l'homme, directement ou indirectement, de substances ou d'énergie dans le milieu marin (y compris les estuaires) entraînant des effets néfastes tels que dommages aux ressources biologiques, dangers pour la santé humaine, entraves aux activités marines (y compris la pêche), une altération de la qualité de l'eau de mer du point de vue de son utilisation et une réduction de la valeur d'agrément du milieu marin. En effet, un polluant ou contaminant est une substance naturelle ou d'origine anthropogénique que l'homme introduit dans un biotope donné dont elle était absente ou encore dont il modifie et augmente la teneur lorsqu'elle y est spontanément présente (**Ramade, 2002**). Il en ressort que la notion d'origine anthropique est importante.

L'eau devient polluée lorsque des substances étrangères, quelle qu'en soit la raison, pénètrent dans l'environnement et sont transportées dans le cycle de l'eau. Ces substances, connues sous le nom de polluants, contaminent l'eau et sont parfois nuisibles aux personnes et à l'environnement. Par conséquent, la pollution de l'eau est tout changement dans l'eau qui le rend nuisible aux organismes (**National Oceanic and Atmospheric Administration report 2003**).

Les activités anthropiques engendrent l'introduction d'une quantité considérable de produits chimiques dans l'écosystème côtier marin qui peuvent présenter des propriétés toxiques susceptibles de causer des dommages multiples au niveau des organismes, des populations et des écosystèmes (**Nordberg et al. 2007, Amiard, 2011**).

I.2. Les sources de la pollution marine :

La pollution peut se produire par des phénomènes «naturels» autant que par des moyens anthropiques (**National Oceanic and Atmospheric Administration, 2003**).

La majeure partie des polluants rejetés dans l'environnement parvient au milieu marin, soit indirectement par les rivières, le ruissellement ou l'atmosphère, soit directement par les rejets à la mer d'origine urbaine, agricole, ou industrielle (**Lakaze, 1993**). Or, la capacité naturelle des zones côtières à disperser et assimiler les polluants est limitée

(**IFREMER, 2003**) et la pollution chimique de l'eau de mer pourrait rapidement atteindre des niveaux alarmants dans certaines zones industrielles (**Ecodit-Iaurif, 1997**). Localement ces apports peuvent modifier la qualité du milieu, empêcher ou freiner le développement de certaines activités (**Bousquet, 2003**).

Les sources de contaminants de l'eau marine sont divisées en deux principales catégories : les sources ponctuelles et les sources non ponctuelles.

I.2.1. Les sources ponctuelles :

Elles sont concentrées sur une faible superficie localisée dans des endroits fixes et sont relativement faciles à identifier (**Brémond et Perrodon, 2005**). Il peut s'agir de rejets provenant, par exemple, de fermes d'aquaculture.

I.2.2. Les sources non ponctuelles (diffuses) :

Les sources non ponctuelles proviennent de trois principaux secteurs: urbain, industriel, agricole et atmosphérique. La majeure partie des polluants rejetés dans l'environnement parvient au milieu marin, soit directement par les rejets à la mer d'origine urbaine, agricole et industrielle ou par déballastages et forage off-shore soit indirectement par des apports fluviaux, le ruissellement et par l'atmosphère, (**Lakaze, 1993 ; Bellan-Santini et al., 1994**)

I.2.2.1. La pollution urbaine :

Cette pollution est provoquée par les rejets des eaux usées d'origine domestique et industrielle. La pollution engendrée par le déversement des eaux usées est l'une des formes de pollution les plus répandues et les plus dommageables pour l'ensemble des écosystèmes marins côtiers de la planète (**Espinosa et al., 2007**).

Leurs rejets dans le milieu marin peuvent avoir des effets néfastes sur la faune et la flore. Lorsqu'elles ne sont pas traitées convenablement, les eaux usées d'origine domestique transportent avec elles des quantités excessives de nutriments, des bactéries pathogènes et de la matière en suspension (**Siung-Chang, 1997**) alors que

celles d'origine industrielle renferment des polluants organiques et inorganiques (Kaiser, 2001).

1.2.2.2. La pollution agricole :

Les eaux d'irrigation, de ruissellement ou d'infiltration qui traversent les zones agricoles peuvent être chargées de produits phytosanitaires, de composés azotés et phosphatés, de métaux lourds, d'engrais, de sols érodés et d'autres polluants (Brisou, 1976, Pitt et al., 2005). Ce type de pollution peut avoir un impact très important sur le milieu aquatique et sur les écosystèmes marins.

1.2.2.3. La pollution atmosphérique :

Le compartiment atmosphérique, comme tout autre compartiment naturel tel que l'hydrosphère, la lithosphère ou la biosphère, participe au stockage et au transfert des éléments chimiques au sein des grands cycles biogéochimiques (Pédro, 2007 ; Rauch et Pacyna, 2009). En effet, la contribution atmosphérique en azote et en éléments métalliques traces est une voie d'entrée non négligeable dans les réseaux trophiques (Ulrich et Pankrath, 1983).

II. Les principaux contaminants dans le milieu marin :

Les polluants peuvent être classés de la façon suivante :

- Ceux qui sont facilement décomposés par des processus organiques et sont connus comme polluants non conservateurs (par exemple des nutriments organiques tels que l'azote et le phosphore).

D'autres polluants ne peuvent pas être décomposés par des procédés organiques et peuvent être très persistants dans l'environnement, ils sont connus sous le nom de polluants conservateurs (par exemple métaux lourds, PCB, etc.) (Kennington et McKenna, 2013)

II.1. Les nutriments (Azote et Phosphore) :

Les nutriments excessifs qui pénètrent dans le milieu marin par les eaux de ruissellement agricole et urbain ou par les déversements d'eaux usées peuvent avoir des effets néfastes sur l'eau de mer. Ces effets comprennent la croissance excessive du phytoplancton et d'autres algues, la réduction des concentrations d'oxygène dans les eaux de fond et les sédiments, entraînant le stress ou la mort des organismes benthiques et des poissons. Dans des cas extrêmes, des apports excessifs en nutriments dans le milieu marin peuvent entraîner un dysfonctionnement complet de l'écosystème. Les concentrations excessives de nutriments des eaux côtières ont été liées à l'augmentation de la croissance du phytoplancton toxique et nuisible (**Kennington et McKenna, 2013**).

La concentration moyenne en nitrates rencontrée dans les eaux usées domestiques est d'environ 50 mg/L, concentration qui est équivalente à celle rencontrée dans les rejets unitaires de temps de pluie (**Chocat, 1997**). Mais ils sont aussi apportés de manière synthétique par les engrais (**Chapman et al, 1996**).

Un excès d'ammoniaque dans les réseaux de distribution d'eau potable peut entraîner la formation des nitrites, en présence des chloramines utilisés comme désinfectant (**OMS, 1992**).

D'autre part, les eaux domestiques (notamment celles contenant des détergents), les effluents industriels et les apports d'engrais agricoles contribuent à l'élévation des concentrations en orthophosphates (PO_4^{3-}) dans les eaux de surface (**Chapman et Kimstach, 1996**). La concentration moyenne en phosphore total des eaux usées domestiques se situe entre 10 et 20 mg/L, dont la moitié proviendrait des détergents (**Lesouef et al, 1991, Champiat, 1994; Chocat, 1997**). Le phosphate peut aussi provenir de la minéralisation de la matière organique comme il peut être adsorbé sur les particules en suspension et réalimenter la colonne d'eau en phosphore durant les périodes estivales (**Aminot et Guillaud, 1991; Champiat, 1994**).

II.2. Les éléments persistants :

De nombreux métaux présentent un comportement similaire dans le milieu marin, tandis que la disponibilité des composés organiques et leur répartition entre les sédiments et l'eau est extrêmement variable (**Kennington et McKenna, 2013**). Les métaux lourds ont l'inconvénient majeur de ne pas être biodégradables par des processus chimiques ou biologiques : on parle de persistance des métaux (**Baghdadi Mazin, 2012**)

En effet, il existe de nombreux types de composés organiques d'importance pour l'environnement marin, notamment les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les pesticides organochlorés et les composés organophosphorés. (**Kennington et McKenna, 2013**). Les hydrocarbures chlorés tels que les biphényles polychlorés (BPC) et les pesticides chlorés sont des composés persistants qui, en tant que tels, peuvent s'accumuler dans l'environnement et être toxiques pour les humains et les organismes marins. Cependant, les rejets de BPC et d'autres composés organiques interdits dans le milieu marin se poursuivent toujours par le biais de fuites industrielles, de la mise au rebut des machines et de la lixiviation des sites d'enfouissement dans les cours d'eau. (**Kennington et McKenna, 2013**).

III. Distribution et dynamique des éléments nutritifs dans les océans :

Les estuaires et les écosystèmes côtiers subissent une énorme pression en raison de l'apport accru d'éléments nutritifs par les activités humaines (**Seop-Kun et al., 2004**). Les principales caractéristiques des distributions des sels nutritifs dans le bassin méditerranéen (**McGill, 1965**) sont: La pauvreté générale par rapport aux grands océans, l'homogénéité des concentrations sous la couche de surface, la diminution des concentrations dans les différents bassins en fonction de leur éloignement du détroit de Gibraltar. Cette pauvreté est attribuée à l'alimentation du bassin méditerranéen par les eaux superficielles atlantiques et aux mélanges verticaux hivernaux qui sont à l'origine d'un renouvellement relativement rapide des eaux profondes.

En plus, les mouvements des éléments nutritifs dans le milieu aquatique sont renforcés par des processus biologiques et physiques. Les nutriments inorganiques tels

que l'azote, le phosphore ou encore le fer sont des composés utilisables par les bactéries. Les niveaux de nutriments dans les eaux de surface sont habituellement inférieurs à ceux des eaux plus profondes à la suite de la respiration et de la décomposition des organismes marins. Cependant, ce n'est pas le cas pour les régions polaires, où l'eau enrichie en nutriments se déplace à la surface par le processus d'upwelling intensif et d'autres associés aux Processus physiques qui améliorent le mouvement des nutriments vers les eaux de surface (**Department of Environmental Affairs, 2014**).

En milieu oligotrophe, les composés d'azote, de phosphore et de fer varient de manière saisonnière à cause de leur consommation par les microorganismes (**Kirchman, 1994**) d'une part et des processus de mélange de la colonne d'eau d'autre part (**Cullen, 1991**). A certaines périodes, les concentrations naturelles de ces composés peuvent varier du micro- au nano- approchant les limites de détection (**Céa et al., 2014**) et devenant alors des sources de limitation pour la croissance des bactéries marines.

Par ailleurs, la croissance des algues dans les eaux oligotrophes est généralement limitée par le manque de certains nutriments inorganiques essentiels tels que l'azote et le phosphore (**Cole, 1982**). En effet, de par leur capacité à modifier leur physiologie afin d'utiliser une large variété de substrats différents, les bactéries libres sont capables de survivre dans des milieux extrêmes et dans des conditions de limitation en nutriments (**Morita, 1997**). Dans ces systèmes, les bactéries ont la capacité d'adsorber les éléments nutritifs plus rapidement que les algues (**Currie et Kalff, 1984**). Ce phénomène a un impact négatif sur la croissance et la reproduction algales (**Honkanen et Jormalainen, 2005**) et peut engendrer une mortalité accrue (**Hemmi et al., 2005**).

III.1. L'eutrophisation et son impact écologique :

L'arrivée en mer d'eaux chargées en sels nutritifs et de matières organiques peut donner lieu à une eutrophisation en estuaire et même en mer côtière (e.g **Gray, 1992, Ifremer, 2001**). L'augmentation du rapport N/ P causée par les activités anthropiques dans les eaux marines conduit à ce phénomène (**Capone et Bautista, 1985**). Le phénomène d'eutrophisation des eaux marines est accéléré par l'augmentation des flux et des concentrations en azote et en phosphore dans l'environnement et, par conséquent, dans les milieux aquatiques (**Howarth et al., 1996 ; Smith et al., 1999 ; Anderson et al., 2002 ; Ma et al., 2008**).

En particulier, l'agriculture d'une part (**Nitschelm, 2016**) et la production industrielle de PO_4^{3-} (**Rabalais et al., 2014**) d'autre part, sont associée à de nombreux impacts environnementaux telle l'eutrophisation dans les environnements marins.

L'eutrophisation est la forme de la pollution marine côtière la plus connue (Rodhe, 1969; 1969; Vollenweider et al., 1992). Elle correspond à un enrichissement en nutriment (P et N) d'un milieu aquatique et provoque des modifications en série de l'écosystème (**Meybeck et Helmer, 1989 ; Lyngby et al., 1999**). Ce processus d'eutrophisation peut résulter des épandages agricoles (engrais riches en azote et phosphore), de l'accroissement des rejets industriels, urbains ou agricoles excessivement riches en nutriments et en matière organique (**Mojtahid, 2007**). En milieu marin, peu favorable à la fixation, l'azote est un nutriment souvent limitant et un apport anthropique favorise l'eutrophisation (**Howarth et Marino, 2006; Prepas et Charette, 2003**). En revanche en milieu continental l'eutrophisation est généralement due à un excès de phosphore (**Schindler, 1977**).

L'eutrophisation dans le milieu marin pourrait mener à la mort d'un grand nombre de poissons et d'autres espèces marines sensibles, par hypoxie (**Mallin et Wheeler, 2000**) et promouvoir la croissance et la prolifération de divers types de d'algues (voir figure I.1), y compris les espèces non toxiques et toxiques qui se développent dans l'environnement (**Davis et al., 2009**). En effet, ce processus de décomposition consomme beaucoup d'oxygène dissous dans l'eau, conduisant à un niveau d'oxygène appauvri dans la colonne d'eau (**Zhang et al., 2014**). Ce phénomène

provoque une augmentation de la biomasse du phytoplancton et une élévation de la turbidité induisant ainsi l'hypoxie de l'eau de fond en raison de la détérioration de l'excès de la matière organique (**Fisher et al., 2006**).



Figure I.1 : Photo illustrant l'eutrophisation marine (**Nitschelm, 2016**)

L'eutrophisation réduit la diversité des espèces dans un écosystème (**Tyler et McGlathery, 2003**). En effet, les algues denses limitent la lumière du soleil pour les organismes photosynthétiques dans l'eau, ce qui pourrait provoquer la mort des coraux et affecter la fonction des phytoplanctons, des organismes benthiques, du zooplancton et des communautés de poissons sur de vastes zones (**Yang et al., 2008 ; Rabajczyk 2011**). Le cycle de vie de certaines espèces benthiques peut échouer dans l'environnement anoxique élevé, ce qui entraîne un déclin de la diversité des espèces (**Trombulak et Frissel, 1999**). Ainsi, la transparence de l'eau diminue, ce qui contribue à réduire la biodiversité de la flore aquatique (**Adriano et al., 2005**). En plus de l'eutrophisation, certaines formes d'azote ont des effets toxiques. Le nitrite dans le flux sanguin favorise la réduction de l'hémoglobine en méthémoglobine (**Jensen et al., 1987**)

Par ailleurs, l'enrichissement des eaux en nutriments aurait pour conséquence, au niveau du réseau trophique méditerranéen, un changement de taille de la communauté dominante initialement picoplanctonique vers une communauté microplanctonique influençant directement la composition des prédateurs zooplanctoniques (**Vidal et Duarte, 2000**).

III.2. Comportement de l'azote et du phosphore :

Dans le domaine de la gestion des plans d'eau, l'identification d'un élément nutritif limitant est essentielle pour la planification de mesures effectives contre l'eutrophisation (**Rast et al., 1989**).

L'azote et le phosphore sont deux nutriments importants pour la croissance des plantes et des animaux. Dans le milieu marin, ces nutriments sont à la fois enterrés et largement distribués dans la colonne d'eau et lorsque les conditions sont favorables, cela peut favoriser un phénomène d'eutrophisation (**Valdes et Real, 2004**).

III.2.1. L'azote :

L'azote est l'un des constituants essentiels de la matière organique et entre dans la composition des protéines cellulaires. Les formes minérales essentielles sont l'azote moléculaire N_2 , l'azote ammoniacal NH_4^+ , les nitrites NO_2^- et les nitrates NO_3^- . Ces derniers représentent la forme d'équilibre thermodynamique de l'élément azote en milieu oxygéné (**Labroue et al., 1995**).

Seules finalement les Ulves des marées vertes ont été montrées comme ayant une croissance nettement et régulièrement limitée par les apports d'azote, que ce soit par l'analyse de leur composition tissulaire en azote et phosphore par rapport à des limites de quotas internes critiques pour la croissance (**Dion et Le Bozec, 1996, 1999**) ou par l'utilisation de modèles de production écologique (**Menesguen, 1992, 2003, Menesguen et Salomon, 1988, Menesguen et Chapelle, 2001**).

Le niveau naturel de nitrates dans les zones tempérées varie de traces à 3 mg /L, au-dessus duquel le niveau est considéré comme une contamination humaine (**Rouse et al., 1999**). Des travaux antérieurs ont démontré que la principale source de nitrates provient des déchets animaux et des engrais (**Rouse et al., 1999**). Les nitrates sont

normalement apportés par les eaux douces, mais peuvent augmenter lorsque ces eaux douces sont soumises à une pollution agricole ou industrielle (WHO, 1983). Les nitrites, qui sont peu stables, proviennent généralement de la réduction des nitrates dans un milieu peu oxygéné et riche en matières organiques (Chocat, 1997). Dans les sites urbains, la principale source de pollution par l'azote provient des effluents industriels, des stations d'épuration des eaux usées, des engrais pour pelouses et des dépôts atmosphériques provenant de la combustion de combustibles fossiles (Puckett, 1994).

III.2.2. Le Phosphore :

Le phosphore est un élément nutritif essentiel dont les formes minérales majoritaires en milieu marin sont les orthophosphates ($H_nPO_4^{(3-n)}$). On utilise généralement le terme «phosphate» pour rendre compte des différentes formes d'orthophosphates présents dans l'eau de mer (PO_4^{3-} : 9,5 %, HPO_4^{2-} : 89,5 %, $H_2PO_4^-$: 1 %).

Le phosphore peut pénétrer dans le milieu marin par la poussière ou les aérosols à partir de dépôts atmosphériques (Bergametti et al., 1992).

Les orthophosphates (PO_4^{3-}), forme minérale soluble, constituent la source majeure du phosphore utilisé par le phytoplancton à des concentrations parfois très faibles. Le phosphore est absorbé par les végétaux marins sous forme organique et minérale. La disponibilité du phosphore est notamment conditionnée par la nature du substrat. Lorsque celui-ci est carbonaté, les phosphates peuvent s'adsorber sur les grains du sédiment et ne seront, par conséquent, plus disponibles pour les végétaux (Moriarty et Boon, 1989; Short et al., 1990; Fourqurean et Zieman, 1992).

Les déplacements faunistiques comme la migration des saumons contribuent de manière importante à la redistribution du phosphore marin (Lodé, 2007).

Dans les milieux aquatiques, les orthophosphates sont rapidement assimilés par les végétaux mais aussi rapidement recyclés (Pourriot et Meybeck, 1995). Les concentrations en PO_4^{3-} dans les écosystèmes aquatiques et par les rejets urbains sont surtout conditionnées par la nature lithologique du bassin versant, le pH du milieu et le

bilan de sa consommation et de l'excrétion par les organismes vivants (**Pourriot et Meybek, 1995**).

L'assimilation du phosphore par les algues est essentiellement un phénomène actif, mettant en œuvre des liaisons temporaires entre l'ion PO_4^{3-} et les enzymes de transport au niveau de la membrane cellulaire (**Fogg, 1973 ; Nalewajko et Lean, 1980 ; Oudra, 1990**). Le taux d'assimilation de cet élément augmente avec la température alors qu'il est indépendant de l'intensité lumineuse (**Gerri et Delclaux, 1980**). En outre, cette assimilation fait l'objet d'une compétition algo-bactérienne (**Jones et al., 1987 ; El Hachemi, 2012**).

IV. L'effet de la pollution sur les organismes marins :

Les effets de la pollution sur les écosystèmes marins et sur la santé humaine peuvent parfois se faire sentir très loin de la source de pollution (**Johnson, 2008**). Les rejets de polluants dans le milieu marin peuvent entraîner des effets pathologiques et/ou létaux sur l'ensemble des organismes (**Lagadic et al., 1998 ; Philipps et Rainbow, 1993**).

Les rejets agricoles, urbains et industriels peuvent conduire à de hauts niveaux de pollution dans les écosystèmes marins côtiers (**Smolders et al., 2003; Rao et al., 2007; D'Adamo et al., 2008**). Les rejets d'origine urbaine, agricole et industrielle altèrent les communautés et affectent les organismes qui les composent (**Boening, 1999; Warwick, 2005**).

Les eaux usées urbaines et les eaux usées industrielles contiennent un mélange de polluants tels que les médicaments, les produits ménagers et les métaux lourds (**Pinto, 2009**). De plus, les eaux usées contiennent une grande proportion de matières organiques et de nutriments ainsi que de nombreux microorganismes (bactéries et virus) et parasites (**Tayel et al., 2007**). Cela peut conduire à l'augmentation de la contamination des microorganismes et des parasites dans le milieu marin, les hydrophytes et les organismes aquatiques.

Parmi ces substances toxiques, les métaux lourds sont l'une des plus grandes menaces pour le biote en raison de leur persistance et de leur possible bioaccumulation et biomagnification dans les chaînes alimentaires (**Uysal et al., 2009**).

IV.1. L'effet des nutriments dans le milieu marin:

Les nutriments, en particulier l'azote et le phosphore, sont essentiels à la croissance des plantes aquatiques qui constituent la base des chaînes alimentaires marines. Des processus naturels régissent l'équilibre entre la disponibilité des nutriments et la croissance des plantes et animaux marins dans les écosystèmes. Un excès de nutriments et de matière organique introduits dans la mer par les activités humaines peut perturber cet équilibre et accélérer la croissance des algues, entraînant des effets néfastes sur la qualité de l'eau, l'écologie marine (perte de la biodiversité, etc.) et la santé humaine (contamination sanitaire via la prolifération des toxines produites par ces algues dites phycotoxines). Il s'agit du processus d'eutrophisation.

L'excès de nutriments provient majoritairement de sources telluriques. L'agriculture contribue majoritairement à l'apport en matières azotées, tandis que l'industrie et les activités urbaines sont les principales sources de matières phosphorées et de matière organique (**DCSMM, 2012**)

Par conséquent, et comme nous l'avons déjà cité précédemment, l'excès de ces nutriments dans l'eau de mer provoque un déséquilibre du milieu caractérisé par une croissance excessive des plantes et des algues (eutrophisation).

D'autre part, le nitrite et l'ammoniac sont toxiques. Le nitrite oxyde l'hémoglobine en méthémoglobine et altère donc la capacité du sang des animaux marins à transporter l'oxygène (**Russo, 1985**). C'est la forme non ionisée de l'azote ammoniacal qui est toxique. Son action sur les animaux marins dépend en effet de sa concentration, du pH, de la température et de la salinité ainsi que de la présence d'autres substances à effet antagoniste, tel que Ca^{2+} (**Davis et al, 1985**), ou synergique, tel que Cu, Zn et les phénols (**Russo, 1985**).

IV.2. L'effet des éléments métalliques :

La pression anthropique accrue sur les ressources de la planète qui a affecté la santé de nombreux organismes a inclus les changements de la structure du réseau alimentaire et a influencé la bioaccumulation dans les tissus des plantes et des animaux marins (**Steffen et al., 2004**). Même une concentration minime de ces contaminants dans l'eau peut présenter des effets néfastes pour les organismes vivants. Leur caractère dangereux concerne non seulement le degré de pollution de l'environnement mais aussi le rôle chimique dans les processus métaboliques et la mesure dans laquelle ils sont adsorbés et excrétés par les organismes marins (**SCHER, 2009**). Le niveau excessif de métaux dans les tissus des organismes peut conduire au dysfonctionnement du système endocrinien, de la reproduction et de la croissance (**Mudgal et al., 2010**). De plus, l'excès de concentration des métaux peut affecter les activités cellulaires en coïncidant avec les enzymes systématiques, perturbant ainsi la croissance, le système immunitaire, les processus de reproduction et de métabolisme des organismes (**Valko et Cronin, 2013**).

Un état des connaissances sur les métaux dans le milieu marin est présenté en détail dans le chapitre III.

I. Notions Fondamentales Sur les Algues :**I.1. Définition :**

Les algues regroupent un ensemble de végétaux photosynthétiques très divers et dont l'appareil végétatif relativement simple est appelé « thalle », elles ont des formes et des dimensions très variables. (**Ramade, 2009 ; Ainane, 2011**). Elles appartiennent au règne végétal mais elles ne constituent pas un ensemble homogène. Elles se répartissent entre un certain nombre de voies évolutives indépendantes les unes des autres (**Cabioc'h J et al., 1992**).

Ces organismes se reproduisent par voie non sexuée et présentent une croissance rapide par division cellulaire (**Pelczar, 1993**). Leur taille varie du micron à la centaine de microns, elles se trouvent en abondance dans les milieux aquatiques (océans, rivières, lacs, etc.) (**Baya, 2012**)

De plus, la structure particulière de leurs parois cellulaires donne la capacité de lier et d'accumuler des micropolluants présents dans leur environnement aquatique, reflétant l'impact de la perturbation anthropique et ils peuvent être de bons indicateurs de micropollution (**Levine, 1984; Vasquez et Guerra, 1996; Sekabira et al., 2011; Gopinath et al., 2011**).

Les polysaccharides de la paroi cellulaire des algues sont souvent identifiés comme étant la cause du phénomène de sorption (**Gloaguen et Morvan, 1997 ; Gaballah et al., 1997 ; Salehizadeh et Shojaosadati, 2003**).

I.2. Les grands groupes d'algues :

Les algues sont un groupe diversifié d'organismes. Elles peuvent être largement divisées en macro-algues (algues macroscopiques) et micro-algues (algues microscopiques) (**Singh et al., 2005**).

Les macroalgues occupent la zone littorale, qui comprend les algues vertes, les algues brunes et les algues rouges. Les microalgues se retrouvent dans les habitats benthiques et littoraux ainsi que dans les eaux océaniques sous forme de phytoplancton (**Garson, 1989**). Le phytoplancton comprend des organismes tels que les diatomées (bacillariophyta), les dinoflagellés (dinophyta), les flagellats verts et jaune-brun (Chlorophyta, prasino-phyta, prymnesiophyta, cryptophyta, chrysophyta et

rhaphidophyta) et les algues bleu-vert (cyanophyta). En tant qu'organes photosynthétiques, ce groupe joue un rôle clé dans la productivité des océans et constitue la base de la chaîne alimentaire marine (**Bold et Wynne, 1985; Hillison, 1977**).

En outre, les macroalgues sont utilisées dans les tests de bioaccumulation, tandis que les microalgues eucaryotes et procaryotes sont utilisées plus largement pour les tests écotoxicologiques (**Rai et al., 1981**)

Les algues sont généralement classées en trois groupes principaux selon la nature de leurs pigments: les algues vertes (Chlorophycées), les algues rouges (Rhodophycées) et les algues brunes (Phéophycées) (**Chapman, 1980; Darcy-Vrillon, 1993**). Les algues vertes peuvent être trouvées dans l'eau de mer, eau douce et dans les sols humides. Les algues rouges et brunes se trouvent presque exclusivement dans le milieu marin (**FAO, 1976**).

1.2.1. Les algues vertes (Chlorophycées) :

Les algues vertes (voir figure II.1), sont dominées par la chlorophylle a et b, dont l'ulvane étant la principale composante polysaccharidique (**Robic et al, 2009**).



Figure II.1 : Photo d'algues vertes (Ulvaes, Chlorophyta) formant une marée verte
(**Audrey Robic, 2008**)

Par ailleurs, la couleur verte caractéristique des algues vertes est due principalement à la présence de chlorophylles a et b dans la même proportion que les grandes plantes (**Bold et Wynne, 1985**). Elles jouent un rôle important dans l'oxygénation des eaux, favorisant ainsi la vie animale (**Garon-Lardiere, 2004**). Toutefois, l'exposition prolongée aux fortes intensités lumineuses provoque la synthèse de pigments photoprotectants (caroténoïdes) et les thalles deviennent de couleur orangée à jaunâtre. Les algues vertes sont présentes dans tous les systèmes aquatiques (milieux marins et eaux douces) (**Ainane, 2011**).

1.2.2. Les algues brunes (Phéophycées) :

Les algues brunes (voir figure II.2), sont principalement brunes en raison de la présence de la caroténoïde fucoxanthine et les principaux polysaccharides présents qui comprennent l'alginate, laminarines, fucanes et de la cellulose (**Goni, et al 2002; Haugan et Liaenjen, 1994**). La couleur brune de ces algues qui provient de la domination des pigments de xanthophylle et la fucoxanthine masque les autres pigments, chloro-phyllé a et c, b-carotènes et autres xanthophylles (**Bold et Wynne, 1985**). La grande majorité des algues brunes sont marines (**Garon-Lardiere, 2004**).



Figure II.2 : Photo d'un champ d'algues brunes (*Laminaria digitata*) émergé à marée basse (**Photothèque CNRS, 2008**)

1.2.3. Les algues rouges (Rhodophycées) :

Communément appelées algues rouges (voir figure II.3) et représentées par l'unique classe des Rhodophycées, elles sont souvent filamenteuses, largement distribuées dans les mers et se réduisent, en eau douce, à quelques genres (**Bourelly, 1972**). Elles se distinguent généralement par leur cycle de reproduction particulièrement complexe (**Garon- Lardiere, 2004**).

Les principaux pigments trouvés dans les Rhodophycées, ou algues rouges, sont la phycoérythrine et la phycocyanine et les polysaccharides primaires sont les agars et les carraghénanes (**McHugh, 2003**). En outre, La couleur rouge de ces algues résulte de la domination des pigments phycoérythrine et phycocyanine, ce qui masque les autres pigments, la chlorophylle a (pas de chlorophylle b), le b-carotène et un certain nombre de xanthophylles uniques (**Bold et Wynne, 1985**).



Figure II.3 : Photo d'algues rouges (**ecologie.ma, 2012**)

I.3. Structure et morphologie des algues :

Les algues, bien que possédant des parties structurellement et fonctionnellement différenciées, ne possèdent pas de tissus et d'organes vrais. On dit que les algues sont des thallophytes, c'est à dire que leur corps est connu sous le nom du thalle.

Les principales parties des thalles sont (**Murphy, 2007**):

- (1) le crampon qui incorpore la plante à une certaine surface

(2) les lames qui sont les principaux sites de photosynthèse, mais aussi elles éliminent les éléments nutritifs de l'eau.

La figure II.4. Illustre les composantes correspondantes aux algues et aux plantes. Les différences structurelles entre elles résultent de leurs différents besoins biologiques (Lee, 1986).

Comme pour les plantes, les algues possèdent des pigments chlorophylliens qui leur procurent l'énergie nécessaire à leur survie. Elles ont également besoin d'un peu d'eau, de lumière et de dioxyde de carbone afin d'effectuer la photosynthèse. (Chan et al., 2006; Lee, 1986).

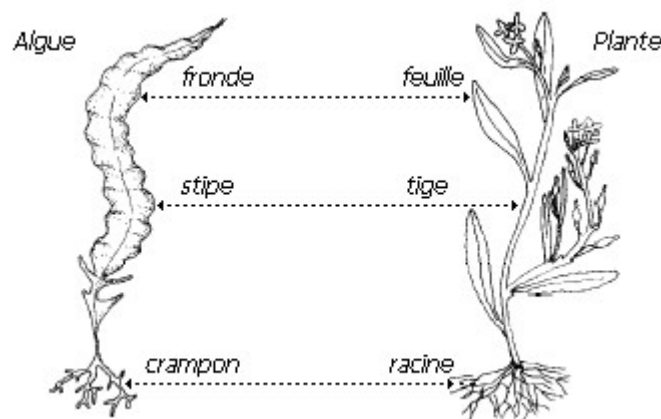


Figure II.4 : Les composantes correspondantes aux plantes terrestres et aux algues (Fisheries and Oceans Canada, 2005)

Si les plantes terrestres ont besoin des racines pour l'absorption de l'eau et des nutriments minéraux à partir du sol, les algues sont immergées dans leur propre réserve en eau et en éléments nutritifs et, par conséquent, absorbent ces matières directement dans leurs cellules.

La plante terrestre a besoin des tiges solides pour se maintenir et transférer le matériau absorbé à travers les racines vers les feuilles tandis que les algues requièrent une fixation par un crampon (Murphy, 2007).

Certaines espèces d'algues ont un stipe, un arbre flexible cylindrique montant l'annonce crampon supportant le reste de la plante. De même, les vessies d'air dans certaines algues contribuent à la flottation des tissus photosynthétiques (Lee, 1986 ; Murphy, 2007).

I.3.1. Composition de la paroi cellulaire :

Les parois cellulaires d'algues typiques de phaeophyta, rhodophyta et chlorophyta sont constituées d'au moins deux couches différentes: le squelette fibrillaire et une matrice d'amortissement amorphe (Davis et al., 2003). La figure II.5, illustre la structure de la paroi cellulaire dans les algues brunes.

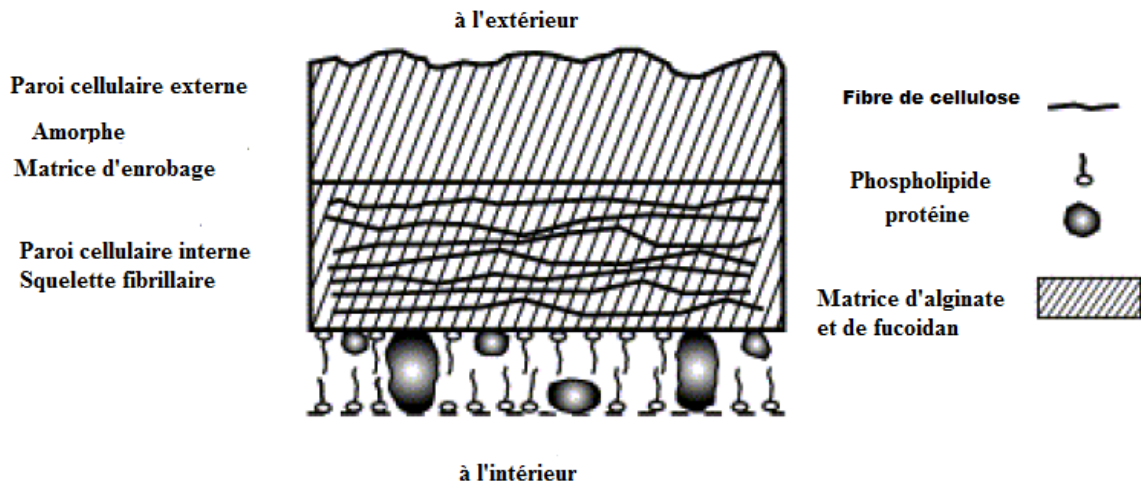


Figure II.5. Structure de la paroi cellulaire dans Phéophycée (Schiewer and Volesky, 2000).

Le matériau de squelette fibrillaire le plus courant est la cellulose qui confère une rigidité à la paroi cellulaire (Park et al 2005).

Il peut être remplacé par le xylane dans la chlorophyte et la rhodophyte en plus du mannan dans la chlorophyte (Davis et al., 2003).

La matrice d'incorporation de phaeophyta algal est principalement l'acide alginique (un hétéropolysaccharide à longue chaîne), avec de plus petites quantités du polysaccharide sulfuré fucoidan, tandis que la rhodophyte contient un certain nombre de galactans sulfatés (par exemple agar, carraghénane, porphyran, etc.). La phaeophyta et la rhodophyte contiennent la plus grande quantité de polysaccharides de matrice d'amortissement amorphe, ce qui en fait des matériaux potentiellement excellents pour la liaison de métaux lourds (Davis et al., 2003 ; Murphy, 2007).

Les principaux produits de stockage dans les algues sont la laminaire dans la phéophyte, l'amidon dans la chlorophyte et l'amidon de floride dans la rhodophyte (Murphy, 2007).

I.3.2. Composition chimique des algues :

La composition chimique des algues n'a pas été étudiée aussi explicitement que celle des plantes terrestres.

Les polysaccharides ou hydrates de carbone complexes sont les principaux composants des algues, représentant environ 50% de PS (**Darcy-Vrillon, 1993**) qui font que divers groupes d'algues ont différentes capacités d'absorption des minéraux.

les algues marines présentent généralement une grande variation dans la teneur en nutriments, qui pourrait être liée à plusieurs facteurs environnementaux tels que la température de l'eau, la salinité, la lumière et les nutriments (**Dawes, 1998**). La plupart des paramètres environnementaux, influençant la composition des algues, varient généralement avec la saison. De plus, les changements dans les conditions écologiques peuvent également stimuler ou inhiber la biosynthèse de plusieurs nutriments (**Soriano et al., 2006**).

Aussi, la composition chimique des algues varie, selon le type de l'espèce, le moment de la collecte, l'habitat géographique et les conditions ambiantes telles que la température de l'eau et l'intensité lumineuse ainsi que la concentration en nutriments dans l'eau (**Mabeau et Fleurence, 1993 ; Marinho- Soriano et al., 2006; Marsham et al., 2007**).

Les algues brunes ont une plus forte capacité de sorption de métal comparée à celle des algues vertes et rouges, ceci peut être expliqué par la forte présence d'acide alginique, d'alginate, et le sel des acides alginiques (**Antunes et al., 2003**). Les parois cellulaires des algues brunes peuvent participer dans l'accumulation des métaux et minéraux (**Hu et al., 1996 ; K'upper et al., 1998, Hashim et Chu, 2004**).

Des travaux antérieurs (**Hashim et Chu, 2004**) ont montré que les algues rouges sont plus cationiques que les algues brunes, ce qui pourrait témoigner d'une faible affinité pour des ions métalliques. En revanche, elles possèdent une affinité pour le chrome hexavalent.

Les algues sont connues comme une source importante de minéraux, en raison de leur capacité à absorber les substances inorganiques dans l'environnement. La distribution et le stockage des minéraux dans les algues peut être influencée par plusieurs facteurs tels que les conditions environnementales (situation géographique,

effets saisonniers) et l'état des algues tel que l'âge (**Kupper et al., 1998, Teas et al., 2004, Villares et al., 2002**).

I. 4. Conditions de vie des algues et facteurs d'influence:

Les algues étant photosynthétiques, elles sont dépendantes de la présence de plusieurs facteurs. Leurs distributions sont liées à la température, la lumière et les marées, tandis que la qualité de lumière qui atteint les profondeurs peut jouer un rôle mineur dans la distribution verticale des algues (**Lobban et Haritonidis, 1997**)

D'autre part, les algues nécessitent d'être fixées à un substrat, par conséquent, la texture, le degré de cohésion et la nature chimique du substrat ont une importance sur la répartition spatiale des espèces (**Gévaert, 2001**).

La distribution spécifique des algues provient du fait qu'elles présentent des différences à plusieurs niveaux : exigences en nutriments, taux d'assimilation des nutriments, taux de croissance, températures optimale, etc. (**Dekayir, 2007**). Ainsi, les variations de la composition des populations algales dans des bassins de stabilisation dépendent des changements climatiques, notamment la durée d'ensoleillement et la température, de la charge en substances minérales et organiques et du temps de rétention de la masse d'eau dans les bassins (**Van Der Post et Toerien, 1974 ; Patil et al., 1975 ; Shiillinglaw et Pietrese, 1977 ; Steiner, 1982 ; 1985 ; Ergashev et Tajiev, 1986 ; Oudra, 1990**)

D'ailleurs, elles subissent les effets des radiations lumineuses, de la dessiccation, des variations de salinité, de température, ou encore d'apports de nutriments (**Gupta et al., 2014 ; Williamson et al., 2014**). Egalement, le milieu de vie des algues peut aussi se voir modifié par les activités humaines, à l'origine d'une eutrophisation possible (**Hurd et al., 2014**). Par conséquent, les algues vivent dans des eaux dynamiques dont les variables de salinité, de température ou encore d'intensités lumineuses ne sont pas constantes (**Beer et al., 2000**).

La température est l'un des facteurs écologiques critiques pour la survie des algues (**Flukes et al., 2015**). Elle influence la configuration et la conformation des protéines. Les protéines de structure et les enzymes peuvent être directement affectés, ce qui engendre des effets importants sur les voies métaboliques et respiratoires, sur la

photosynthèse et sur l'intégrité des cellules algales (**Kain et Notron, 1990 ; Burlot, 2016**).

Les algues sont sensibles aux changements de la salinité de leur milieu, de la synthèse des pigments (chlorophylle a et caroténoïdes) ainsi que celle des phycobiliprotéines fluctuent en fonction de la salinité. Par exemple, les phycobiliprotéines restent intactes jusqu'à 45-55 g/kg chez *K. alvarezii* alors qu'elles se dégradent chez *H. cervicornis* qui devient blanche (**Ding et al., 2013; Araújo et al., 2014 ; Burlot, 2016**).

Pour le facteur d'ensoleillement, la lumière est un facteur abiotique vital. Les changements « de la lumière » incluant la photopériode (durée de l'ensoleillement) et la photomorphogénèse (largeur du spectre de longueurs d'ondes) ont un impact sur le phototropisme de l'algue (forme et comportement de l'organisme photoautotrophe) (**Kain et Notron 1990; Hurd et al. 2014 ; Burlot, 2016**).

D'autre part, l'ensemble des éléments nutritifs constitue un facteur abiotique clé. En relation avec les autres paramètres environnementaux, ils influencent la croissance des algues (Harrison et Hurd 2001). Dans les zones tempérées, la concentration des sels nutritifs est maximale en automne et en hiver puis devient minimale entre la fin du printemps et la fin de l'été (**Harrison et Hurd 2001; Perini et Bracken, 2014 ; Burlot, 2016**).

De plus, le mouvement de l'eau est un paramètre abiotique à prendre en considération car il affecte sérieusement les autres facteurs abiotiques, incluant l'acquisition des nutriments, la pénétration de la lumière et les changements de salinité et de température (**Kain et Notron, 1990; Hurd et al., 2014 ; Burlot, 2016**).

Enfin, la distribution et l'abondance des algues peuvent être contrôlées, dans certaines zones, par les facteurs biotiques. Ces facteurs peuvent être bénéfiques comme ils peuvent être néfastes pour l'algue. Ils ont un rôle, par exemple, dans la prédation et dans la compétition (**Flores-Molina et al., 2014**). En effet, certains brouteurs herbivores, comme les amphipodes et les oursins se nourrissent d'algues (**Garbary et al. 2011**). De plus, les algues peuvent se trouver en compétition avec d'autres algues pour l'acquisition de la lumière et des nutriments (**Vásquez et Alonso Vega 2001 ; Burlot, 2016**).

II. Les algues dans le domaine de l'environnement :

Outre leur rôle écologique et naturel très important, les algues marines regorgent de grandes potentialités pour le développement des différents secteurs économiques. Les algues ont été classiquement utilisées pour une grande variété d'applications telles que la nourriture, le fourrage, l'engrais, à des fins médicinales, et les phycocolloïdes.

Environ 250 espèces d'algues ont été commercialement utilisées dans le monde entier, parmi lesquelles 150 espèces sont consommées favorablement comme nourriture humaine. Cependant, dans les pays occidentaux, ils forment une source de polysaccharides (agar, alginates, carraghénanes) pour l'industrie alimentaire et pharmaceutique (**Zemke-White et Ohno, 1999; Kumari et al., 2010**). Afin de faire face à la demande croissante du marché des algues, plusieurs d'entre elles sont cultivées commercialement comme source de subsistance dans le monde entier.

Dans le domaine de l'environnement, les macroalgues ont été largement utilisées pour évaluer la pollution par les métaux lourds dans les milieux marins. Elles sont capables d'absorber les polluants provenant de leur milieu aquatique et bioaccumuler et biotransformer les matières organiques et immobiliser les éléments inorganiques pour les rendre moins toxique. La réponse physiologique des algues envers les polluants chimiques a été largement étudiée dans de nombreux rapports (**Amado Filho et al., 1996, 1997; Lewis et al., 1998; Collén et al., 2003; Torres et al., 2008; Unal et al., 2010; Jiang et al., 2013**).

A titre d'exemple, les algues vertes (*Ulva lactuca* et *Enteromorpha intestinalis*) et les algues rouges (*Ceramium rubrum*) ont été largement utilisés pour surveiller la pollution marine dans diverses zones géographiques (**Favero et al., 1996 ; Muse et al., 1999**).

II.1. Les algues comme épurateurs des eaux :

L'abondance des algues marines en polysaccharides, protéines et lipides riches en groupements amines, hydroxyles, carboxyles et sulfates, leur offre une grande possibilité d'utilisation dans le traitement des effluents chargés en métaux lourds.

L'intérêt qu'occupent les algues marines dans l'épuration des eaux est dû principalement à leurs biomatériaux (polysaccharides, protéines et lipides) riches en fonctions amines, alcools, sulfates, et groupements carboxyliques responsables de la fixation des métaux lourds (Ramelow et al., 1992 ; Smith et Lacher, 2002; Tsui, 2006).

L'algue verte *Ulva lactuca* est particulièrement utile à cet égard en raison de sa large distribution et de sa structure relativement simple (Y.B. Ho, 1990).

L'efficacité de cette Chlorophycée et de son charbon actif dans l'élimination des ions Cr^{3+} et Cr^{2+} à partir des eaux usées industrielles ont été démontré par El – Sikaily et al (2007). De même, Sari et Tuzen (2007) ont montré sa grande affinité vis-à-vis des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} .

II.2. Les algues comme bioindicateurs de pollution :

Plusieurs travaux antérieurs (Ho. Y. S, 1987 ; Haree et al., 1994 ; Herut et al., 1996 ; Abdallah et al., 2005 ; Chaudhuri et al., 2007 ; Laib et Leghouchi, 2012 ; Abuagla et al., 2017) ont révélé l'intérêt de l'utilisation des algues comme bioindicateurs de la pollution et ont rapporté des résultats satisfaisants d'accumulation des métaux dans plusieurs espèces d'algues telle que la chlorophycée, la rhodophycée, et la phéophycée.

Pour Chlorophyta, les espèces d'algues vertes (Chlorophyceae) appartenant aux genres *Enteromorpha* ont été sélectionnées comme bioindicateurs de métaux lourds dans le milieu marin (Conti et al., 2002 ; Haritonidis et Malea, 1995 ; Capone et al 1983 ; Castagna et al., 1985 ; UNEP/FAO/WHO, 1987 ; Muse et al., 1999 ; Munda, 1979 ; Munda et Hudnik, 1991), *Ulva* (Castagna et al., 1985 ; UNEP/FAO/WHO, 1987 ; Muse et al 1999 ; Sawidis et Voulgaropoulos, 1986 ; Djingova et al., 1987 ; Ho Y.B, 1990 ; Taramelli et al., 1991 ; Catsiki et Papathanassiou, 1993 ; Schuhmacher et al., 1995 ; Favero et al., 1996 ; UNEP, 1996 ; UNEP/FAO/WHO, 1996).

D'autres genres ont été aussi utilisées comme bioindicateurs de la pollution marine telle que *Cladophora* (Capone et al., 1983 ; UNEP/FAO/WHO, 1987 ; Keeney et

al., 1976) , *Codium* (Castagna et al., 1985 ; Costantini et al., 1991), *Caulerpa* (Castagna et al., 1985 ; UNEP/FAO/WHO., 1987) et *Chaetomorpha* (Capone et al., 1983).

Pour Phaeophyta, les espèces d'algues brunes (Phéophycées) utilisées dans les études de surveillance appartiennent aux genres *Dictyota* (Castagna et al., 1985 ; Munda, 1990), *Scytosiphon* (Munda, 1990), *Colpomenia* (Muse et al., 1989 ; Muse et al., 1995) , *Padina* (Munda et Hudnik ,1991 ; Nassar et al., 2003 ; Bei et al., 1990 ; Conti et al., 1998) , *Fucus* (Barnett et Ashcroft, 1985) *Ascophyllum* (Melhuus et al., 1978 ; Woolston et al., 1982) et *Macrocystis* (Muse et al., 1989 ; Lecaros et Soledad Astorga, 1992) .

Pour Rhodophyta, les espèces les plus utilisées sont les algues rouges (Rhodophyceae) des genres *Gracilaria* (Capone et al., 1983 ; UNEP/FAO/WHO, 1987 ; Sawidis et Voulgaropoulos, 1986 ; Djingova et al., 1987 ; Ho Y.B, 1990) *Pterocladia* (Castagna et al., 1985 ; Munda, 1990), *Gelidium* (Munda, 1990) , *Gigartina* (Castagna et al., 1985 ; Muse et al., 1989 ; Muse , 1995) et *Porphyra* (Munda, 1990) .

Aussi, les macroalgues du genre *Ulva lactuca* ont été utilisées, dans divers travaux (Lu et al., 2008 ; Nielsen et al., 2012; Chakraborty et al., 2014), comme bioindicateurs de pollution des écosystèmes côtiers, en raison de leur simple morphologie, leur croissance et leur capacité à accumuler différentes quantités des polluants chimiques dans leurs tissus.

Les algues brunes tendent à avoir une plus grande affinité pour l'accumulation de métaux que les algues vertes et rouges (Markham et al., 1980), principalement en raison des substances polyphénoliques et les polysaccharides qui constituent leurs parois cellulaires (Forsberg et al., 1988).

En effet, deux mécanismes ont été associés à la capacité de certaines algues brunes à accumuler des concentrations élevées de métaux: la présence de polysaccharides polyanioniques spécifiques de la paroi cellulaire qui fournissent la séquestration et la précipitation des métaux dans les parois cellulaires (Crist et al., 1992; Lignell et al.,1982; Mariani et al., 1985; Volesky et Holan, 1995) et

l'importance entre les métaux et les polyphénols (**Ragan et Glombitza, 1986; Ragan et al., 1979**).

III. Bioaccumulation des métaux lourds chez l'algue :

Pendant de nombreuses années, les méthodes d'évaluation de la qualité de l'environnement marin reposaient presque exclusivement sur des mesures de paramètres chimiques de l'eau et des sédiments (**Munawar et al., 1995**).

D'autres méthodes plus récentes utilisant les paramètres biologiques, physiques et biochimiques des organismes vivants, tant à l'échelle du simple individu que des écosystèmes entiers, sont venues combler les lacunes inhérentes aux analyses strictement chimiques (**Daby, 2006; Kaiser, 2001; Markert et al., 2003**).

Cependant, les méthodes d'évaluation environnementale faisant appel aux indicateurs biologiques ont souvent l'avantage d'être peu coûteuses comparativement aux méthodes traditionnelles impliquant des mesures de polluants.

De plus, un autre aspect important de l'utilisation des indicateurs biologiques réside dans le fait qu'ils renferment des informations sur l'exposition à l'ensemble des différents contaminants intégrée dans le temps contrairement aux mesures instrumentales qui ne peuvent offrir qu'une image ponctuelle et statique de la situation (**Fränzle, 2003**).

III.1. Définition d'un bioindicateur :

Selon **Blandin (1986)**, « Un indicateur biologique (ou bioindicateur) est un organisme ou un ensemble d'organismes qui – par référence à des variables biochimiques, cytologiques, physiologiques, éthologiques ou écologiques- permet de façon pratique et sûre de caractériser l'état d'un écosystème ou d'un écosystème et de mettre en évidence aussi précocement que possible leurs modifications, naturelles ou provoquées » (**Blandin, 1986**).

Une définition plus récente décrit un bioindicateur comme une espèce qui, par son absence, sa présence, son abondance ou sa distribution, donne des informations de nature qualitative sur l'état d'un environnement ou d'une partie de celui-ci (**Kaiser, 2001; Markert et al., 2003**).

Le concept de bioindicateur est très important, tout particulièrement pour la conservation et la gestion des écosystèmes (**Adams, 2002**). Les pratiques de bioindication se sont développées pour évaluer la qualité de l'eau et des milieux aquatiques de façon plus intégrée dans le temps (**Rott, 1991**).

Par conséquent, ils peuvent ainsi constituer un moyen de contrôle d'efficacité des mesures de conservation mises en place, et orienter les correctifs nécessaires, le cas échéant (**Lévêque et Mounolou, 2008**). Ils peuvent également identifier une source de perturbation de l'écosystème (**Kaiser, 2001; Dale et Beyeler, 2001**).

III.2. Critères d'un bon bioindicateur :

Selon **Ravera (2001)** et **Buszewski et al (2002)**, les bioindicateurs devraient avoir les caractéristiques suivantes :

- vie sédentaire,
- abondance, large distribution,
- procédure simple d'identification et d'échantillonnage,
- tolérance élevée pour les polluants analysés,
- stabilité de la population,
- grande capacité d'accumulation.

Les bioaccumulateurs sont des organismes ayant la capacité d'accumuler certains contaminants présents dans l'environnement dans des proportions nettement supérieures à celles du milieu naturel (**Kaiser, 2001**).

III.3. Facteurs influant sur l'accumulation des métaux par les algues :

Dans les environnements marins, la concentration des métaux lourds est largement régie par les caractéristiques biologiques, chimiques et physiques de l'eau de mer environnante (**Wangersky, 1986**).

Ainsi, les concentrations des métaux dans les algues dépendent à la fois des facteurs externes, impliquant l'interaction entre le métal et la paroi cellulaire (pH, salinité, composés inorganiques et organiques) et des paramètres physico-chimiques tels que la température, la lumière, l'oxygène et les nutriments (**Conti, 2002 ; Barreiro et al., 2002**).

III.3.1. Influence du pH :

le pH affecte la biodisponibilité des métaux en solution: à des pH élevés, les éléments sont présents sous forme de cations, tandis qu'à faible pH, la biodisponibilité des ions métalliques est augmentée (**Peterson et al., 1984**). Il est connu cependant que les métaux dans l'eau de mer peuvent exister sous une forme particulière ou dissoute déterminée principalement par les propriétés d'un métal partiel et d'autres facteurs tels que le pH, la salinité, le potentiel redox, la force ionique, l'alcalinité, la matière organique persistante et particulière et l'activité biologique (**Stokes, 1983**).

Aussi, il a été constaté qu'à faible pH les groupes fonctionnels se lient préférentiellement avec les ions H^+ , ce qui va empêcher la liaison du métal à la surface. En revanche à un pH élevé, ces sites fonctionnels sont chargés négativement, ce qui favorise la liaison des cations métalliques avec les surfaces cellulaires (**Gupta et Rastogi, 2008**).

D'autre part, les métaux et les métalloïdes sous forme d'oxyanions voient leur concentration augmenter dans les phases aqueuses quand le pH augmente (**Bonnet 2000**). A l'inverse, la solubilité des métaux lourds cationiques dans les solides augmente avec la diminution du pH (**Kedziorek 1996**). Cependant, il a été démontré que la présence de substances humiques (substance complexante) pouvait changer significativement cette dernière tendance (**Kedziorek 1996**), les métaux cationiques se comportent alors comme des anions (**Bonnet 2000**).

III.3.2. Influence de la température et de la salinité :

La température et la salinité jouent également un rôle important dans la bioaccumulation.

La température affecte le taux métabolique des organismes, et donc l'absorption des métaux lourds (**Lemus et Chung, 1999**). La température affecte également la chimie de l'eau, d'où la répartition des organismes dans un écosystème (**Countant, 1987**). D'autre part, selon **Zumdahl (1992)**, la variation saisonnière de la température n'affecte pas l'accumulation de métaux lourds. Parfois, la bioaccumulation des métaux lourds a été considérée à la fois spécifique à l'espèce et spécifique au métal (**Lee et al., 1998**).

La salinité est un autre facteur qui affecte la biodisponibilité des métaux lourds. Étant donné que, ce facteur dans l'eau de mer est en moyenne de 35 g / kg_{em} (em : eau de mer), la plupart des études sur la salinité ont décrit ses effets sur l'accumulation de métaux lourds par les animaux. Les informations concernant les effets sur les macroalgues sont rares (**Munda 1986, Nugegoda et Rainbow, 1989, Anderson et al., 1995, Shazili, 1995, Ozoh, 1994, Lee et al., 1998**). Cependant, *Ulva rigida* s'accumule de grandes quantités de Fe, Zn et Cd lorsque la salinité est faible. (**Inconnu**).

III.3.4. Influence des éléments nutritifs :

Des études antérieures (**Haglund et al., 1996 ; Lee et Wang, 2001; Mamboya , 2007**), sur les effets des principaux éléments nutritifs sur l'accumulation des métaux chez les macroalgues (Phaeophyta ou chlorophyta), ont montré que les macronutriments pourraient influencer sensiblement le taux d'accumulation du métal dans les macroalgues sur une courte période d'exposition.

Dans le cas du nitrate, des études contradictoires montrent une stimulation (**Wang et Dei, 2001a**), une inhibition (**Yu et Wang, 2004a; Yu et Wang, 2004b**) ou une absence d'effet (**Riedel et Sanders, 1996**).

Néanmoins, **Wang et al (2007)** ont rapporté que les concentrations élevées des éléments nutritifs facilitent généralement la bio sorption de Ni par les algues.

D'autres études (**Yu et Wang, 2004; Lee et Wang, 2001; Wang et al., 2007**) ont montré que l'augmentation des concentrations de phosphate ambiante facilite considérablement l'absorption de Cd, Zn, Cr et Ni dans les algues.

Les travaux de **Rice et Lapointe (1981)** ont rapporté que la disponibilité de lumière et d'azote affectait positivement les taux d'absorption de Fe, Mn, Zn, Cd et Rb dans *Ulva fasciata*, et il a aussi été démontré que l'absorption de Cd dans *Ulva fasciata* augmentait avec l'augmentation de la concentration ambiante de nitrate dans le milieu de croissance (**Lee et Wang, 2001**).

D'autre part, les travaux de **Wang et Dei (2001)** ont démontré que l'enrichissement en nutriments augmentait la bioaccumulation de Cd et de Zn dans les phytoplanctons.

En revanche, d'autres auteurs (Göthberg et al., 2004; Haglund et al., 1996) ont montré que, dans des environnements où les nutriments sont élevés, l'absorption du métal peut être inhibée en raison de la formation de complexes entre les ions nutriments et les ions métalliques

III.3.5. Influence des métaux :

Par ailleurs, la réponse et la survie d'un métal dépend des autres métaux présents dans le milieu en relation avec le rôle que peuvent jouer les facteurs du milieu. En fait, ces interactions, positives ou négatives, exercent une influence certaine sur la biodisponibilité des métaux, et de là sur leur bioaccumulation (Ahsanullah et al. 1981)

En effet, le zinc, le cuivre, et le cadmium ont une plus grande affinité pour le système d'absorption de manganèse d'espèces modèles que le manganèse lui-même. Il en résulte que dans certaines pollution des eaux côtières, un effet majeur des fortes concentrations des métaux est d'inhiber l'absorption du manganèse par le phytoplancton (Sunda et Huntsman, 1998a).

La présence d'autres métaux dans le milieu peut affecter la biosorption des métaux. Il peut y avoir des interactions compétitives entre ces métaux et les sites de biosorption à la surface cellulaire des algues (Arief et al, 2008). Senthilkumar et al (2006), ont montré une diminution de la bioaccumulation du zinc par l'algue *Ulva reticulata* quand la concentration en ions Ca^{2+} et Mg^{2+} augmentent dans la solution.

Fraile et al (2005) ont constaté que la présence de Cd^{2+} diminue la biosorption de Zn^{2+} . Selon Khan et al (2013), les associations $\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ et $\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ sont moins toxiques que Zn^{2+} seul, contrairement à Pb^{2+} et Cd^{2+} seuls.

III.3.6. Influence d'autres facteurs :

Les substances humiques dans le milieu aquatique peuvent influencer l'accumulation des ions métalliques (Koukal et al., 2003). Il a été démontré que la biodisponibilité et la toxicité des métaux lourds sont réduites par la formation de complexes avec des matières organiques dissoutes (MOD), réduisant ainsi la concentration de métaux ioniques libres dans le milieu aquatique (Tubbing et al.,

1994; Kim et al., 1999, Guo et al., 2001). La matière organique dissoute (MOD) peut également empêcher l'accumulation de certains métaux lourds en bloquant les sites de surface des algues (Campbell et al., 1997; Guo et al., 2001)

Le taux de croissance est un autre facteur qui affecte les concentrations des métaux lourds dans les macroalgues. Les taux de Cd et de Rb diminuent et les niveaux de Mn augmentant à mesure que le taux de croissance spécifique augmente. Ceci indique probablement la régulation métabolique de ces métaux (Rice, 1984), ou peut-être la présence d'un "facteur de dilution" (Greger et al., 1991; Dei, 1999; Göthberg et al., 2004) à la suite d'une augmentation du rapport métal lourd / biomasse.

IV. Effets des métaux lourds sur les algues :

Plusieurs études ont rapporté les effets toxiques des métaux lourds sur diverses espèces de macroalgues (Markham et al., 1980, Amado Filho et al., 1993, 1996, Kangwe, 1999).

De plus, certains métaux sont essentiels au développement des êtres vivants, leur absorption en petite quantité est indispensable au métabolisme cellulaire (De Filippis et Pallaghy 1994) ; c'est le cas notamment du zinc, du cuivre ou du fer. D'autres, en revanche, ne sont pas nécessaires (cadmium, plomb, mercure, arsenic) et leur toxicité est reconnue, même à de très faibles concentrations (Figure II.6).

Par ailleurs, on a constaté que différentes espèces pouvaient réagir différemment lorsqu'elles étaient exposées à différents métaux lourds (Carreras et Pignata, 2007). Il a été déjà signalé que les mêmes espèces qui poussent dans différentes zones soumises à des paramètres environnementaux différents peuvent réagir différemment à la contamination par des métaux lourds (Hall et al., 1979).

En effets, les métaux essentiels influencent également le développement algal : une carence ou un excès en ces oligo-éléments indispensables au fonctionnement cellulaire sont susceptibles d'engendrer un stress physiologique chez les organismes. Inversement, les métaux non-essentiels peuvent, dans certaines conditions, favoriser la survie d'une espèce : Lee et al (1995), et plus récemment Lane et Morel (2000) ont prouvé que, dans des conditions limitantes en zinc, la présence de cadmium augmente la croissance de la diatomée marine *Thalassiosira weissflogii*.

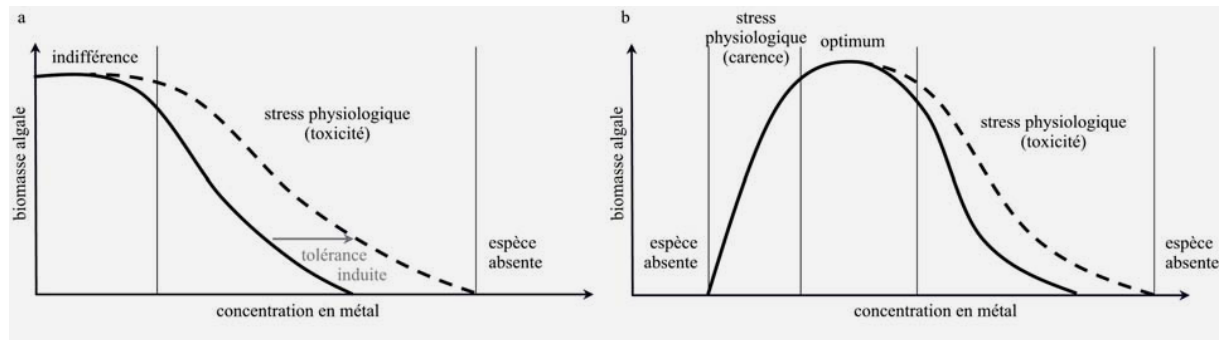


Figure II.6 : Réponse des algues à une augmentation de la concentration métallique dans le milieu (a): métaux non essentiels, (b) : métaux essentiels)

(Simkiss et Taylor, 1989).

La toxicité des métaux lourds dans les macroalgues a été rapportée pour suivre l'ordre général de $Zn < Pb < Ag < Cd < Cu < Hg$, qui peut varier en fonction des conditions expérimentales et des espèces de macroalgues (Rai et al., 1981, Kangwe, 1999).

En outre, la toxicité des métaux lourds dans les macroalgues dans les milieux marins dépend en grande partie de la disponibilité biologique des métaux lourds (Campbell, 1995; Sunda et Huntsman, 1998), déterminée à la fois par leurs états physiques et chimiques (Langston, 1990).

Les métaux lourds bloquent les groupes fonctionnels de protéines, déplacent et / ou remplacent les métaux essentiels, induisent des changements conformationnels, dénaturent les enzymes et perturbent les cellules et l'intégrité des organelles (Hall, 2002). Différents métaux lourds ont été rapportés pour affecter les macroalgues en interagissant avec les enzymes et en inhibant leurs fonctions normales (Van Assche et Clijsters, 1990).

Bien que le Cu soit un micronutriment important, à des concentrations élevées, il a été trouvé qu'il inhibe la croissance en remplaçant les cofacteurs dans des enzymes clés (par exemple Mg, un élément essentiel dans les molécules de chlorophylle), perturbant l'activité photosynthétique et d'autres processus cellulaires importants (Küpper et al., 1996).

La toxicité des métaux lourds tels que le Cu a été liée à la production de radicaux libres d'oxygène, qui sont connus pour induire la peroxydation des lipides

membranaires (**Halliwell et Guttereridge, 1984; Vavilin et al., 1998; Monnet et al., 2006**).

Elle est souvent liée à la formation de radicaux libres d'oxygène réactifs qui causent l'inhibition du développement des macroalgues (**Collén et al., 2003; Pinto et al., 2003**).

Plus spécifiquement dans les macroalgues, la toxicité des métaux lourds est connue, par exemple, pour inhiber la croissance et la photosynthèse, réduire la teneur en chlorophylle, affecter la reproduction, interférer avec la perméabilité cellulaire, provoquer la perte d'ions K, affecter la synthèse et la dégradation des protéines et provoquer l'oxydation et les lipides Peroxydation (**Sorentino, 1979 ; Strömgren, 1980 ; Rai et al., 1981 ; Kremer et Markham, 1982**).

V. Mécanismes de fixation des métaux par algues :

Bien que le principal objectif de ce travail soit la bioaccumulation des métaux par les algues vivantes, il faut aussi prendre en considération les mécanismes de la biosorption des métaux lourds par la biomasse d'algues mortes afin de différencier les deux (**tableau II.1**).

La biosorption et la bioaccumulation appartiennent au groupe des méthodes biologiques appropriées pour l'élimination des métaux lourds.

V. 1. La Biosorption :

La biosorption ou la bioadsorption est en fait une immobilisation passive des métaux par la biomasse. Les mécanismes de surface cellulaire de la sorption sont indépendants du métabolisme cellulaire; Ils sont basés sur les interactions physico-chimiques entre le métal et les groupes fonctionnels de la paroi cellulaire. La paroi cellulaire du microorganisme se compose principalement de polysaccharides, de lipides et de protéines. De ce fait, le processus est indépendant du métabolisme, la formation de liaison des métaux est très rapide, jusqu'à 1 min (**Delgado et al., 1998; Bustard et al., 1997**) et surtout réversibles (**Veglio et Beolchini, 1997**).

V. 2. La Bioaccumulation :

Tandis que, La bioaccumulation est une accumulation de métal intracellulaire. Ce processus implique la liaison du métal sur des composés intracellulaires, Précipitations intracellulaires, méthylation et autres Mécanismes.

La bioaccumulation peut également être considérée comme une deuxième partie du processus d'élimination du métal par la biomasse vivante. Parfois, on appelle la biosorption active comme le contraire à la biosorption passive. Puisqu'il dépend du métabolisme de la cellule, il peut être inhibé par des inhibiteurs métaboliques tels que la basse température et le manque de sources d'énergie (lumière) (**Genter, 1996; Cho et al., 1994**).

V. 3. Comparaison entre la biosorption et la bioaccumulation :

La cinétique et les valeurs d'énergie d'activation font partie des différences fondamentales entre les processus de biosorption et la bioaccumulation.

L'énergie d'activation nécessaire à la biosorption est d'environ 21 kJ / mol, qui est en accord avec la nature physique du processus alors que celle de la bioaccumulation est d'environ 63 kJ / mol correspondant aux processus biochimiques. La biosorption est un procédé rapide indépendant de la présence des nutriments spécifiques, alors que la bioaccumulation est lente et dépendant des éléments nutritifs. L'ampleur de la biosorption est plus élevée que celle de la bioaccumulation. Ce dernier processus représente seulement 0,5 à 2% de poids de la cellule sèche (**Raraz, 1995; Wood and Wang, 1985**).

Du point de vue terminologique, le terme bioaccumulation est généralement utilisé pour l'absorption métallique par des cellules vivantes et le terme biosorption pour l'élimination passif par des cellules mortes (**Volesky, 1990**).

La biosorption dépend fortement du métal considéré car ce phénomène est conditionné en partie par le rayon ionique et l'électronégativité de chaque élément (**Vullo et al., 2008 ; Wang et Chen, 2009**). Les paramètres importants contrôlant *in vitro* la biosorption sont le pH de la solution, la force ionique, la quantité de matériau biosorbant, la concentration initiale en polluants et la vitesse d'agitation (**Gabr et al., 2008 ; Vijayaraghavan et Yun, 2008**).

Tableau II.1 : Comparaison entre la biosorption et la bioaccumulation dans l'algue (Chojnacka, 2010)

Biosorption	Bioaccumulation
<p>Processus passif</p> <p>La biomasse n'est pas vivante</p> <p>Les métaux sont liés par la surface des cellules</p> <p>Adsorption</p> <p>Processus réversible</p> <p>Les nutriments ne sont pas requis</p> <p>Procédure en une étape</p> <p>Le taux est rapide non contrôlé par le métabolisme</p> <p>Aucun danger d'effet toxique</p> <p>Pas de croissance cellulaire</p> <p>Concentration d'équilibre intermédiaire des ions métalliques.</p>	<p>Processus actif</p> <p>la biomasse est vivante</p> <p>Les métaux sont liés par la surface cellulaire et l'intérieur</p> <p>Absorption</p> <p>Processus partiellement réversible</p> <p>Les nutriments sont nécessaires</p> <p>Processus en double étape</p> <p>Le taux est lent Contrôlé par le métabolisme</p> <p>Risque d'effets toxiques causés par les contaminants</p> <p>La croissance cellulaire se produit</p> <p>Concentration d'équilibre très faible des ions métalliques</p>

Dans le cas de la sorption par les algues non vivantes, les mécanismes se produisent discrètement à la paroi cellulaire tandis que la bioaccumulation implique normalement une liaison intracellulaire par un organisme vivant (*Davis , 2003*).

Même si les cellules vivantes et mortes sont capables d'accumuler le métal, il existe des différences dans les mécanismes impliqués, selon l'étendue de la dépendance métabolique dans les algues vivantes (*Webster et Gadd, 1996*).

Les paramètres affectant la performance des biosorbants vivants sont les suivants:

- L'état physiologique de l'organisme.

- L'âge des cellules.
- La disponibilité de micronutriments pendant leur croissance.
- Les conditions environnementales lors de l'absorption (pH, température, intensité lumineuse, etc.)

La Bioaccumulation est un mécanisme actif n'intervenant que chez des organismes vivants, car il dépend du métabolisme de l'espèce considérée (**Volesty, 1990**). La bioaccumulation est rendue possible grâce à des protéines complexant les métaux tels que le glutathion, les phytochélatines et les métallothionéines (**Mejare et Bulow, 2001 ; Saleem et al., 2008**)

V. 4. Mécanisme du processus de fixation des métaux par les algues :

L'accumulation de métaux lourds par les algues vivantes se manifeste en deux phases: 1) une réaction superficielle rapide, suivie d'une absorption beaucoup plus lente du métal sur une période d'heures (**Crist et al., 1992**). Une absorption rapide initiale correspond à une adsorption extracellulaire et / ou à une absorption intracellulaire passive (indépendante du métabolisme) impliquant une adsorption de la surface cellulaire et une simple diffusion dans des cellules ou des espaces intercellulaires. Une absorption plus lente correspondra à une incorporation dépendante du métabolisme dans le corps cellulaire ou, dans certains cas, à une excrétion continue ou non continue dans les macroalgues (**Crist et al., 1992**)

Dans des expériences parallèles, l'adsorption extracellulaire et l'absorption intracellulaire de métaux peuvent être analysées séparément en lavant les algues avec de l'EDTA (**Knauer et al., 1997**). Le métal dans les algues après le lavage avec EDTA est défini comme le métal intracellulaire tandis que le métal dans la solution d'extraction est défini comme le métal adsorbé.

Étant donné que peu d'études sur la tolérance à la toxicité des métaux ont été réalisées sur les algues, certaines de celles utilisées pour les micro-organismes peuvent être utilisées pour discuter des mécanismes de base pouvant être appliqués aux algues (**Stokes, 1983 ; Gadd et Griffiths, 1977**). La figure II. 7, illustre les voies d'absorption des cations métalliques potentiellement toxiques et les mécanismes de tolérance possibles (**Stokes, 1983 ; Murphy, 2007**)

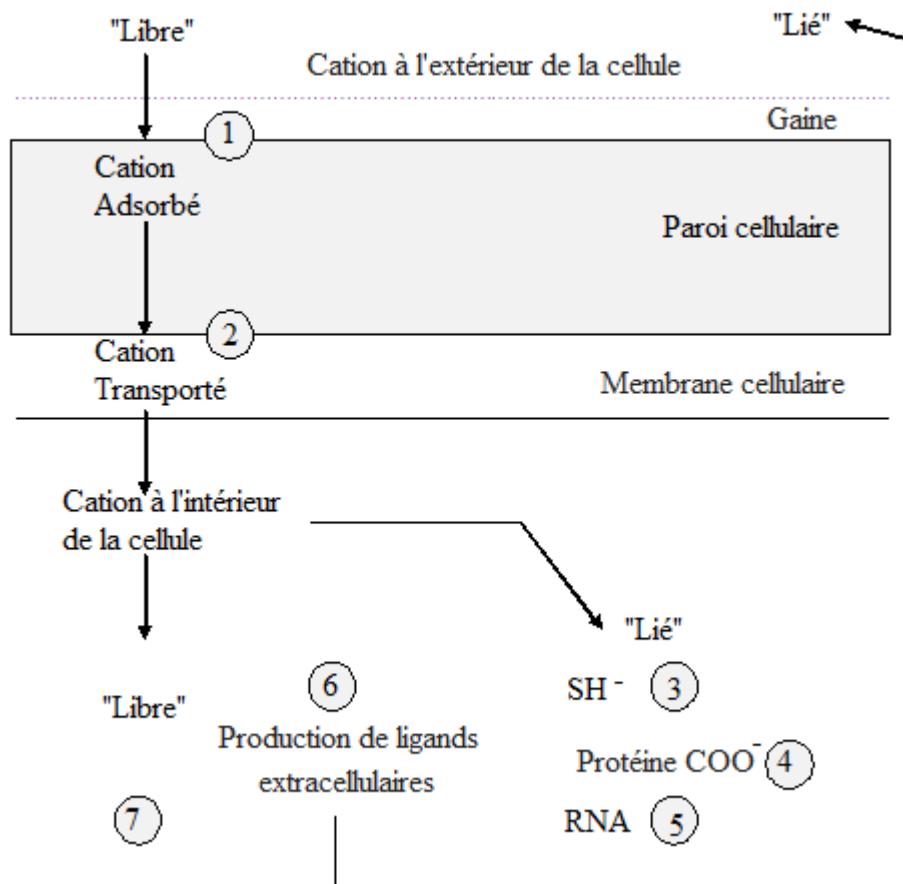


Figure II.7. Les voies d'absorption des cations potentiellement toxiques et les sites possibles (1-7) des mécanismes de tolérance (Stokes, 1983 ; Murphy, 2007).

Les algues peuvent produire des composés extracellulaires (Huntsman et Sunda, 1980), des composés dans la paroi cellulaire (Gekeler et al., 1989) ou sur la paroi cellulaire (Francke et Hillebrand, 1980) qui peuvent se lier à certains métaux, ce qui les rend non toxiques. La désintoxication des ions métalliques à la surface de la cellule est appelée mécanisme d'exclusion car les ions métalliques ne traversent pas la membrane cellulaire (mécanisme 1) (Murphy, 2007).

Un autre métal d'exclusion possible est l'adsorption ou la détoxification d'un ion métallique par des micro-organismes vivant en surface (mécanisme 2) (Murphy, 2007). Il est possible que des épiphytes tels que des diatomées ou des bactéries puissent séquestrer l'ion métallique avant qu'il n'atteigne la surface membranaire des algues (Lobban et Harrison, 1997).

Si aucun mécanisme d'exclusion ne fonctionne, un ion métallique peut pénétrer dans le cytoplasme. Plusieurs mécanismes de détoxification sont alors possibles à l'intérieur de la cellule. Les mécanismes 3 à 5 se réfèrent à la liaison des métaux aux résidus S-H, aux groupes protéine carboxyle et à l'ARN, respectivement (**Murphy, 2007**).

Le mécanisme 6 (production de ligands extracellulaires dans la figure II.7 fait référence à la production de phytochélatines. **Grill et al (1987)** ont montré que les phytochélatines sont des peptides riches en cystéine qui peuvent être induits dans des plantes supérieures lorsqu'ils sont exposés à une gamme de métaux lourds. Gekeler et al. ont étendu ces résultats à la microalgue *Chlorella fusca* (**Gekeler et al., 1988**) et à la macroalgue *Sargassum muticum* (**Gekeler et al., 1989**).

Si aucun mécanisme d'exclusion ni d'inclusion n'a lieu, le cation métallique reste «libre» à l'intérieur de la cellule et un effet toxique a lieu (mécanisme 7) (**Murphy, 2007**).

VI. Influence des variations saisonnières :

VI.1. Influence des variations saisonnières sur la croissance des algues :

les fluctuations saisonnières des facteurs environnementaux tels que la température de l'eau de mer, la salinité, l'irradiance, le mouvement de l'eau et la disponibilité en éléments nutritifs dans l'eau de mer influencent la croissance des algues marines (**Bird et al., 1979, Gunnarsson et Ingolfsson, 1995; Munda, 1978**).

Une certaine espèce qui est abondante à un endroit ou qui peut être totalement absente ailleurs est déterminée par des facteurs environnementaux, par le temps et par le lieu de la récolte (**Wood et al., 1991**).

La température a été suggérée comme le facteur le plus important dans le contrôle du comportement de croissance saisonnière des algues marines (**Kain et Norton, 1990**). Les algues ne poussent que dans certaines limites de température, au-delà de ces limites, les algues sont incapables de croître ou de se reproduire (**Kain et Norton, 1990 ; Voskoboinikov et al., 1996**)

Niveaux de salinité et du pH dans l'eau de mer est d'autres facteurs écologiques importants qui affectent la distribution des algues. Les fluctuations de la salinité et du pH de l'eau de mer entraînent des changements des taux ioniques

cellulaires des algues marines et influencent ainsi leur taux métabolique (**Kain et Norton, 1990**).

Les mouvements d'eau modérés fournissent un meilleur environnement pour que les algues se développent grâce à un approvisionnement régulier en nutriments et en gaz, et des moyens pour éliminer les déchets (**Ang, 1986 ; Kain et Norton, 1990**).

VI.2. Influence des variations saisonnières sur la composition chimique des algues :

un certain nombre d'études ont été menées sur les changements saisonniers dans la composition chimique des algues brunes (**Ganesan et Kannan, 1994; Suzuki et al., 1993**) et rouges (**Pondevida et Hurtado-Ponce, 1996; Zinoun et Cosson, 1996**)

Les variations saisonnières de la composition chimique des algues sont fortement déterminées par les stades de croissance et les paramètres environnementaux tels que la température, l'intensité lumineuse, la salinité, le pH et la disponibilité en éléments nutritifs dans l'eau de mer (**Lobban et al., 1985; Mabeau et Fleurence, 1993; Voskoboinikov et al., 1996**). Il a été signalé que les teneurs en protéines (**Bird, 1984**), en fibres alimentaires (**Suzuki et al., 1993**), en cendres et en minéraux (**Kesava Rao et Singbal, 1996, Thomas et Subbaramaiah, 1991**), les vitamines (**Chapman et Chapman, 1980**) et les phycocolloïdes (**Honya et al., 1993; Zinoun et Cosson, 1996**) varient en fonction de la saison, des emplacements, des différents stades de croissance, des paramètres environnementaux et d'autres facteurs inconnus.

Une Recherche sur les variations saisonnières de la croissance et la composition chimique des algues sont nécessaires pour optimiser l'utilisation de ces ressources renouvelables.

VI.3. Influence des variations saisonnières sur l'accumulation des métaux par les algues :

Les macroalgues ont été utilisées dans l'étude des variations des concentrations des métaux lourds dans le milieu marin (**Villares et al., 2002 ; Ho et al., 1990, Haritonidis et Malea, 1999 ; Malea et Haritonidis, 1999a**). Chez les algues, la bioaccumulation est fortement dépendante de l'espèce considérée (**Baines et Fisher,**

2001). D'autre part, de nombreux travaux (**Bryan et Hummerstone 1973; Fuge et James 1973; Rönnberg et al. 1990; Catsiki et al. 1991; Miramand et Bentley, 1992**) ont montré une influence des variations saisonnières sur l'accumulation de métaux lourds dans les algues. En revanche, d'autres travaux antérieurs n'ont trouvé aucune relation entre les variations saisonnières et l'accumulation des métaux lourds dans les algues (**Young et Langille, 1958 ; Haug et al. 1974; Shiber, 1980**).

Toutefois, les études menées dans des régions tempérées (**Malea et Haritonidis, 1999a**), ont observé que certains métaux lourds fluctuaient saisonnièrement tandis que d'autres n'observaient pas de tendances saisonnières claires mais plutôt de fluctuations mensuelles irrégulières (**O'Leary et Breen, 1998; Malea et Haritonidis, 1999b**).

Villares et al (2002) suggèrent que la concentration de nombreux éléments (y compris les métaux lourds) dans les algues fluctuent avec les saisons en raison de changements dans leur bioaccumulation au cours de développement et indépendante des concentrations d'ions dans l'environnement (**Villares et al., 2002**), de plus **Karez et al (1994)** ont montré que de nombreux facteurs peuvent influencer la capacité de la biodisponibilité des métaux dans les algues. En ce qui concerne les propriétés des paramètres physico- chimiques, les principaux facteurs sont le pH, la salinité, la température, la lumière, les particules et matières organiques, (par exemple **Karez et al., 1994**). Outre les variations des concentrations des métaux disponibles dans l'eau ambiante, d'autres facteurs tels que les conditions de l'eau, le stade de développement et la variation dans la croissance et la composition chimique des algues peut influencer le modèle d'accumulation (**Ho, 1990a; Carlson et Erlandsson, 1991**).

En outre, l'accumulation des métaux dans les algues dépend de l'activité métabolique de la cellule, temps d'exposition, les espèces chélateur et d'autres facteurs environnementaux comme le pH, la salinité, la température, la matière organique et les conditions de l'eau peuvent également influencer la biodisponibilité des métaux dans les algues (**Ariza et al, 1999; Kamala-Kannan et Krishnamoorthy, 2006**).

Une autre source possible de variation saisonnière est l'augmentation dans les concentrations des métaux en solution due à l'apport fluvial pendant l'hiver. En outre, la diminution de la salinité produite par ces apports peut conduire à une augmentation

des concentrations de métaux dans les organismes marins (**Munda, 1984; Struck et al, 1997.; Wang et Dei, 1999**).

Cependant dans certaines études, des concentrations plus élevées des métaux ont été trouvées pendant les périodes de croissance. **Catsiki et Papathanassiou (1993)** ont observé une plus grande accumulation de plusieurs métaux dans *Ulva lactuca* en été. Ces changements s'expliquent par l'existence de taux plus élevés de photosynthèse et la respiration au cours de cette saison, ce qui favoriserait l'assimilation des métaux. En outre, la mobilisation des métaux dans les sédiments dans les zones couvertes par de grandes quantités de macro-algues pourraient contribuer à cette accumulation. De plus, pour l'Ulve l'étude de **Villares et al (2002)** et **Merceron et al (2007)** ont montré que l'accumulation des métaux est à son maximum en été (mai-juillet).

Catsiki et Papathanassiou (1993) ont également constaté une grande concentration de Cd pendant Juin ± Septembre et de Zn en Septembre ± Décembre en *U. lactuca* à Saronikos Golfe (Grèce), qui peut être attribuée au cycle biologique de l'algue et au fait que, pendant l'été ± mois d'automne la photosynthèse des macroalgues et la respiration sont plus intense, améliorant ainsi le potentiel pour assimilation par les algues en métal (**Wahbeh, 1984**). De plus, en été, dans les zones fortement couvert par la biomasse des macro-algues, il se produit une mobilisation remarquable des métaux des sédiments qui souligne également l'augmentation de l'absorption des métaux par les algues (**Catsiki et Papathanassiou, 1993**).

Des fluctuations saisonnières des concentrations des métaux dans les algues sont souvent observées et considérées comme étant associées aux variations saisonnières du taux de croissance des algues (**Phillips 1994**). En plus, certains auteurs ont noté que la teneur des métaux traces dans les algues dépend de l'âge de celles-ci. En effet, **Forsberg et al (1988)** ont noté que les teneurs des métaux (Al, Co Fe, Mn, Ni et Zn) dans les thalles les plus âgés dépassent celles des thalles en croissance (cas de *Fucus vesiculosus*).

Nous présentons dans ce qui suit un portrait bibliographique de quelques algues marines. Le choix de ces espèces d'algues repose sur leur disponibilité dans les sites d'étude du présent travail.

VII. Quelques d'exemples d'algues marines:

VII.1 *Ulva Rigida*



Figure II.8: Photo de l'algue *Ulva rigida* (Anderson et al., 2016)

Embranchement : Chlorophytes

Classe : Chlorophycées

Ordre : Ulvales

Famille : Ulvacées

Genre : *Ulva*

Espèce : *Ulva rigida*

Communément appelée «laitue de mer» (voir figure II.8), l'ulve a des variations de couleur du vert pâle au vert gazon (Stegenga et al., 1997), en fonction de son occurrence. *U. rigida* a été trouvé répandu le long des rives de la Méditerranée (Malea et Haritonidis, 2000). Des études ultérieures basées sur la variabilité des caractères végétatifs ont démontré que, chez certaines espèces d'*Ulva*, l'épaisseur du thalle, la taille des cellules et le nombre de pyrènes sont trop variables pour usage

taxonomique (Vinogradova 1974, Saifullah et Nizamuddin 1977). Leur durée de vie est de quelques mois, mais on en trouve toute l'année, car ces organismes se renouvellent, surtout au printemps et en été. Elle est considérée comme envahissante (Julien, 2010).

VII.2. *Corallina elongata*

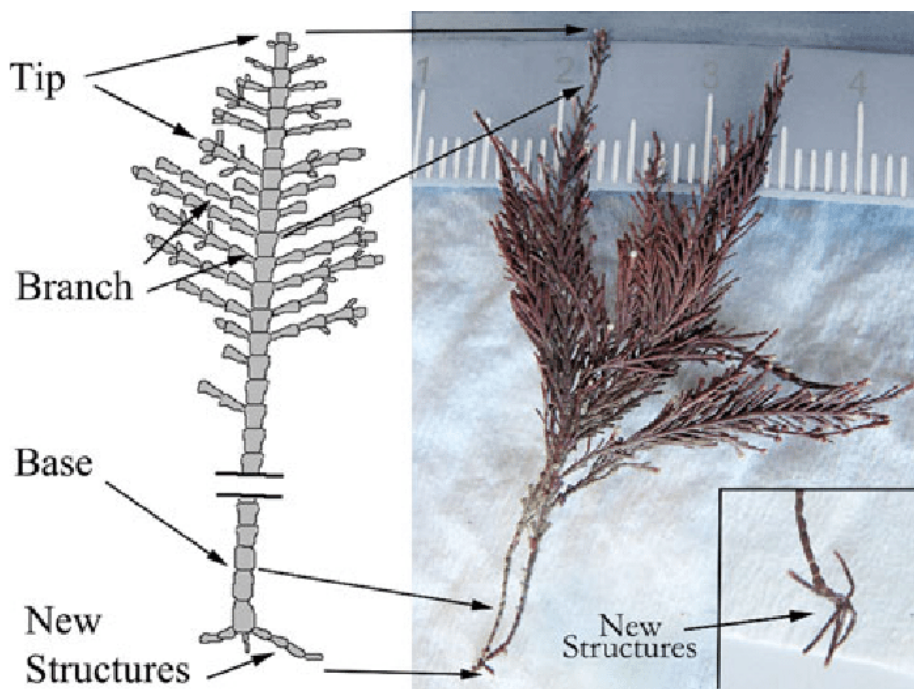


Figure II.9: Photo de l'algue *Corallina elongata* (Egilsdottiret al., 2013)

Embranchement : Rhodophyta

Classe : Rhodophyceae

Ordre : Corallinales

Famille : Corallinaceae

Genre : *Corallina*

Espèce : *Corallina elongata* (Ellis et Solander, 1786)

Les algues *Corallina elongata* articulées maintiennent un assemblage diversifié de la macrofaune (Kelaheer et al., 2001). Les parois cellulaires des algues de la coralline sont fortement imprégnées de carbonate de calcium, dans la forme de calcite. Cela rend les algues calcaires très dures et résistantes à l'érosion, faisant des algues coralliennes l'une des plus importantes éléments structurels dans de nombreuses zones côtières. Les algues calcaires ont été étudiées comme potentielles sentinelles pour la pollution des métaux (Mohamed et Khaled, 2005; Stengel et al., 2004; Wallenstein et al., 2009). Sa taille varie de 1 à 12cm de hauteur. Cette algue ne tolère pas l'effet desséchant de l'air et devient blanche en s'exposant au soleil (Gayral, 1975) (voir figure II.9)

VII.3. *Dictyota dichotoma*



Figure II.10 : Photo de l'algue *Dictyota dichotoma*
([http:// organisms -marins.univ-lille1.fr/dictyota-dichtomata/](http://organisms-marins.univ-lille1.fr/dictyota-dichtomata/))

Embranchement: Ochrophytes

Classe: Phéophycées (Phaeophyceae)

Ordre: Dictyotales

Famille: Dictyotacées

Genre : Dictyota

Espèce: dichotoma

Dictyota dichotoma est une algue brune aux ramifications dichotomes, thalles plats aux terminaisons arrondies de couleur brun vert. Coloration irisée bleutée en phase de croissance. Taille 10 -50 cm, profondeur 0-3 m (<https://nomadica.jimdo.com/végétaux/algues/> *Dictyota dichotoma*) (Voir figure II.10). Néanmoins, des études menées par **Schnetter et al. (1987)** ont suggéré que la distribution de *D. dichotoma* était probablement limitée aux côtes atlantiques européennes et à la mer Méditerranée. Comme chez les autres dictyotales, *Dictyota dichotoma* a un cycle de vie diplohaplontique avec des sporophytes macroscopiques alternant et des gamétophytes morphologiquement similaires (**van den Hoek et al., 1995**).

Introduction :

Les éléments traces métalliques (ETM) sont présents couramment dans la croûte terrestre, ainsi l'altération et l'érosion des roches alimentent naturellement les eaux de surface en ETM (**Elder, 1988**). Cependant, il existe aussi des facteurs environnementaux extrinsèques de contrôle de la pollution tels que le climat, les précipitations, la température de l'air, les conditions hydrogéologiques (**Paktunc, 1999**). Les métaux peuvent pénétrer facilement dans l'environnement par des activités humaines, comme les processus agricoles, les activités industrielles et les eaux usées (**Hani et Anal, 1990**). Au cours des dernières décennies, l'augmentation des activités anthropogéniques, l'industrialisation rapide et les pratiques agricoles modernes ont entraîné une contamination accrue des métaux lourds dans l'environnement, ce qui provoque une toxicité pour les organismes vivants (**Eapen et D'souza, 2005 ; Kavamura et Esposito, 2010 ; Miransari, 2011**). Les ETM peuvent être présents dans l'eau, dans le sol, ou dans l'atmosphère (**Rada, 1985**) et peuvent persister dans les organismes par phénomène de bioaccumulation du fait qu'ils ne soient pas dégradables et ils ne sont que très lentement excrétés (**Cumont, 1984**).

Par ailleurs, l'environnement aquatique est plus sensible aux effets nocifs de la pollution par les métaux lourds car les organismes aquatiques ont un plus grand contact avec les métaux solubles (**Nriagu, 1996**). Tandis qu'à des concentrations élevées, ces éléments produisent des symptômes de toxicité sévères dans les plantes et par conséquent, leur absorption et leur utilisation sont étroitement contrôlées par les cellules végétales (**Janicka-Russak et al., 2008; Saito et al., 2010; Singh et al., 2012; Srivastava et al., 2012; DalCorso et al., 2013a; Farias et al., 2013; Fidalgo et al., 2013**). Toutefois, de nombreux ions métalliques sont essentiels comme les oligo-éléments (Cu, Zn) mais à des concentrations plus élevées, ils deviennent toxiques (**Yoshida et al., 2006**).

I. Généralités sur les Métaux lourds – éléments traces – micro-éléments :

Si les métaux sont souvent indispensables au déroulement des processus biologiques (oligo-éléments), nombre d'entre eux peuvent s'avérer contaminants pour diverses formes de vie, lorsque leur concentration dépasse un seuil, lui-même fonction de l'état physico-chimique (spéciation) de l'élément considéré. C'est le cas du fer (Fe), du cuivre (Cu), du zinc (Zn), du nickel (Ni), du cobalt (Co), du vanadium (V), du sélénium (Se), du molybdène (Mo), du manganèse (Mn), du chrome (Cr), de l'arsenic (As) et du titane (Ti) (**Miquel, 2001**). D'autres ne sont pas nécessaires à la vie et peuvent être même préjudiciables comme le mercure (Hg), le plomb (Pb), le cadmium (Cd) et l'antimoine (Sb) (**Chiffoleau et al., 2001**).

Habituellement, les métaux et les métalloïdes, relativement aux organismes vivants, peuvent être séparés en trois classes: essentiels, non essentiels et classe borderline. Certains d'entre eux sont affichés dans le tableau III.1 (**Chiarelli et Roccheri, 2014**)

Tableau III. 1 : Classes de métaux et de métalloïdes par rapport aux organismes vivants (**Chiarelli et Roccheri, 2014**)

Type du métal	les métaux
Essentiels	Calcium (Ca), Magnésium (Mg), Manganèse (Mn), Potassium (K), Sodium (Na), Strontium (Sr), Zinc (Zn), Fer (Fe), Cuivre (Cu)
Non-Essentiels	Cadmium (Cd), Mercure (Hg), Argent (Ag) Tallium (Ti), Plomb (Pb)
Limite	Chrome (Cr), Cobalt (Co) Nickel (Ni), Arsenic (As), Vanadium (V), Étain (Sn)

Il existe plusieurs définitions du terme « métal lourd », ou élément trace métallique (ETM) : il s'agit en général d'éléments métalliques naturels, caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à 5 g/cm³ (**Morlot, 1996**). Quarante et un métaux correspondent à cette définition générale. En se basant sur cette définition, les métaux lourds les plus fréquents sont le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le plomb (Pb), l'arsenic (As), le nickel (Ni) et le zinc (Zn). Ils contaminent de nombreux sites à travers le monde. Ils proviennent de la combustion des charbons, pétroles, ordures ménagères, de l'épandage de boues sur les sols agricoles et de certains procédés industriels (métallurgie des métaux non ferreux notamment) (**Chaney et al., 1997**).

Selon Singh (2005), le terme métal lourd désigne tout élément chimique métallique qui a une densité relativement élevée et qui est toxique ou toxique à de faibles concentrations chez les plantes, les animaux et les êtres humains. Alors que la définition scientifique et technique des métaux lourds évoque leur densité élevée (dépassé 5g/cm³), leur numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium (Z=11), et leur pouvoir toxique pour les systèmes biologiques (**Bloundi, 2005 ; Ghali, 2008 ; INERIS, 2006**).

À la différence des autres contaminants, les métaux lourds sont des composés inorganiques : ce sont des minéraux, très toxiques, même à de faibles concentrations (**Bourrinet et al., 2008**).

Les éléments traces sont des constituants de la croûte terrestre, au nombre de 68, dont la concentration est pour chacun d'eux inférieure à 0,1% et ne représentent que 0,6% du total des éléments chimiques (**Alloway, 1990 ; Baize, 1997**). Comme tous les composants chimiques de la croûte terrestre, les éléments traces participent aux grands cycles biogéochimiques (**Nriagu et Pacyna, 1988**).

Parmi ces éléments (les éléments traces), certains, sont essentiels et s'avèrent être indispensables à l'activité biologique à des concentrations raisonnables : Cu, Zn, Ni, Cr, Co, Fe, Mn, V, Mo, Se, Sn. A l'inverse d'autres éléments, tel que Pb, Cd, As, Hg, malgré leur affinité avec les groupes –SH et –NH dans les enzymes, ne présentent

pas de fonction biologique reconnue jusqu'à présent et sont par conséquent considérés comme particulièrement dangereux et toxiques pour les écosystèmes et pour l'homme **(Juste, 1994 ; Sigg et al., 2006)**.

La classification en métaux lourds est souvent discutée car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement « lourds » (ex : le zinc), tandis que certains éléments toxiques ne sont pas des métaux mais des métalloïdes (ex : l'arsenic). Pour ces différentes raisons, la plupart des scientifiques préfèrent l'appellation « Eléments en traces Métalliques » (ETM) ou par extension « éléments traces » **(Miquel, 2001)**, à l'appellation métaux lourds, on distingue ainsi les éléments essentiels et les éléments traces non essentiels.

II. Classification des ETM :

II.1. Les éléments essentiels ou oligo-éléments :

Les métaux essentiels peuvent aussi être désignés sous l'appellation d'oligo-éléments. Les oligoéléments répondent aux critères fixés par **Cotzias, 1967** :

- Etre présents dans les tissus vivants à une concentration relativement constante,
- Provoquer, par leur absence de l'organisme, des anomalies structurelles et physiologiques voisines chez plusieurs espèces,
- Prévenir ou guérir ces troubles par l'apport de ce seul élément.

Comme tout composé chimique, l'effet de l'apport d'un métal dépend de la dose. Mais lorsque le métal est essentiel, aussi bien sa carence que son excès sont dommageables **(INERIS, 2004)**.

II. 2. Les éléments traces non essentiels :

Ils n'ont aucun rôle biologique connu. Ces éléments sont nommés toxiques tels que le plomb(Pb), le cadmium(Cd), le mercure(Hg) et l'antimoine(Sb) (**Chiffolleau et al., 2001**).

Certains métaux, tels que Cu et Zn, sont essentiels, en petites quantités, à la croissance de tous les organismes ou pour compléter leur cycle de vie, mais deviennent toxiques quand leur absorption devient excessive. A l'inverse, d'autres métaux (Ag, Cd, Cr, Hg, Pb) sont rarement, voire jamais, essentiels et sont dits toxiques (**Forstner et Wittman, 1981**).

II.3. Sources des métaux :

Les métaux lourds peuvent provenir de plusieurs sources d'origine naturelles ou anthropiques. Naturellement présents dans la biosphère, ils proviennent, d'une part, de l'érosion des roches et du lessivage des sols (**Lacoue-Labarthe, 2007**). D'autre part, la contribution d'origine anthropique issue des rejets industriels et domestiques, l'activité minière et les eaux d'écoulement contaminées par les engrais et les pesticides utilisés en agriculture sont autant de sources ayant contribué à l'augmentation des concentrations de métaux lourds dans le milieu marin et surtout en zone côtière (**Belanger, 2009**).

II.3. 1. Les sources naturelles :

La présence de métaux dans le milieu est d'origine naturelle, du fait de la nature géochimique des terrains drainés par les cours d'eau. (**Maanan et al, 2004 ; Glasby et al, 2004**). Ils sont donc présents naturellement dans le compartiment continental (sols et eaux), dans le compartiment marin (eaux et sédiments), dans l'atmosphère et dans la biosphère. D'autres phénomènes, tels que le volcanisme, les feux de biomasse et les

sources thermales, contribuent au rejet de métaux dans l'environnement (**Rocher, 2003**).

Le cycle biogéochimique simplifié des métaux lourds est représenté par la figure III.1 (voir Fig III.1).

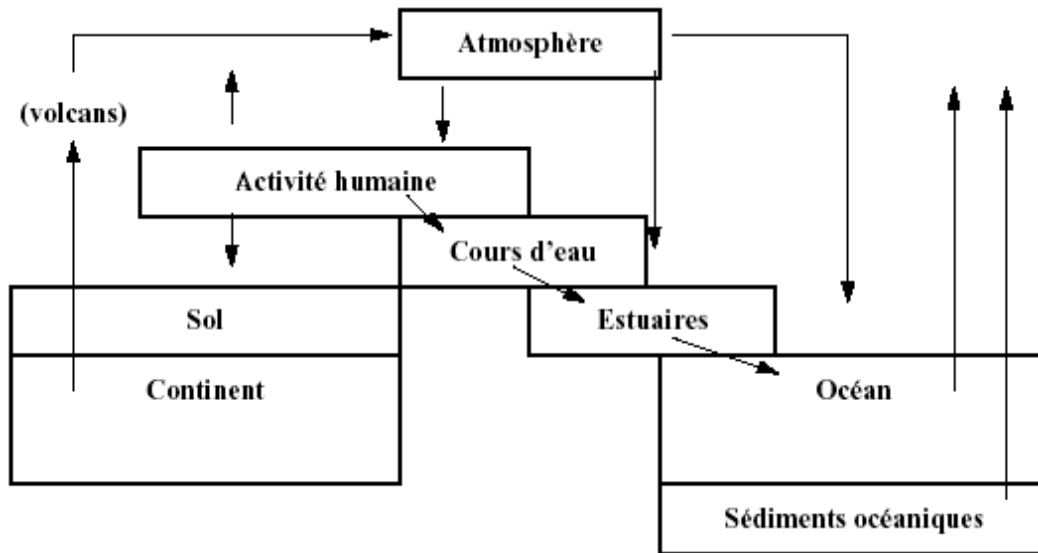


Figure III.1: Cycle géochimique simplifié des métaux lourds (**Miquel, 2001**)

Les gisements des métaux lourds au sein de la biosphère se chiffrent par millions de tonnes. Selon les métaux, les réserves les plus importantes se trouvent dans les roches et/ou les sédiments océaniques. Les métaux lourds, comme tout minerai, sont présents dans les roches, et sont diffusés avec l'érosion. Ces éléments en surface ne viennent cependant pas tous de la roche, puisqu'il peut y avoir cumul entre ce qui vient du sous-sol et ce qui est apporté par l'air, qui peut provenir de très loin (plomb dans les glaces des pôles). (**Miquel, 2001**)

Ces gisements naturels, enfouis dans les roches, deviennent accessibles et contaminants potentiels dans:

- l'exploitation des mines,
- l'érosion qui transporte les métaux vers les sols, les eaux de surface et les sédiments. En puisant dans des nappes phréatiques de plus en plus profondes, on peut tomber sur une nappe contaminée par une roche très chargée en métaux lourds. Cette

source de mobilisation des métaux lourds est la moins connue, mais aujourd'hui l'une des plus fréquentes (**Miquel, 2001**).

- les éruptions volcaniques terrestres ou sous-marines. Une éruption volcanique libère surtout de grosses quantités de gaz carbonique et de soufre, mais aussi des métaux lourds. On estime que les volcans libèrent en moyenne annuelle dans le monde, de 800 à 1.400 tonnes de cadmium, 18.800 à 27.000 tonnes de cuivre, 3.200 à 4.200 tonnes de plomb, et 1.000 tonnes de mercure dans l'atmosphère. Une fois en circulation, les métaux se distribuent dans tous les compartiments de la biosphère : terre, air, océan. (**Miquel, 2001**). Cependant, il faut souligner des teneurs moyennes très faibles dans la croûte terrestre, qui sont souvent inférieures à celles du fond géochimique observé dans certaines formations.

II.3.2. Les sources anthropiques :

Bien que la présence de métaux dans l'environnement provient d'une origine naturelle, la plupart des métaux lourds dans les masses d'eau proviennent d'activités anthropiques (**Boscher et al., 2010; Ricart et al., 2010**).

L'activité humaine a modifié la répartition des métaux, les formes chimiques (ou spéciations) et les concentrations par l'introduction de nouveaux modes de dispersion (fumées, égoûts, voitures...). Si une partie des métaux lourds part directement dans le sol et les eaux, l'essentiel est d'abord émis dans l'atmosphère avant de rejoindre les deux autres éléments (Miquel, 2001). A titre d'exemple, la contribution anthropique des apports de métaux a été estimée à 99,1, 79,9, 91,6 et 92 %, pour Cd, Cu, Pb et Zn respectivement (**Migon, 2005**).

Les domaines des activités humaines les plus polluants sont :

- **L'agriculture :**

L'agriculture et de l'utilisation massive des engrais (avec leur impuretés), des pesticides, de l'épandage de boues d'épuration, des lisiers (**Franklin et al., 2005**).

En effet, le zinc semble être un élément très facilement assimilable par de nombreuses espèces végétales. Un apport de $410 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ de zinc pour une culture entraîne un rendement de 18T MS/ha (**Juste et al., 1995**). Le cuivre sous forme de sulfate (bouillie bordelaise), est utilisé en agriculture pour le traitement des fongiques des vignes et vergers (**Coppenet, 1974 ; Coppenet et al., 1993**). Le plomb est également utilisé dans certains pesticides tels que les arséniates pour le traitement des vergers, vignes et horticulture (**Baize, 1997**).

- **L'industrie :**

Les métaux lourds sont largement utilisés dans une vaste gamme d'activités industrielles et leur libération, à travers les eaux usées, dans l'environnement a donné lieu à de nombreux problèmes qui affectent la santé humaine et les écosystèmes aquatiques (**Bhatnagar et Minocha, 2010**).

Les principaux éléments émis sont : le cadmium lors de la fabrication d'engrais, le mercure par l'industrie des alcalis chlorés et le zinc produit par l'industrie des pneus d'automobiles (**Degrez, 2003**). Alors que, les cimenteries sont considérées comme des émetteurs importants de poussières. La mise en œuvre de grandes quantités de matières premières et de combustibles qui sont extraits, transportés, broyés, moulus, séchés, constitue des sources potentielles d'émission de poussières. Les poussières émises contiennent des métaux comme le plomb, le cadmium, le chrome, le cobalt, etc..., dont la concentration dépend de leur teneur dans les matières premières et dans les combustibles (**Sprung et Rechenberg, 1994**). Ainsi les incinérateurs peuvent engendrer la production de gaz, de chaleur et surtout de résidus solides (**Viala et Botta, 2005**). En Hongrie, les travaux de **Molnar et al (1995)** ont permis de montrer que les incinérateurs font partie des plus grands émetteurs de Zn et de Cd dans le système industriel. Une estimation issue des travaux de **Brunner et al (2003)**, indique que les cendres volantes et les résidus d'épuration des fumées des incinérateurs

contiendraient (en % des intrants) 40% de Zn, 85 à 88% de Cd, 95% de mercure et 30% de plomb.

- **L'urbanisation :**

Les sources importantes de métaux dans l'environnement sont : Le ruissellement urbain (**Gobel et al., 2007 ; Jartun et al., 2010**), les apports atmosphériques (**Carignan et al., 2005 ; Cloquet et al., 2006**), ou encore les apports liés à l'assainissement (**El Samrani et al., 2004 ; Weyrauch et al., 2010**).

A titre d'exemple (**Le Pape, 2012**) :

- La corrosion des surfaces urbaines comme les façades des immeubles (toits, balcons, linteaux des fenêtres, grilles de protections...) selon les peintures et/ou les différents revêtements utilisés (**Davis et al., 2001 ; Turner et al., 2011 ; Charlesworth et al., 2011 ; Le Pape, 2012**). Ces structures (toitures inclus) sont responsables d'une grande partie des niveaux élevés en zinc, plomb, cuivre et cadmium observés dans les poussières urbaines (**Taylor et al., 2009 ; MacLean et al., 2011 ; Barrett et al., 2011 ; Le Pape, 2012**).
- Les activités liées au trafic automobile ont une grande importance (**Wong et al., 2006**). En effet, la combustion de l'essence provoque le dégagement de métaux tels que le plomb, le zinc, le cuivre et le baryum (**Charleworth et al., 2011**), et des traces de vanadium (**Hernandez et al., 2011**). Les véhicules émettent des contaminants métalliques par l'intermédiaire des différentes pièces qui les constituent : les freins contiennent de l'antimoine (**Lijima et al., 2008**), du cuivre (**Gray et al., 2002**), et du baryum sous forme de BaSO₄ (**Osterle et al., 2001**) et les plaquettes de frein des traces de cadmium (**Gray et al., 2002**). Les lubrifiants et autres huiles utilisés pour les moteurs rejettent des métaux tels que le cadmium (**Gray et al., 2002**), le zinc et le baryum qui servent d'anticorrosifs. D'après **Charlesworth (2011)**, cela expliquerait les fortes concentrations en baryum observées sur route.

À propos de contenu domestique, les principales sources de cuivre, de zinc et de plomb semblent être les conduites domestiques (**Gray et al., 2002 ; Rule et al., 2006 ; Houhou et al., 2009**)

III. Origine, Usages et toxicité des métaux pris en compte :

La plupart des métaux se trouvent naturellement dans les différents compartiments de l'environnement mais à de faibles concentrations. Des phénomènes naturels tels que l'érosion et le lessivage des sols peuvent les entraîner dans les eaux, ajoutant à cela les actions anthropogéniques liées essentiellement aux activités industrielles (**Charbonnier, 1990**).

En plus, les utilisations industrielles des métaux lourds, les activités minières, le lessivage des zones d'épandage et de stockage des déchets industriels ou domestiques sont les principales sources responsables de la contamination de l'environnement par les métaux lourds (**Forstner et al., 1981**).

En revanche, la toxicité des éléments métalliques n'est plus à démontrer pour les organismes marins. Elle varie selon l'espèce, l'état de développement et l'état physiologique de l'individu (**Martin et al., 1976**) et selon la spéciation chimique des métaux.

Nous exposons ci-après, les caractéristiques des éléments sélectionnés pour ce travail.

III.1. L'aluminium (Al) :

III.1.1. Propriétés fondamentales :

L'aluminium (Al) est particulièrement abondant dans la croûte terrestre (8,13%) se situe en 3^{ème} position après l'oxygène et le silicium (**Netter, 1980**). C'est un Métal non lourd blanc et brillant, il ne s'altère pas à l'air en raison de la formation d'une couche protectrice d'alumine.

Les eaux de surface ne contiennent qu'une quantité limitée d'aluminium, car il est

ordinairement lié aux sédiments ou précipité (McNeely et al., 1980). La plupart des eaux naturelles contiennent moins de 1 mg/l d'aluminium, quoique les eaux acides puissent en contenir plus de 100 mg/l (Netter, 1980 ; McNeely, 1980). Lorsqu'il est en milieu acide, l'aluminium se présente sous forme Al^{3+} ; une augmentation progressive du pH induit sa précipitation sous forme de trihydroxyde $Al(OH)_3$ qui se dissout sous forme d'aluminate AlO_2^- .

III.1.2. Usages et origines :

L'aluminium est couramment utilisé dans la fabrication des teintures et du papier, dans le tannage et comme mordant pour l'impression de tissu. Sous forme de $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, l'aluminium sert également comme agent flocculant pour les effluents de certaines usines. Enfin pour traiter les hyper-phosphorémies chroniques, il est utilisé comme chélateur de phosphore sous forme d'hydroxydes et d'hydrocarbonates d'aluminium (Masson, 1980 ; Perrin et Certain, 1984).

III.1.3. Toxicité :

A propos de la toxicité de l'aluminium, il convient de signaler que cet élément ne devrait pas être toxique dans l'environnement marin naturel étant donné les fortes concentrations de particules d'argile de ces eaux et leur pH relativement constant de 8,2 (OMS, 1997). Les particules d'argile tendent à se lier rapidement avec l'aluminium et à former d'importants colloïdes et, ainsi, à retirer l'aluminium de la colonne d'eau. À un pH de 8,2, l'aluminium devrait surtout être présent sous la forme anionique $AlOH^4^-$ et devrait donc être rapidement retiré des eaux marines par la formation de polymères et de colloïdes (OMS, 1997; Howells et al., 1990).

III. 2. L'arsenic (As) :

III. 2. 1. Propriétés fondamentales :

L'arsenic (As) est un élément chimique de la famille des pnictogènes, de symbole As et de numéro atomique 33, présentant des propriétés intermédiaires entre celles des métaux et des métalloïdes (**Mahan, 1987**). Dans la partie superficielle de l'écorce terrestre sa concentration moyenne est évaluée à 2 mg/kg mais localement le fond géochimique peut atteindre des valeurs beaucoup plus élevées (200 mg/kg dans des dépôts calcaires, phosphatés ou dans des schistes). (**Burnol et al., 2006**)

La macroalgue brune *Fucus spiralis* et *Ascophyllum nodosum* accumulent quatre fois plus arsénite d'arséniate à partir de concentrations équivalentes dans l'eau de mer (**Klumpp, 1980**).

Les critères de qualité de l'eau aiguë et chronique de l'EPA des États-Unis (protection de la vie marine) pour l'arsénite sont 69 mg/L et 36 mg/L, respectivement (**U.S. Environmental Protection Agency, 1984**).

III. 2. 2. Usages et origines :

C'est le 20^{ème} élément le plus abondant dans la croûte terrestre, et résultant également d'activité anthropique, l'arsenic (As) peut être rencontré dans les sols, les sédiments et les eaux (**Mandal et Suzuki, 2002**).

La première détermination des espèces d'arsenic dans l'eau de mer a été réalisée en 1926 par Atkins et Wilson (**Atkins et Wilson, 1926**). L'Arsenic se présente principalement dans l'eau de mer sous forme d'arséniate inorganique et d'arsénite. Les algues contiennent le plus grand nombre d'espèces d'arsenic parmi les échantillons marines. La plus grande partie de l'arsenic présent dans les algues est liée aux molécules de glucides (**Francesconia, et Edmonds, 1998**).

La pollution de l'environnement par l'arsenic résulte des phénomènes naturels tels que les éruptions volcaniques et l'érosion des sols, ainsi que les activités

anthropiques (ATSDR, 2000). Plusieurs composés contenant de l'arsenic sont produites industriellement, et ont été utilisées pour fabriquer des produits pour des applications agricoles tels que les insecticides, les herbicides, les fongicides, les algicides, Ils ont également été utilisés en médecine vétérinaire pour l'éradication des ténias chez les ovins et les bovins (Tchounwou, 1999).

III. 2. 3. Toxicité :

L'arsenic (As) est un élément chimique présentant des risques importants pour l'environnement ; aussi une grande attention lui est accordée dans les études écologiques (Schlatter, 1994 ; Madhal et Suzuki, 2002)

Certaines espèces d'algues marines contiennent des concentrations élevées de l'arsenic inorganique. Ceux-ci pourraient être toxiques pour les humains s'ils sont consommés en grandes quantités (Neff, 1997).

Carlson et al (2013) ont démontré que l'exposition du poisson zèbre à de faibles doses d'arsénite de sodium (50 µg / L) a entraîné des réponses de protéome du foie.

III.3. Le Bore (B) :

III.3. 1. Propriétés fondamentales :

Le Bore a été isolé pour la première fois par Joseph Louis Gay-Lussac, Louis Jacques Thénard et Humphry Davy en 1808 (Davy 1808 ; Gay-Lussac et Thenard 1808). Il ne se trouve jamais sous la forme élémentaire dans la nature. C'est un élément naturel dans l'environnement et sa production mondiale est du même ordre de grandeur que l'altération naturelle (Butterwick et al., 1989).

Il existe en tant que mélange des isotopes ¹⁰B (19,78%) et ¹¹B (80,22%) (Budavari et al., 1989). La chimie du Bore est complexe et ressemble à celle du silicium (Cotton et Wilkinson, 1988).

En effet, depuis les années 1920, le bore est connu pour être un micronutriment essentiel pour toutes les plantes terrestres supérieures et beaucoup d'autres organismes, mais aussi d'être toxique à plus fortes concentrations environnementales (**Warington 1923; Goldbach et al., 2001**).

La teneur moyenne en bore de l'écorce terrestre est de 50 mg/kg environ (**Kovda et al., 1964**). Cette teneur dépend fortement de la proportion des roches sédimentaires d'origine marine, qui contiennent jusqu'à 500 mg de bore/kg. Les roches continentales sont beaucoup plus pauvres (**Aubert et Pinta, 1971**)

III.3. 2. Usages et origines :

Les plus fortes concentrations du bore se trouvent dans les sédiments et les roches sédimentaires, les sédiments marins particulièrement riches en argile. La forte concentration de bore dans l'eau de mer, autour de 4,5 mg / L, assure que les argiles marines sont riches en bore par rapport aux autres types de roches (**Butterwick et al., 1989, Organisation Mondiale de la Sante, 1998**).

Les sources anthropiques du bore dans l'environnement comprennent les boues d'épuration et les effluents, combustion du charbon, verre, produits de nettoyage et produits agrochimiques.

Les concentrations de bore dans les effluents des usines de traitement des eaux usées sont estimées entre 0,1 et 2,8 mg / L (**Dyer et Caprara, 1997**).

Le bore, un oligo-élément essentiel pour la croissance des plantes, est souvent ajouté aux cultures dans l'engrais. À des concentrations plus élevées, il peut également être utilisé comme herbicide non sélectif pour lutter contre les mauvaises herbes, insecticide, algicide dans le traitement de l'eau et comme produit de préservation du bois. Les États-Unis utilisent environ 5% de sa consommation de bore dans le domaine agrochimique (**Butterwick et al., 1989**).

Les sources les plus riches en bore sont les fruits, les légumes, les légumineuses, les légumineuses et les noix.

III.3. 3. Toxicité :

Yamamoto et autres (1973) ont signalé que le bore dans le zooplancton marin de diverses espèces variait de 18 à 216 mg / kg) et les algues en moyenne de 106 mg / kg. Le B est un oligo-élément essentiel pour les organismes terrestres et marins, mais son rôle en biochimie est mal caractérisé (**Carrano et al., 2009**).

Le bore est un élément essentiel nécessaire à la croissance et au développement des plantes (vasculaires, fongiques et bactéries). Cependant, il y a aussi des rapports (**Maliszewska, 1972 ; Price et al., 1972**) qui montre que B n'est pas essentiel pour certains champignons et algues, bien que il stimule la fixation de N par les bactéries.

III.4. le Baryum (Ba) :

III.4. 1. Propriétés fondamentales :

Le Baryum appartient à la famille ou série chimique des Métaux alcalino-terreux. Il se trouve dans la croûte terrestre avec une concentration moyenne de 425 mg / kg (**Taylor, 1964**). Cet élément a été découvert en 1808 par Sir Humphrey Davy. Bien que 25 isotopes du baryum ont été identifiés, il se présente sous la forme d'un mélange de 7 isotopes stables avec des poids de 130, 132, 134, 135, 135, 137 et 138 et des abondances (en%) de 0,101, 0,097, 2,42, 6,59, 7,81, 11,32 et 71,66, respectivement (**WHO, 1990 ; Boffito., 1991**).

Le baryum est chimiquement similaire au calcium, physiquement semblable au plomb et possède un rayon ionique efficace semblable au potassium (I) (**Martin 1986**). Il se combine avec la plupart des métaux, formant une large gamme d'alliages et de composés intermétalliques. Parmi les systèmes de phase qui ont été mieux caractérisés sont ceux avec Ag, Al, Bi, Hg, Pb, Sn, Zn et les autres métaux du groupe 2 (**Boffito, 1991**).

En raison de leurs similitudes chimiques (par exemple, charge, rayon ionique) des cations comme le strontium, le calcium, le potassium, le radium, le plomb ou les terres rares peuvent remplacer Ba pendant la formation de la barytine (**Guichard et al., 1979**), qui peut conduire à une reconstruction des eaux environnantes (**Griffith et Paytan, 2012**).

III.4. 2. Usages et origines :

Le métal de baryum ne se produit pas librement dans la nature; cependant, ses composés se présentent en petites quantités mais largement distribués dans la croûte terrestre, en particulier dans les roches ignées, le grès et le schiste (**Boffito, 1991**).

L'élément est également trouvé dans l'eau de mer à des concentrations de 13 µg / l. (**Canadian Council of Ministers of the Environment, 2013**).

Par le ruissellement des rivières (apport continental), Ba atteint l'environnement marin, où il formera la baryte (BaSO₄) ou sera associé à d'autres supports géochimiques (par exemple: oxy-hydroxydes, carbonates ou aluminosilicates). Dans les sédiments marins, le Ba est également abondant dans les phases biogéochimiques tels que les carbonates, la matière organique et la silice biogénique (**Robin et al., 2003**) ou associés à supports géochimiques (par exemple: oxy-hydroxydes de Fe et Mn, aluminosilicates) (**Dymond et al., 1992 ; Pfeifer et al., 2001**).

Ainsi, le baryum est se produit naturellement dans la plupart des eaux de surface et dans les réserves publiques d'eau potable. Le contenu de baryum aux États-Unis, les réserves d'eau potable vont de 1 à 20: g / L; dans certaines zones, les concentrations de baryum jusqu'à 10 000 µg / L ont été détectés (**WHO, 1990**).

III.4. 3. Toxicité:

Stanley (1974) a étudié les effets toxiques du baryum sur la croissance de la plante aquatique, myriophylle eurasien (*Myriophyllum spicatum*). Le poids des racines était

le paramètre le plus sensible mesuré et a montré une réduction de 50%, par rapport aux témoins, à la concentration du baryum de 41,2 mg / litre.

III.5. Le Cadmium (Cd) :

III.5. 1. Propriétés fondamentales :

Le cadmium (Cd) fait partie des éléments en traces métalliques dits non essentiels (Chiffolleau et al., 2001 ; Miquel, 2001 ; Türkmen et al., 2005 ; Lane et al., 2005). C'est un contaminant retrouvé dans l'environnement en raison de sa présence naturelle sur l'écorce terrestre (dans les minerais de zinc, de plomb, et dans le sol, du fait de l'érosion) aux concentrations moyennes comprises entre 0,1 et 1 mg.kg⁻¹ (Das et al., 1997).

Le cadmium serait présent dans toutes les roches, mais de façon prépondérante dans les roches sédimentaires et plus particulièrement dans celles riches en carbone, sulfures et phosphates (Baize, 1997). Il présente en faible quantité dans la biosphère (0.1-0.2 ppm). Ses minerais sont liés à ceux du plomb et du zinc et ses sels sont très toxiques. Cd étant souvent associé au zinc (Zn) dans les rejets, il existe une parenté chimique ainsi qu'une compétition entre ces 2 métaux (Bovard et al., 1978).

Le cadmium n'est pas essentiel au développement des organismes, animaux ou végétaux et ne semble pas biologiquement bénéfique au métabolisme cellulaire (Chiffolleau et al., 1999).

Dans l'eau de mer, le cadmium s'associe aux ions chlorures Cl²⁻, de façon variable selon la salinité. Les acides fluviques et la matière humique sont de bons chélateurs du cadmium ; cette fixation du cadmium est surtout importante en eau douce (Cossa et Lassus, 1989). D'autre part la salinité et le pH du milieu sont deux paramètres majeurs conditionnant l'entrée du Cd (Jumarie et al. 2001).

III.5. 2. Usages et origines :

Les principales sources dans l'environnement proviennent de la métallurgie du zinc; des synthèses de produits organiques; de la fabrication des ciments, des piles électriques et des peintures; des produits des raffineries et de la galvanoplastie. Les usages de cadmium se situent principalement en électricité (accumulateurs), en électronique, en métallurgie (traitement des surfaces par cadmiage) et dans l'industrie des matières plastiques (stabilisateur de polymères) (**Ramade, 1992**).

L'érosion et le lessivage superficiel des roches et des minerais constituent la cause primordiale d'apport du cadmium au cycle hydrologique (**Ramade, 1992**). Sa présence dans l'environnement est liée à des rejets industriels ainsi qu'à l'utilisation d'engrais phosphatés et de détergents (**AEAP, 1991**).

Le cadmium est présent dans presque tous les minerais de zinc (la teneur en cadmium varie de 0.01 à 0.05%). Le cadmium est également présent dans des minerais de plomb et de cuivre, ainsi que dans des phosphates naturels (**Hurlbut et Klein, 1982**).

III.5. 3. Toxicité :

Le Cadmium s'accumule progressivement dans l'organisme, son excrétion rénale dépasse rarement 5 nmol/j (0,5 µg/j) (**Wilson, 1992**).

La toxicité du cadmium résulte de son affinité avec les ligands contenant le soufre, l'azote et l'oxygène. En effet, il interagit avec le métabolisme de trois métaux essentiels : le zinc, le calcium et le fer. Chez les plantes, une contamination en cadmium cause des dégâts au niveau de l'appareil photosynthétique, et par la suite, ralentit la croissance des plantes (**Tsuji et al., 2002**).

Watling (1978) constate, en ajoutant à de l'eau de mer du chlorure de cadmium, un accroissement de la mortalité et une réduction de 20 % de la croissance pour les jeunes larves de *Crassostrea gigas* exposées pendant 7 jours à une concentration de 20 µg/l. Cette réduction de la croissance est d'autant plus forte que l'on expose les larves plus longtemps.

Pour les plantes aquatiques une teneur de 0,02 à 1 mg/l inhibe la photosynthèse et la croissance de la plante. A partir de 0,1 mg/l une toxicité aiguë est observée sur les organismes supérieurs et les algues. Le cadmium se rencontre à de fortes concentrations dans les réseaux trophiques aquatiques.

III.6. Le Cobalt (Co) :

III.6. 1. Propriétés fondamentales :

Le cobalt a été découvert en 1735 par le chimiste et le minéralogiste suédois George Brandt. Cet élément est le 30^{ème} ordre d'abondance dans la croûte terrestre. C'est un élément trace dit essentiel. Il joue un rôle important en tant que micronutriment pour le phytoplancton marin (**Morel et al., 1994**), en particulier pour les organismes photosynthétiques du genre Cyanobacteria (**Sunda et Huntsman, 1995 ; Saito et Moffett, 2002**).

Dans l'environnement, les isotopes radioactifs de Co se comportent chimiquement comme Co stable. Cependant, ⁶⁰Co et ⁵⁸Co subiront également une désintégration radioactive en fonction de leur demi-vies respectives, 5,27 ans et 71 jours (**Gal et al., 2008**). Les vers de terre peuvent s'accumuler Co dans des situations où il se trouve en faibles concentrations dans l'environnement (**Gal et al., 2008**)

III.6. 2. Usages et origines :

Le cobalt est présent dans l'écorce terrestre, à une concentration variant entre 2 et 25 µg.g⁻¹, respectivement pour les roches carbonatées et les roches ignées (**Coughtrey et Thorne, 1983**). C'est un élément naturel et il est largement distribué dans les roches, les sols, l'eau et la végétation (**McGrath et al., 2010**).

Le cobalt est connu pour favoriser la formulation des globules rouges et il sert comme un composant de la vitamine B-12 (cobalamine) (**Rahrig, 2017**)

III.6. 3. Toxicité :

Bien que le Co soit un nutriment essentiel, des doses excessives entraînent une variété de réponses indésirables. En concentrations plus élevées, Co est toxique pour les humains et aux animaux et les plantes terrestres et aquatiques (**Nagpal, 2004**) Or, les données disponibles sur les concentrations en cobalt dans le milieu marin sont très faibles et les facteurs contrôlant la distribution du cobalt dans l'eau de mer sont peu connus. Ainsi, l'impact de fortes concentrations en cobalt sur les écosystèmes marins est inconnu (**Saito et Moffett, 2002**).

III.7. Le Chrome (Cr) :

III.7. 1. Propriétés fondamentales :

Le chrome est un élément trace dit essentiel. Il peut néanmoins être toxique selon l'état physico-chimique dans lequel il se trouve (**Zhang et Li, 1987 ; Smith et al., 1989 ; Katz et Salem, 1994 ; Elbetieha et Al-Hamood, 1997 ; Uzun et al., 2002 ; Goyal et al., 2003 ; Kowalski et al., 2007**). Il se trouve rarement naturellement sous sa forme élémentaire. Il est rencontré dans les roches magmatiques⁶ (ou ignées) où il se substitue facilement au fer, qui possède un rayon ionique proche de celui du Cr(III). Les roches ultrabasiques (dunites, serpentinites, péridotites) sont les plus riches en chrome, où cet élément provient principalement de la chromite ($\text{FeCr}_2\text{O}_4(\text{s})$) et partiellement de la crocoïte (PbCrO_4). La teneur moyenne du chrome dans la croûte terrestre serait comprise entre 100 et 200 mg/kg.

CrO_4^{2-} s'adsorbe sur des surfaces d'oxydes de fer et d'aluminium à des pH acides et neutres (**Davis et Leckie, 1980, Zachara et al., 1987**). **Zachara et al (1987) et Zachara et al (1989)** ont montré que les sulfates et le carbone inorganique dissous inhibaient l'adsorption de Cr(VI) sur les oxyhydroxydes amorphes de fer.

III.7. 2. Usages et origines :

D'après Sittig (1976), le chrome représente 0,037% de la croûte terrestre. Les minerais de chrome (chromite ...) sont essentiellement utilisés par l'industrie métallurgique, l'industrie des pierres réfractaires et l'industrie chimique (A.F.E.E, 1979). Il est également indispensable à la vie, car il est utilisé comme cofacteur dans les réactions de l'insuline et stimule la synthèse de plusieurs enzymes (Bennouna, 1990).

III.7. 3. Toxicité :

Ce métal est un métal traces hautement toxique présentant divers degrés de risque pour les écosystèmes côtiers. Cr se trouve généralement dans ses formes trivalentes (III) et hexavalentes (VI). Cr (VI) est 30 fois plus toxique que Cr (III) et peut être mutagène et Cancérogène (Natale et al., 2000).

Il semble que ce soit la forme hexavalente du chrome qui est la plus toxique pour les organismes. Des valeurs de l'ordre du mg/l entraînent une réduction de la photosynthèse chez les algues des Macrocyttis. Mais les effets sur l'écosystème estuarien ne sont pas connus (Martin et al., 1976).

III.8. Le Cuivre(Cu) :

III.8. 1. Propriétés fondamentales :

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique 29. Métal de couleur rougeâtre, il possède une haute conductivité thermique et électrique à température ambiante, le seul métal pur ayant une meilleure conductivité électrique est l'argent (Hurlbut et Klein, 1982 ; Mahan, 1987).

Le cuivre est indispensable au métabolisme des êtres vivants (Clemens, 2001 ; Muñoz-Olivas et Cámara, 2001 ; Gaetke et Chow, 2003 ; Elisabetta et Gioacchino, 2004). Cependant, en excès, il peut interférer avec de nombreux

processus physiologiques et devenir alors toxique (De Vos et al., 1991 ; Fernandes et Henriques, 1991 ; Ouzounidou et al., 1992 ; Chang et Sibley, 1993).

Cu est moyennement abondant dans la croûte terrestre pour être un métal lourd (Wedepohl, 1995) ; on le trouve le plus fréquemment sous forme de sulfure ou de sulfosel (Hurlbut et Klein, 1982). Il est principalement lié à une genèse orthomagmatique, hydrothermale et surtout pneumatolitique (Raguin, 1961). Il est indispensable au métabolisme des êtres vivants (oligo-éléments). L'ion Cu^{2+} forme de nombreux complexes stables avec des ligands minéraux, comme les chlorures ou L'ammonium, ou avec des ligands organiques (ATSDR, 1990; Dameron et Howe, 1998).

III.8. 2. Usages et origines :

Le milieu environnemental le plus exposé au cuivre est le sol: 97 % du cuivre libéré dans l'environnement s'y retrouve contre seulement 3 % dans les eaux et 0,04 % dans l'air (ATSDR, 1990).

Les sels de cuivre sont utilisés dans de nombreux domaines (agriculture, industrie textile, fabrication de pigments, industrie photographique) (A.F.E.E, 1979).

En agriculture, le cuivre a une action stimulante de croissance qui est perturbée à forte concentration (Gaujous, 1995).

III.8. 2. 3. Toxicité :

Le cuivre contamine les eaux environnantes à des doses et concentrations infimes ($10 \mu\text{g l}^{-1}$, Leckie et Davis, 1975) pour de nombreux organismes : algues, mousses, microorganismes marins, champignons microscopiques (Fergusson, 1990 ; Alloway et Ayres, 1997).

La toxicité du cuivre (dûe à Cu^{2+}) est assez importante pour les êtres vivants à des doses relativement faibles (Hellowell, 1988). Il présente une toxicité élevée pour les organismes aquatiques à des concentrations relativement faibles, en particulier pour les

algues, ce qui explique l'usage de certains sels de cuivre comme algicides (**Ramade et Papigny, 2000**).

En considérant les concentrations toxiques les plus basses rencontrées en zone côtière ou estuarienne, on trouve des effets à partir de 1 à 3 $\mu\text{g.l}^{-1}$ de cuivre : diminution du taux de fixation du carbone sur des populations phytoplanctoniques naturelles (**Amiard-Triquet, 1989**). In vitro, le cuivre est un agent puissant hémolysant chez les poissons et son seuil d'action est extrêmement bas par rapport à celui de la plupart des métaux lourds (10 μM). A une concentration de 0,03 mg/l, le cuivre entraîne un développement anormal des oeufs de *Paracentrotus lividus* et de ce fait des larves non viables (**BOUGIS, 1967**). Des concentrations de 0,01 mg/l inhibent le développement larvaire de cet échinoderme (**Deslous-Paoli, 1982**).

III.9. Le fer (Fe) :

III.9. 1. Propriétés fondamentales :

Le fer est un élément clé du globe. Selon différentes sources, il constitue 30-40% de la composition de la Terre. Dans son état de base, il constitue environ 90% du noyau de la Terre (**Polański et Smulikowski, 1969 ; Polanski 1988**). Cet élément est essentiel pour la respiration cellulaire chez les animaux. C'est aussi un puissant catalyseur de certaines réactions biochimiques, cependant il est toxique à des doses élevées (**Crichton et al., 2002**).

III.9. 2. Usages et origines :

Le fer peut être entraîné dans les eaux par diverses voies dont principalement la dissolution superficielle des roches, le lessivage des terrains miniers, les rejets industriels directement dans les eaux ou bien dans l'atmosphère et les particules émises retombant à la surface de la terre avec les pluies. (**Belabed, 2010**).

La principale source de fer dans le sol sont des composés minéraux tels que la limonite, hématite, magnétite, pyrite, sidérite, goethite et un peu de fer-magnésium

silicates: olivine, augit, hornblende, biotite (Gliński, 1999 ; Lityński et Jurkowska, 1982) .

III.9. 3. Toxicité :

Certains auteurs soulignent toutefois des effets négatifs possibles de fortes concentrations de Fe, à la fois pour les écosystèmes terrestres, ainsi que aquatiques (Hüttl, 1998 ; Lesley et al., 2008).

Vis à vis des organismes inférieurs et microorganismes, la limite de toxicité est considérablement plus élevée et dans le plus défavorable des cas est de l'ordre de 80 mg /L. Selon Chernyev (in Levesque., 1979), le fer à une concentration de 0.52 mg/L cause la mort d'œufs de poissons incubés.

III.10. Le lithium (Li) :

III.10. 1. Propriétés fondamentales :

Le lithium est présent dans la croûte terrestre jusqu'à environ 0,006% en poids (Habashi, 1997). Généralement, cet élément se trouve naturellement dans le milieu aquatique et l'environnement terrestre mais en petites concentrations (Bowen, 1979 ; Wedepohl, 1995 ; Sposito, 1986 ; Birch, 1988 ; Ribas, 1991).

Le lithium n'a pas d'usage biologique connu et ne semblent être un élément essentiel pour la vie (Léonard et al., 1995; Lenntech, 2007).

III.10. 2. Usages et origines :

Sur la terre, le lithium peut être trouvé sous forme de carbonate de lithium (Li_2CO_3), chlorure de lithium (LiCl) ou oxyde de lithium (Li_2O). Le lithium se trouve dans tous les sols, principalement dans la fraction argileuse, et à moindre quantité dans la fraction de sol organique, en quantités allant de 7 à 200 mg / g (Schrauzer, 2002). La source de lithium est généralement des roches sédimentaires (Chan et al., 1997).

Le lithium se trouve principalement sous forme ionique dans l'eau. La concentration en lithium dans l'eau douce et l'eau de mer est de niveau de mg/l (**Kjølholt et al., 2003**). Selon la littérature (**Schrauzer, 2002 ; Lenntech, 2007**) l'eau de surface contient du lithium à des niveaux compris entre 1 et 10 mg / L, l'eau de mer contient environ 0,17 mg / L de lithium (**Mason, 1974**). Les rivières contiennent généralement 3 mg / L de Li, , cependant, des niveaux plus élevés jusqu'à 100 mg / L peuvent être trouvés dans certains eaux minérales naturelles (**Schrauzer, 2002**).

III.10. 3. Toxicité :

Différentes études ont rapporté des effets toxiques de Li sur différentes espèces aquatiques. Par exemple, la sensibilité de différentes espèces de poisson était compris de 13 à > 100 mg / L basé sur la concentration létale de Li (CL50) dans le milieu de croissance (**Dwyer et al., 1992 ; Hamilton 1995 ; Long et al., 1998**). Dans une étude sur les algues, *Pseudo-nitzschia multiseriata* (une diatomée) a été testé dans des cultures enrichies en milieu marin pour l'évaluation des niveaux de toxicité de Li, et les résultats ont indiqué la libération des niveaux plus élevés d'acide domoïque (une neurotoxine) (**Rao et al., 1998**)

III.11. Le manganèse (Mn) :

III.11. 1. Propriétés fondamentales :

Le manganèse est un élément chimique, de symbole Mn et de numéro atomique 25. Ce nom découle des propriétés magnétiques de la pyrolusite, un minéral qui était déjà connu dans l'Antiquité (**Hurlbut et Klein, 1982**).

Le métal est chimiquement réactif : il s'oxyde à l'air mais il ne réagit pas avec l'eau en conditions normales. Son électronégativité le conduit à former des liaisons ioniques avec les oxydes, les hydroxydes et les carbonates (**Schäfer, 2004**).

Il joue ainsi un rôle dans la photosynthèse, la synthèse biologique des protéoglycanes et dans les actions anti-oxydantes (**Schäfer, 2004**).

III.11. 2. Usages et origines :

Le Manganèse peut être relargué dans les eaux, de manière naturelle par lessivage des terrains miniers. Il est intéressant également de signaler que le drainage des sols et litières peut entraîner une certaine quantité de manganèse dans les eaux **(Kirchner et Brabowxski, 1972)**.

D'autre part les fonds océaniques offrent une réserve importante de nodule de manganèse. Des estimations donnent pour l'Océan Pacifique une réserve en Mn de l'ordre de 300 milliards de tonnes **(Traversy, 1979)**.

III.11. 3. Toxicité :

Pour $MnCl_2$, **Calabrese et al (1973)** signalent que la CL 50 en 48 h pour de jeunes larves de *Crassostrea virginica* est de 16 mg/l. Mais **Martin et al (1976)** donnent 15 $\mu g/l$ pour les larves d'huîtres et des concentrations inférieures pour les algues.

III.12. Molybdène (Mo) :

III.12. 1. Propriétés fondamentales :

Le molybdène (Mo) est un métal de transition avec le numéro atomique 42 et poids atomique de 95,94 g / mol. Les estimations de l'abondance de l'écorce terrestre ont été évalués à environ de 1,5 mg / kg **(Taylor, 1964)**. Ce métal est un oligo-élément essentiel pour l'homme, l'animal et la santé des plantes. Il agit comme un cofacteur pour le fonctionnement d'un grand nombre d'enzymes qui catalysent les réactions chimiques impliquées dans le cycle de N, C et S **(Mendel, 2007; Schwarz et al., 2009)**.

Le molybdène (Mo) est présent dans la nature sous forme de sulfure de molybdène : molybdénite (MoS_2) et de molybdate de plomb : wulfénite ($PbMoO_4$) **(Cotton et Wilkinson, 1980; Michel et Bernard, 1964)**.

III.12. 2. Usages et origines :

Le molybdène peut être émis dans l'environnement par les activités minières, les engrais et les dépôts atmosphériques provenant des fonderies (**Buekers et al., 2010**).

Les composés de molybdène sont utilisés dans l'agriculture soit pour le traitement direct des graines, soit pour la formulation des engrais pour prévenir la carence en molybdène (**Climax Molybdenum, 1973; Stokinger, 1983; Weast, 1986**).

Le molybdène est un élément essentiel (vitamine B12) jouant un rôle dans les processus biochimiques micro-organismes, plantes et animaux. Le molybdène est impliqué dans les enzymes qui jouent un rôle essentiel dans les cycles biochimiques de N, S et P, y compris la réduction du nitrate, de l'azote réactions de fixation et d'oxydase (**Williams et Fraústo da Silva, 2002**).

III.12. 3. Toxicité :

De nombreux facteurs interviennent donc pour provoquer les carences ou toxicités en molybdène, le pH étant l'un des plus importants (**Davies, 1956**).

Une carence en Mo peut entraîner une réduction du métabolisme de l'azote végétal et fixation globale de l'azote chez les plantes (**Gupta et Lipsett, 1982**).

Encore, comme avec tous les éléments, l'exposition à de fortes doses de Mo peut être préjudiciable à la santé des plantes et des animaux, y compris la santé humaine (**Gupta, 1997; WHO, 2011a**).

III.13. Le Nickel (Ni) :

III.13. 1. Propriétés fondamentales :

Le nickel est classé parmi les éléments traces dits essentiels (**Marschner, 1995; Muñoz-Olivas et Camara, 2001**). La concentration en nickel des roches sédimentaires serait de l'ordre de 20 à 40 mg/kg, elle dépasserait 100 mg/kg dans les

roches volcaniques. Dans la nature le nickel est principalement associé au manganèse et aux oxydes de fer.

Des études réalisées par **Friedrich et Filice (1976)** sur l'accumulation du nickel chez un mollusque bivalve d'eau de mer ont montré que pour des concentrations en nickel comprise entre 0,018 mg/L et 0,03 mg/L, il n'y a pas d'accumulation significative du nickel dans les tissus des organismes exposés. Celle-ci devient significative pour des concentrations supérieures comprises entre 0,03 et 0,107 mg/L.

III.13. 2. Usages et origines :

La principale source de rejet de nickel dans les eaux résiduaires industrielles est représentée par l'industrie métallurgique, notamment les opérations de revêtement (**A.F.E.E, 1979**). Le nickel se trouve aussi dans les eaux de ruissellement en milieu urbain. Le salage des routes en période hivernale contribue à augmenter de façon notable la teneur en nickel des eaux de ruissellement (**Belabed, 2010**)

III.13. 3. Toxicité :

Leur exploitation a provoqué de graves dommages à l'environnement, en particulier sur la végétation avoisinant les mines (**Ramade, 1993**).

Néanmoins, D'après le Water Quality Criteria, le nickel apparaît moins toxique à la vie aquatique que le cuivre et le zinc .Il semble néanmoins plus toxique pour les poissons que le fer et le manganèse.

Avec du NiCl₂, la CL 50 en 48 h, pour de jeunes larves de *Crassostrea virginica* est de 1,8 mg/l et de 0,31 mg/l pour celles de *Mercenaria mercenaria* (**Calabrese et al., 1973**). Les CL 100 en 48 h sont de 3 mg/l pour les larves de *C. virginica* et de 0,6 mg/l pour celles de *M. mercenaria* (**Calabrese et Nelson, 1974**).

Dans des expériences plus longues (12 jours pour *C. virginica* et 10 jours pour *M. mercenaria*), **Calabrese et al (1977)** définissent la CL 95 à 2,5 mg/l pour les larves de *C. virginica* et à 10,3 mg/l pour celles de *M. mercenaria*. Dans la même expérience, pour des concentrations définissant 50 % de mortalité, ils ne constatent pour les larves

de *C. virginica* (1,2 mg/1) qu'une croissance de 45,2 % et pour celles de *M. mercenaria* (5,7 mg/1) aucune croissance.

III.14. Le Plomb(Pb) :

III.14. 1. Propriétés fondamentales :

Le plomb fait partie des ETM non essentiels (**Miquel, 2001 ; Türkmen et al., 2005**). Selon **Baize (1997)**, la concentration moyenne en plomb de la croûte terrestre serait de l'ordre de 13 à 16 mg/kg. Cet élément est généralement issu d'un minerai, la galène. A l'état naturel, il se trouve souvent associé à d'autres métaux tels que le fer, le zinc, le cadmium et l'argent et jamais à l'état pur (**Conor, 1980**). Par ailleurs, si le Pb est solubilisé, il peut être lessivé jusqu'à la nappe phréatique ou être absorbé par les plantes (**Bliefert et Perraud, 2001**).

Dans les minerais, le plomb est très souvent associé au zinc mais aussi à d'autres éléments (Fe, Cu, Cd, As...), dû à son caractère chalcophile, il existe rarement à l'état natif dans l'environnement. Il est aussi associé au gisement de sulfures, son minerai principal est la galène (PbS) qui en contient 86.6% (**Salvarredy, 2008**), souvent associée à la blende (ZnS) et à la pyrite (FeS₂).

III.14. 2. Usages et origines :

Les activités productrices du plomb sont essentiellement les fonderies et l'industrie minière. Il appartient à la catégorie des métaux lourds car sa densité (ou masse volumique) est de 11,3 g.cm⁻³. (**Brunet, 2008**).

Le plomb est relâché dans l'environnement suivant divers processus naturels, mais depuis le développement d'industries telles que la métallurgie, la combustion des charbons, l'emploi des peintures et surtout l'utilisation de composés à base de plomb dans les carburants, les quantités de plomb émises dans le milieu naturel sont considérables (**A.F.E.E, 1979**).

En milieu marin, il arrive majoritairement par les apports atmosphériques et le lessivage des zones urbanisées (**Pichard et al., 2003**).

Dans les sédiments, le plomb peut être remis en solution par dégradation aérobie de la matière organique particulaire à laquelle il est associé. Cette solubilisation s'observe également en sub-surface par dissolution des oxydes de fer et de manganèse (**Marchand et Kantin, 1997**).

Cet élément est principalement utilisé dans les carburants: comme additif antidétonant sous sa forme de plomb tétraéthyle dont la combustion produit des particules de métal qui passent dans l'atmosphère (**Ramade, 1992**).

III.14. 3. Toxicité :

Le Plomb (Pb) est classé parmi les métaux les plus toxiques pour l'homme et les animaux (**Roony et McLaren, 1999**), Il peut être bio-amplifié dans les systèmes biologiques devenant un potentiel contaminant pour les différents maillons trophiques (**Amiard et al., 1979**). Il n'a aucun rôle connu dans les systèmes biologiques (**Kalay et Kanli, 2000**).

Pour de jeunes larves de *Crassostrea virginica*, **Calabrese et al (1973)** définissent, avec du Pb (NO_3)²⁻, une CL 50 en 48 h de 2,45 mg/l, et de 0,78 mg/l pour celles de *Mercenaria mercenaria*. **Calabrese et Nelson (1974)** obtiennent une CL 100 en 48 h supérieure à 6 mg/l pour les jeunes larves de *C. virginica* et de 1,2 mg/l pour celles de *M. mercenaria*.

III.15. Le Scandium (Sc) :

III.15. 1. Propriétés fondamentales :

Le Scandium a été "découvert" par **Lars Fredrik Nilson en 1879** par séparation des mélanges de terres rares d'euxenite et de gadolinite, et il est nommé par la Scandinavie. Sc n'est pas considéré comme un élément des terres rares mais peut être

concentré dans certains types de dépôts d'éléments de terres rares [par exemple, pegmatites granitiques NYF (Niobium-Yttrium-Fluor): (**Ercit 2005**) en raison de sa charge trivalente et de son rayon ionique similaire.) en coordination 6 fois. Scandium est souvent regroupé avec les éléments des terres rares, même si plusieurs travailleurs ont plaidé pour l'exclusion basée sur la configuration atomique (**par exemple, Henderson, 1984**).

D'autre part, l'Union internationale de chimie pure et appliquée considère Sc comme un élément des terres rares (REE) (**Damhus et al., 2005**). Le Scandium présente un certain nombre de propriétés semblables à celles des autres terres rares, mais on les trouve rarement dans les mêmes minéraux que les autres terres rares; il ne se combine pas sélectivement avec les anions communs formant le minerai (**Castor et Hedrick, 2006**).

III.15. 2. Usages et origines :

le Scandium est concentré dans les sols et atteint généralement des concentrations entre environ 1 et 10 ppm (**par exemple Jeske et al., 2013**). Le charbon peut contenir des quantités significatives de Sc. En effet, les cendres volantes de charbon peuvent également contiennent des Sc significatives, généralement plusieurs dizaines de ppm (par exemple, **Bettinelli et al., 1987 ; Franus et al., 2015**).

En faite, les concentrations de scandium dans les eaux de surface sont invariablement très faibles, généralement dans la gamme des parties par trillion (ppt). Les données limitées disponibles sur les concentrations de Sc dans l'eau de mer indiquent une concentration moyenne d'environ 13 pmol L⁻¹ (~ 0,6 ppt) (**Horowitz et Chaim, 2000**). Les concentrations dans l'eau des rivières sont également très faibles, de l'ordre de 1 à 16 ppt (**Silker 1964, Tanizaki et al., 1992, Cerutti et al., 2003**), cependant, les concentrations peuvent être plus élevé (niveaux de ppb) dans le drainage minier acide (par exemple, **Jerez et al., 2014**).

III.15. 3. Toxicité :

Le Scandium ne se bioaccumule pas facilement dans les plantes (**Alloway, 2013**), et étant donné Les concentrations trouvées dans les biomatériaux ne sont généralement pas considérées comme un élément toxique, sauf que les doses normales, mais peut avoir des effets bénéfiques sur les organismes (**Bordean et al., 2013**). Le chlorure de scandium (ScCl_3) est cependant plus toxique (**Horovitz, 2000**).

III.16. Le Strontium (Sr) :

III.16. 1. Propriétés fondamentales :

L'élément chimique Strontium a pour symbole Sr et son numéro atomique est 38. Il appartient à la famille ou série chimique des Métaux alcalino-terreux. Cet élément est stable. Le strontium, possède quatre isotopes stables : ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr et ^{88}Sr , avec pour des abondances moyennes respectives de 0,56%, 9,86 %, 7,02 % et 82,56 % (**Hoefs, 1980**).

Dans certaines régions, les effluents d'élevages (**Widory, 2004**) et l'agriculture peuvent altérer significativement le comportement géochimique et isotopique de Sr dans les cours d'eau et aquifères suivant les types, les quantités et les temps de résidence dans l'aquifère des fertilisants utilisés (**Négrel et Deschamps, 1996 ; Négrel, 1997; Böhlke et al., 2000**).

Le strontium est un élément typiquement dérivé des processus d'interaction eau/roche, il est donc un bon indicateur des processus qui ont lieu dans l'aquifère (**Shand et Edmunds, 2008**). Le strontium stable se trouve à l'état naturel dans les roches mères, à raison d'une dizaine de ppm dans les grès et jusqu'à 450 ppm dans les roches carbonatées. Les principaux minerais du strontium sont la strontianite et la célestite. On le trouve aussi en faible concentration dans les minerais de calcium et de baryum et, à l'état de traces, dans l'eau de mer (**Lide, 1999**).

III.16. 2. Usages et origines :

Les trois principales sources de strontium océanique sont l'apport de la rivière des produits d'altération continentale, diagenèse de carbonate marin et dissolution, et échange hydrothermal à la plaque frontières (Veizer, 1989). l'origine du strontium dissous dans les rivières correspond à un mélange entre du strontium provenant de l'altération chimique des roches silicatées, des évaporites et des carbonates, selon des proportions dépendant du taux de précipitations, des régimes d'altération et la lithologie des bassins versants (Goldstein et Jacobsen, 1988 ; Palmer et Edmond, 1989 ; Krishnaswami et al., 1992 ; Palmer et Edmond, 1992 ; Négrel et al., 1993 ; Gaillardet et al., 1997).

Le strontium stable présent dans les eaux de surface provient très majoritairement de l'érosion des sols et des roches, le dépôt de poussières atmosphériques n'intervenant que très peu (ATSDR, 2004).

le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ est utilisé depuis de nombreuses années pour dater les roches (Faure et Powell, 1972 ; Faure, 1986) et comme un excellent traceur de l'origine géochimique du Sr (Palmer et Edmond, 1989 ; Négrel et al., 1993 ; Gaillardet et al., 1997). En revanche, les isotopes du strontium sont très fréquemment utilisés en hydrologie et en hydrogéologie, on peut citer, parmi de nombreux exemples, les études de Négrel et al. (1993), Semhiet al. (2000), Wood et Macpherson (2005), Nisi (2008).

III.17. Le Titane (Ti) :

III.17. 1. Propriétés fondamentales :

Le Titane (Ti), est le neuvième élément le plus abondant dans la croûte terrestre, il est largement distribué. La concentration moyenne de Ti dans la croûte terrestre est de 4400 mg / kg. Dû à sa grande affinité pour l'oxygène et d'autres éléments, Ti n'existe pas à l'état métallique dans la nature. En plus l'état d'oxydation commun de Ti est +4, mais +3 et +2 états existent aussi. (Shi et al., 2013)

III.17. 2. Usages et origines :

L'utilisation du titane et de ses alliages est aujourd'hui présente dans des domaines aussi variés et riches que l'aéronautique (**Boyer, 1999**), l'automobile (**Ankem et Green, 1999**) la chimie ou encore la médecine (**Lefaix, 2008**).

En outre, les concentrations de Ti dans l'eau naturelle peuvent aller jusqu'à quelques dizaines de $\mu\text{g l}^{-1}$, mais sont généralement aussi faibles que $1-3 \mu\text{g l}^{-1}$ (**Hem, 1992**).

Les sources anthropiques potentielles de Ti dans l'environnement comprennent les pigments de peinture (pigment TiO_2 représentant le plus grand usage de l'élément) et ses alliages avec Al, Mo, Mn et Fe, largement utilisés dans la fabrication d'avions, de navires et de missiles. **Cooper et Thornton (1994)** signalent que les anomalies anthropiques dans le drainage sont rarement enregistrées pour le Ti, ce qui n'est pas surprenant étant donné les niveaux généraux de cet élément dans l'environnement et sa chimie aqueuse.

III.17. 3. Toxicité :

Le titane est considéré comme non toxique en raison de sa faible absorption et rétention dans les organismes vivants (**Mertz, 1987**). Aucun effet environnemental n'a été signalé.

III.18. le Thallium (Tl) :

III.18. 1. Propriétés fondamentales :

Le thallium est un métal typique et appartient au groupe 13 du tableau périodique des éléments (d'après la proposition de **l'UICPA de 1986**). Cet élément est considéré comme un métal lourd de densité ($11,83 \text{ g cm}^{-3}$). Dans sa forme pure, le thallium est de couleur blanc bleuté et très doux et malléable. C'est un métal très réactif. Lorsqu'il est exposé à l'air et à l'humidité, il s'oxyde à la surface, formant un

revêtement de Tl (I) oxyde (Tl₂O). À des températures plus élevées, il forme l'oxyde de Tl (III) (Tl₂O₃) (Frattini, 2005).

Le thallium est largement distribué dans la croûte terrestre sous forme de sels et de minéraux, habituellement à concentrations allant de 0,3 mg kg⁻¹ à 0,6 mg kg⁻¹ (14). Le thallium est estimé une concentration moyenne en eau de mer de 65 pmol kg⁻¹ (Rehkamper, 2004).

III.18. 2. Usages et origines :

Le thallium est libéré dans l'environnement par la combustion de combustibles fossiles (provenant en particulier des centrales électriques au charbon), le raffinage de fractions pétrolières, la fusion de minerais ferreux et non ferreux (y compris le plomb, le cuivre et le zinc), et d'autres procédés industriels tels que la production de ciment et la briqueterie (Kazantzis, 2007 ; IPCS, 1996).

Les sources artificielles de pollution au thallium sont les émissions gazeuses des cimenteries, du charbon les centrales électriques en feu et les égouts métalliques. Lixiviation de thallium provenant des opérations de traitement du minerai est la principale source de concentrations élevées de thallium dans l'eau. Les principales sources de thallium commercial sont le cuivre, le plomb, le zinc et d'autres minerais sulfurés (US Geological Survey, 2002).

D'autres domaines dans lesquels Tl est utilisé sont: les Thermomètres à basse température (jusqu'à -59 ° C) fabriqués à partir d'un mélange de Hg et de Tl et les alliages avec Pb, Zn, Ag et Sb améliorent la résistance à la corrosion (Sobott, 1992).

III.18. 3. Toxicité :

Le thallium semble inhiber une gamme des réactions d'enzymes et d'interférer avec une variété de processus métaboliques vitaux, perturbant l'équilibre cellulaire, ce qui conduit à l'empoisonnement généralisé (Ramsden, 2002).

Le thallium peut également exercer une toxicité en perturbant la fonction mitochondriale. En concentrations millimolaires, il a affecté la fonction des mitochondries isolées par l'ouverture des pores de transition et en découplant de la chaîne respiratoire (**Bragadin et al., 2002; Korotkov et Lapin, 2003**)

III.19. Le Vanadium (V) :

III.19. 1. Propriétés fondamentales :

Le vanadium (V) est un métal ductile blanc brillant appartenant au groupe V du système périodique d'éléments. Il forme des composés principalement dans les états de valence +3, +4 et +5. En présence de l'oxygène, de l'air ou du sang oxygéné, ou agents oxydants, le vanadium est toujours dans l'état d'oxydation +5. En présence d'agents réducteurs, les composés de vanadium sont à l'état d'oxydation +4 (**Erdmann et al., 1984**).

Le vanadium est un métal omniprésent. La concentration moyenne de vanadium dans la croûte terrestre est de 150 µg / g (2); Les concentrations dans le sol varient entre 3-310 µg / g (3) et peuvent atteindre valeurs (jusqu'à 400 µg / g) dans les zones polluées par des cendres volantes (**Bengtsson et Tyler, 1976**).

III.19.2 .Usages et origines :

La concentration du vanadium dans l'eau dépend largement de la situation géographique et varie de 0,2 à plus de 100 µg / litre dans l'eau douce (**CBEAP,1974**) et de 0,2 à 29 µg / litre dans l'eau de mer (**Waters, 1977**). Le fond de l'océan est le principal évier à long terme du vanadium dans la circulation mondiale (**Bengtsson et Tyler, 1976**). Les concentrations du vanadium dans le charbon et les huiles de pétrole brutes varient considérablement (1-1500 mg / kg) (**CBEAP, 1974**).

On estime qu'environ 65000 tonnes de vanadium entrent chaque année l'environnement à partir de sources naturelles (altération crustale et émissions

volcaniques) et autour de 200 000 tonnes résultant des activités de l'homme (**Galloway et al., 1980**). Les concentrations de vanadium dans l'eau potable peuvent varier d'environ 0,2 à plus de 100 µg / litre (**Vouk, 1979**).

III.19. 3. Toxicité :

Pour la toxicité du vanadium, la CL50 (15 j) pour *Dunaliella marina*, une algue verte d'estuaire et d'eau de mer, est de 0,5 mg/L alors qu'elle est de 2 mg/L pour *Asterionella japonica*, une diatomée d'eau de mer (**Miramand et Unsal, 1978**). De même, en eau de mer, les LC50 (9 j) de l'annélide (*Nereis diversicolor*), du crabe (*Carcinus maenas*) et de la moule (*Mytilus galloprovincialis*) sont respectivement de 10, 65 et 35 mg/L (**Miramand et Unsal, 1978 ; OMS IPCS, 1988**).

III.20. Le Zinc :

III.20. 1. Propriétés fondamentales :

Le zinc (Zn) est un métal dit essentiel, il est impliqué dans de nombreux processus physiologiques et est donc indispensable à la vie d'un grand nombre d'organismes (**Rengel, 1999**).

Le Zinc (Zn): C'est un métal simple et biogène doué de propriétés hormétiques. Il est rencontré habituellement en association avec le plomb, le cuivre, l'or et l'argent et il se présente sous forme de sphalérite (sulfure), smithsonite (carbonate), calamine (silicate), et franklinite (zinc, manganèse, oxyde de fer). Le Zn possède 2 états de valence (+I, +II), mais n'est présent dans les eaux naturelles que sous sa forme divalente. Le zinc est facilement adsorbé par les minéraux argileux, les carbonates ou hydroxydes. **Tessier et al. (1996)** ont montré que la plus grande proportion de zinc dans les sols et sédiments contaminés était associée aux oxydes de fer et de manganèse.

Etant un métal cationique, son adsorption augmente avec le pH (**Rollin et al., 2006**), et peut diminuer suite à la formation de complexes avec les ligands organique ou inorganique.

III.20.2. Usages et origines :

Dans la croûte terrestre, le zinc est principalement lié à une genèse pneumatologique et hydrothermale (**Raguin, 1961**). Naturellement, son émission résulte de l'érosion des sols, s'ajoutant à cela son utilisation dans différents secteurs industriels notamment la production minière

Naturellement, le zinc s'associe avec le Plomb, le Cuivre, l'Or, l'argent et le fer. La teneur moyenne en zinc de la croûte terrestre serait comprise entre 70 et 132 mg/kg (**Baize, 1997**).

Les apports anthropiques de zinc dans l'environnement résultent des sources minières industrielles (traitement minéral, raffinages, galvanisation du fer, gouttières de toitures, piles électriques, pigment matières plastiques, caoutchouc), des épandages agricoles et des activités urbaines (trafic routier, incinération ordure) (**Lamand, 1991 cité par Cassereau, 2001**).

Le zinc est utilisé en savonnerie, en fabrication des bougies, en agriculture pour la fabrication des produits phytosanitaires et des fertilisants (**Gaujous, 1995**).

Hickey et Kittrick (1984) ; Kuo et al. (1983) ; Tessier et al. (1980), ont montré que la plus grande proportion de zinc dans des sols et sédiments contaminés était associée aux oxydes de fer et de manganèse.

III.20.3. Toxicité :

Métal essentiel pour la croissance et le développement normal d'espèces animales et végétales, il devient nuisible quand il est en excès (**Bennouna, 1990**).

A des concentrations relativement faibles dans les eaux (quelques ppm), le zinc devient toxique (**Ramade et Papigny, 2000**). Il est capable d'inhiber la photosynthèse du phytoplancton et des algues macrophytes.

De même, la croissance des larves d'*Ostrea edulis* est fortement réduite à des concentrations de 500 µg/l (**Walne, 1970**) et 100 % des jeunes larves de *Meccenaria meccenaria* meurent en 48 h pour une concentration de 250 µg/l (**Calabrese et al.,**

1973). Lorsque l'on soumet des larves de *M. meccenaria* pendant 10 jours à une concentration de 341 µg/l on obtient 95 % de mortalité. Avec 195,4 µg/l, 50 % des larves sont tuées et la croissance des survivants est réduite à 61, 6% de la normale (**Calabrese et al 1977**).

IV. Devenir des métaux dans l'environnement :

Les métaux sont des éléments lourds, concentrés dans le magma granitique. Depuis la formation de la Terre, ils suivent un cycle géochimique qui conduit à une distribution hétérogène de leurs concentrations à la surface du globe (**Garret, 2000**).

Les métaux dissous dans l'eau, notamment ceux apportés ultérieurement par l'activité humaine, ont tendance à s'adsorber à la surface des particules en suspension. Ces métaux adsorbés peuvent être remis en solution en cas de changements des conditions physico-chimiques du milieu (**Windom, 1988**).

Dans les milieux aqueux, les métaux sont présents sous différentes formes chimiques, C'est ainsi que, dans la plupart des cas, les concentrations métalliques totales (voir définitions dans l'encadré ci-dessous) sont connues pour être de mauvais indicateurs d'effets sur les organismes du compartiment aquatique (**Meyer, 2002**). Pour quelques métaux (e. g. Ag, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn), les concentrations en ions métalliques libres ainsi que celles de certains complexes sont, semble-t-il, principalement responsables de la toxicité (**Campbell, 1995**). La plupart des métaux lourds peuvent créer des complexes avec les particules organiques, de sorte que leur accumulation dans les organismes benthiques est généralement associées à la teneur en matière organique (**Dell'Anno et al., 2003**). Les métaux lourds sont peu métabolisés (à l'inverse des polluants organiques), ils peuvent donc être transférés dans le réseau trophique et s'accumuler dans la matière vivante (**Dusquene, 1992**).

Selon **Förstner et Wittman (1981)** une fraction importante des métaux lourds présents dans les environnements aquatiques est associée d'une manière réversible aux sédiments superficiels. Les modifications des conditions physico-chimiques du milieu peuvent conduire à des remobilisations des métaux associés aux sédiments et présenter par conséquent des risques très élevés pour les organismes vivant dans les écosystèmes lagunaires et pour le prédateur final qu'est l'Homme (**Amiard-Triquet, 1989**).

V. Métaux lourds dans le milieu marin :

Les métaux lourds peuvent être présents à différents niveaux dans l'environnement. Ils sont acheminés dans les écosystèmes marins par voie atmosphérique et par le biais des cours d'eau (**Maanan et al, 2004 ; Glasby et al, 2004**). Ces éléments peuvent être incorporés dans les sédiments, les eaux, les matières en suspension et les organismes marins. (**Niencheski et Baumgarten, 2000**)

Dans les environnements marins, la concentration des métaux lourds est largement régie par les caractéristiques biologiques, chimiques et physiques de l'eau de mer environnante (**Wangersky, 1986**).

Les métaux lourds peuvent contribuer à la dégradation des écosystèmes marins en réduisant la diversité des espèces et l'abondance par accumulation des métaux dans les organismes vivants et les chaînes alimentaires (**Hosono et al., 2011**).

La plupart des métaux lourds sont présents dans l'eau de mer à des concentrations traces, alors qu'une concentration excessive peut affecter le biote marin et poser un risque pour les consommateurs de fruits de mer (**Turner, 1996**).

Du fait de leur toxicité, ces éléments peuvent changer la productivité primaire des environnements côtiers. Ils perturbent le cycle biologique de beaucoup d'organismes. Leur présence dans les écosystèmes côtiers témoigne surtout d'une influence anthropique (**Sunda, 1989 ; Vazquez et al., 1999**).

VI. L'état de la pollution métallique de la Méditerranée :

La mer Méditerranée est un bassin semi-fermé largement soumis à des perturbations anthropiques. Le développement côtier urbain, le tourisme, les industries, le transport maritime, menacent et polluent les milieux côtiers méditerranéens (Laubier, 2005). Le PNUE (1999, 2002) a récemment recensé 101 sites géographiques touchés par les pollutions industrielles et domestiques (voir figure III.2)



Figure III.2 : Les points chauds de pollution (pleins cercles rouges) le long des côtes méditerranéennes (EEA, 2006 ; PNUE, 1999, 2002)

Les pressions subies par la Méditerranée en font une unité écologique vulnérable (**Turley, 1999**). Cette mer est de dimensions trop petites pour être contrebalancée écologiquement. Le point de saturation des polluants rejetés en Méditerranée, sera plus rapidement atteint que dans les océans (**Richir, 2013**).

Les activités humaines intenses, en particulier dans les zones côtières entourant les mers fermées et semi-fermées, conduisent toujours à long terme à des impacts environnementaux importants qui se traduisent par une dégradation marine et côtière et une augmentation du risque de dommages plus importants (**Papathanassiou et Gabrielides, 1999**).

En outre, l'absence presque totale de marées ne permet pas la dilution des polluants et empêche les phénomènes naturels de dépuración tels que rencontrés dans les océans. La Méditerranée montre aussi une carence dans le mouvement de ses masses d'eau profonde et de ses courants de surface qui «tournent en cercles» dans ce bassin presque fermé. De plus, la réponse de la Méditerranée aux perturbations environnementales est plus rapide que dans les grands océans (**Augier, 2010**). Ces spécificités font donc de la Méditerranée un site privilégié d'étude des pressions et des mutations des hommes sur l'environnement et annoncent les scénarios que nous pourrions vivre dans tous les océans du monde (**Bethoux et al., 1999**).

Par ailleurs, pour la contamination chimique par les éléments traces, les niveaux élevés actuellement mesurés en Méditerranée indiquent des cycles géochimiques non stationnaires résultant d'une augmentation des apports externes (**Saliot, 2005**).

CHAPITRE III: Aspects généraux sur les éléments traces métalliques (ETM), en milieu marin

Les principales origines naturelles et/ou anthropiques des apports métalliques sont telluriques, atmosphériques, marines et fluviales. Deux phénomènes climatiques caractéristiques de la Méditerranée induisent également des apports de métaux non négligeables :

- Le lessivage des sols lors des phénomènes pluvieux importants
- Les apports par les poussières sahariennes (**Guerzoni et al., 1997**).

I. Contexte régional :

I.1. Caractéristiques de la mer Méditerranéenne:

La mer Méditerranéenne est une mer intercontinentale qui représente près de 1% de l'océan mondial, avec une superficie de $2,5 \cdot 10^6$ km². De coordonnées : 37° nord, 18°est, elle est connectée, au Sud-Est à la mer Rouge par le canal de Suez, au Nord-Est à la mer de Marmara par le détroit des Dardanelles et à la mer Noire par le détroit du Bosphore, et au Sud-Ouest, à l'Océan Atlantique par le détroit de Gibraltar (Rossi, 2009) (voir figure IV.1) :



Figure IV.1 : Géographie de la mer Méditerranée (Rossi, 2009)

Elle est divisée en deux bassins profonds : le bassin occidental et le bassin oriental (Organisation hydrographique internationale, 1953).

La Méditerranée constitue un site d'étude privilégié du fait de ses dimensions et de sa morphologie. Elle est comparable à un mini-océan qui répond plus rapidement aux changements environnementaux pouvant ainsi servir, dans une certaine mesure, à prévoir l'évolution des systèmes océaniques (Crise et al., 1999).

En effet, la Méditerranée présente plusieurs caractéristiques notoires (**Rossi, 2009**) ;

- C'est une mer quasiment fermée.
- Elle a une salinité élevée qui atteint une valeur moyenne de 38.
- Elle possède un bilan hydrique négatif du fait de l'importante perte d'eau par évaporation.
- Elle se caractérise par des marées faibles avec une amplitude moyenne inférieure à 60 cm.

La Méditerranée est l'une des régions les plus riches en termes de diversité des espèces marines avec un taux élevé d'endémisme (**Bianchi et Morri, 2000**). Les écosystèmes côtiers sont dominés par les macrophytes (magnoliophytes et algues **Boudouresque, 2004**).

Elle montre aussi une carence dans le mouvement de ses masses d'eau profondes et de ses courants de surface qui «tournent en cercles» dans ce bassin presque fermé. De plus, la réponse de la Méditerranée aux perturbations environnementales est plus rapide que dans les grands océans (**Augier, 2010**). Ces spécificités font donc de la Méditerranée un site qui favorise l'étude des pressions et des mutations des hommes sur l'environnement et annoncent les scénarios que nous pourrions vivre dans tous les océans du monde (**Bethoux et al., 1999**). En effet, selon certains auteurs (**Lejeusne et al., 2010**), les données recueillies à partir de ses rives et de ses profondeurs montrent que les températures de la méditerranée augmentent régulièrement, que les phénomènes climatiques extrêmes et les épidémies connexes deviennent plus fréquents, que les faunes se déplacent et que les espèces envahissantes se répandent. Cet océan miniature peut servir de mésocosme géant des océans du monde, avec diverses sources de perturbations interagissant de manière synergique et donnant ainsi un aperçu sur les écosystèmes marins et leur fonctionnement actuel.

Quant au littoral Algérien, il s'étend sur plus de 1622 km de long et les eaux côtières sont caractérisées par la présence de méandres et tourbillons côtiers, d'origine atlantique, associés à des upwellings qui favoriseraient une augmentation des capacités trophiques du milieu (**Taupier-Letage et Millot, 1988**). De plus, le littoral

en Algérie est caractérisé par une concentration des activités industrielles, où pas moins de 5 568 unités industrielles y sont implantées (MATE, 2010).

I.2. Présentation du cadre géographique de la zone d'étude :

La zone d'étude s'étend le long de la côte de la wilaya d'Ain Temouchent, qui appartient à la région Nord Ouest du territoire national. Elle est située à l'extrémité occidentale de la haute plaine du sahel oranais, au carrefour de trois grandes villes de l'ouest (Oran, Tlemcen et Sidi Bel Abbès) à une isochrone de 60' et à une centaine de kilomètres de la frontière marocaine (voir figure IV.2).

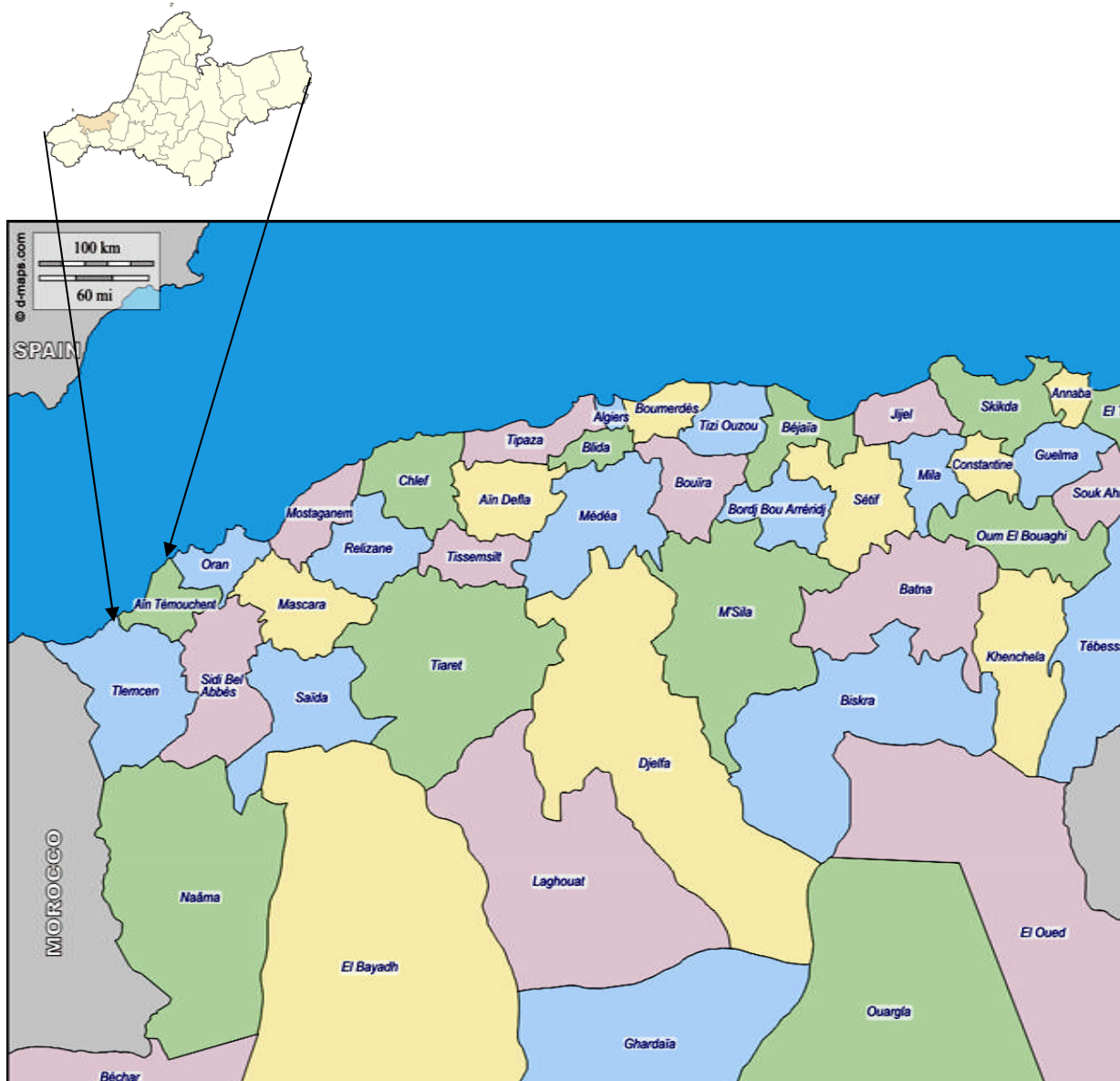


Figure IV.2 : Situation géographique de la côte de AinTémouchent

Elle est limitée au nord par la méditerranée ; éloignée de 72 km du sud-ouest d'Oran, à 63 km à l'ouest de Sidi Bel Abbes et à 69 km au nord/nord-est de Tlemcen

Dans ses limites administratives, Aïn Témouchent s'étend sur 2.376 km² avec une façade maritime de 80 km.

I.3. Les principales activités économiques de la région d'étude:

I.3.1- L'industrie :

Malgré que la région d'Ain Temouchent dispose d'atouts économiques et naturels conséquents, les activités industrielles y sont relativement denses. En effet, le secteur industriel est relativement peu développé dans cette wilaya comparé à celui des wilayas limitrophes telles qu'Oran, Sidi Bel Abbes et Tlemcen. Les unités industrielles les plus importantes de la région sont :

- L'entreprise industrielle internationale E.N.A.D/HENKEL (située à Chabaat El Ham) spécialisée dans la fabrication des détergents et des produits d'entretien.
- La cimenterie SCIBS de Béni Saf (l'une des plus importantes de l'ouest Algérien).
- L'activité minière exercée par seize carrières activant dans les domaines de l'agrégat, pouzzolane, sable, tuf, carbonate de calcium, pierre de taille, argile et calcaire pour ciment.

Le secteur industriel privé dispose de 13 unités industrielles principalement agro-alimentaires (fabrication de boissons gazeuses et fabrication de bonbons).

La région dispose aussi de plusieurs zones industrielles dont celles de Ain Temouchent et de Beni Saf et de quelques 30 zones d'activités réparties dans presque l'ensemble de ses communes (telle que la tannerie de Tafna SPA) (voir Annexe tab. 1).

I.3.2- L'Agriculture et la pêche :

La région d'Ain Temouchent est principalement à vocation agricole étant donné qu'elle dispose de grandes superficies de terre arables. L'occupation du sol est répartie entre céréales, légumes secs, fourrages, vignes et arboriculture.

En ce qui concerne la pêche, la région dispose d'un potentiel halieutique avec une infrastructure portuaire composé de deux ports de pêche (port de Beni Saf et de Bouzedjar).

I.3.3- Le tourisme :

Le tourisme dans la région d'Ain Temouchent se caractérise essentiellement par une vocation balnéaire et thermale. En effet, sa façade côtière représente un pôle touristique de dimension nationale (voire internationale). Les sites balnéaires touristiques potentiels d'expansion touristique (Z.E.T) ont été identifiés :

- Rehgoun (commune d'Oulhaça El Gherraba), Sidi Djelloul (commune de Sidi Ben Adda), Terga (commune de Terga), Sassel (commune de Ouled Boudjemâa), Sbiaat (commune de Messaid) et Bouzedjar (commune de Bouzedjar) et une petite station balnéaire nommé Madrid.
- Les sites thermaux de la région sont : les complexes de Hammam Bouhadjar et Hammam Bougherara.

La région compte aussi :

- Des centres de vacances et des camps de toile destinés pour les estivants ainsi que plusieurs plages autorisées à la baignade.

II. Matériels et méthodes :**II.1.Echantillonnage :**

L'objectif de l'échantillonnage à des fins d'analyse est d'obtenir des renseignements sur un milieu donné à l'aide d'échantillons représentatifs. Une bonne planification de la campagne d'échantillonnage est nécessaire pour éviter les pertes de temps et les erreurs. Elle doit tenir compte du contexte et des objectifs du projet dans lequel l'échantillonnage doit avoir lieu (**Guide d'échantillonnage, 2008**).

Notre principal objectif dans cette étude, est d'évaluer l'état de pollution du milieu marin en particulier, le degré de contamination métallique, à travers la détermination des principaux paramètres physico chimiques des rejets des effluents liquides, des eaux de mer, et aussi à l'aide de la détermination des métaux lourds accumulés dans quelques types d'algues disponibles dans les sites d'échantillonnage.

II.2.Choix des sites d'échantillonnage :

Pour assurer une bonne distribution spatiale des stations de prélèvement sur la zone d'étude, qui s'étendant sur environ 70 Km de la côte de la wilaya de Ain Temouchent, huit sites d'échantillonnage ont été choisis (S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7 et S8), dont trois entre eux situés sur la baie de Béni Saf (figure IV.3), et les autres sont réparties au niveau de la région. Et cela, selon le gradient important de pollution lié à la proximité des algues aux rejets d'effluents, afin d'évaluer leur impact sur le milieu marin récepteur.

II.3. Description des sites de prélèvement:

La figure IV.3 illustre les stations de prélèvement des échantillons d'eaux marines, d'algues et des affluents d'oueds et des effluents (eaux usées). Ces stations sont situées au niveau des sites suivants: **plage Terga, Chatt El Hillel, plage Sidi Djelloul, plages et port de Beni Saf, plage Rechgoun, plage El Malous, Oued Tafna, Oued El hallouf, Oued El Maleh et des collecteurs des eaux usées.**

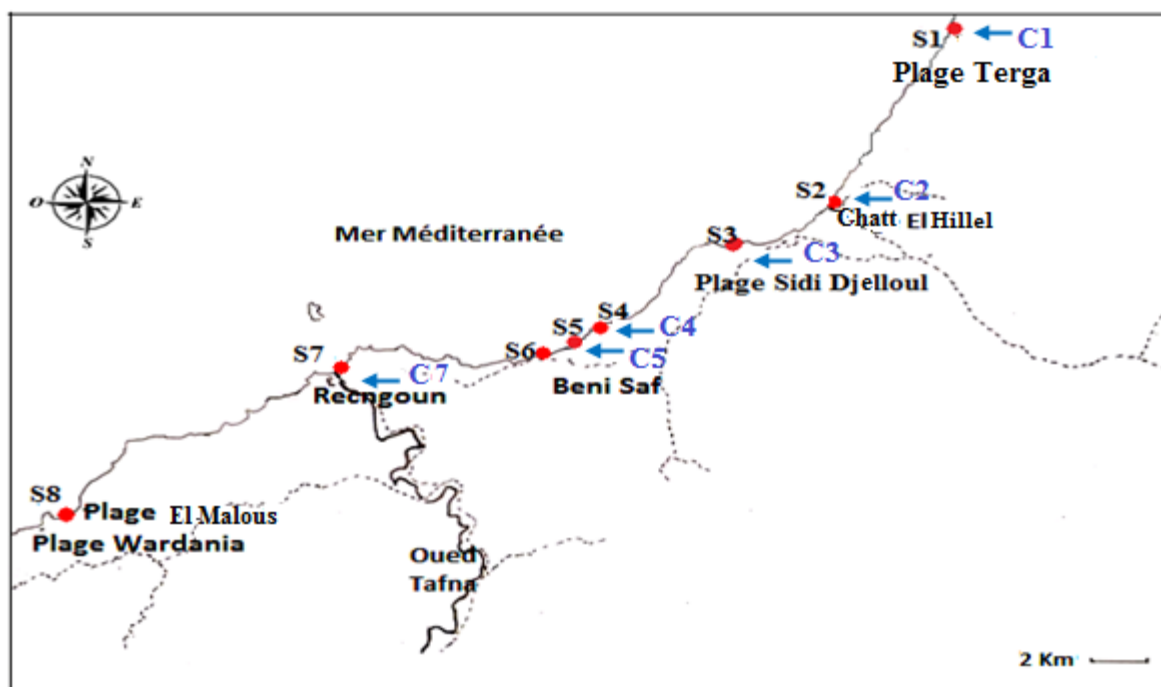


Figure IV.3 : Localisation des sites d'échantillonnage des eaux marines, des effluents liquides et des algues le long de la côte de Ain Temouchent.

II.3.1. Plage Terga (S1 et C1) :

La plage de Terga (ex Turgot) est un site d'estivage important, située à 23 km du chef lieu de la wilaya et à environ 7 km de la commune de Terga.

Oued El Maleh (anciennement Rio Salado) traverse cette plage et se déverse directement dans la mer.

En plus, cette zone côtière englobe un espace dunaire exploité actuellement par une grande sablière qui alimente presque tous les chantiers de la région ouest (**Ghodbane, 2009**). En outre, les besoins en sable et en gravier des nombreux projets d'aménagement, de l'industrie et les différentes constructions ne cessent de croître ce qui entraîne une surexploitation des réserves du domaine côtier de la région. Les eaux marines de cette plage sont exposées à différentes formes de pollutions qui sont d'origine industrielle, domestique et d'origine agricole.

-Station S1 : située près de l'embouchure de l'Oued El Maleh. Cette station a été choisie uniquement pour le prélèvement des eaux marines et des effluents liquides.

- C1 (Oued El Maleh) : draine un bassin versant de superficie d'environ 873,50 km², avec une longueur du cours d'eau principal qui est de l'ordre de 72,14 km et une

altitude maximale de 800 m (**D.H.W**). Il collecte des eaux usées mixtes ; pluviales, domestiques provenant de différents égouts et industrielles issues du complexe de détergent E.N.A.D/HENKEL de chaâbat El Ham qui sont déversées parfois sans aucun traitement préalable.

Cet émissaire déverse directement en pleine mer au niveau de la plage de Terga.

II.3.2. Chatt El Hillel (S2 et C2):

Chatt El Hillel (anciennement Oued El Hallouf) est accessible le long d'une route au milieu des champs. Elle est située à environ 25 Km de la ville de Beni Saf.

- **Station S2** : elle se trouve au niveau de la plage El Hillel, près de l'embouchure de l'Oued El Hallouf qui collecte les eaux pluviales et débouche au niveau de cette plage.

- **C2 (Oued El Hallouf)** : il collecte les eaux pluviales, débouche au niveau de la plage de Oued El Hallouf, qui est asséché parfois en été.

II.3.3. Plage Sidi Djelloul (S3 et C3):

Cette plage est accessible à partir d'une forêt, près de l'embouchure de l'Oued Sidi Djelloul qui traverse cette plage et se jette directement dans la mer. Elle est parmi les plus anciennes plages du littoral témouchentois. Elle se trouve à peu près à 12 km de Beni Saf. La baie offre des refuges naturels grâce à de larges et profondes grottes nichées dans les rochers.

-**Station S3** : Les prélèvements ont été effectués au niveau de la plage Sidi Djelloul (station S3) située à proximité d'une zone balnéaire qui reçoit les rejets à faible débit d'Oued Sidi Djelloul.

- **C3 (Oued Sidi Djelloul)**: il s'agit de l'émissaire d'Oued Sidi Djelloul qui débouche dans la mer au niveau de la plage de Sidi Djelloul. Outre les eaux pluviales, l'oued reçoit certains rejets domestiques en s'étendant sur une longueur de 36,19Km et un débit qui ne dépasse pas 282,22 m³/s (**D.H.W**). Ce cours d'eau est asséché en été.

II.3.4. Baie de Beni saf (S4, C4, S5, C5, S6):

La baie de Beni Saf s'étend sur 13 Km de côte. Ses fonds marins (environ 10 miles) forment un des plus larges plateaux continentaux de la côte algérienne. La baie est constituée de hautes falaises abruptes et de deux plages principales dont l'une à Beni saf (plage du Puits) et l'autre (plage Rechgoun) à l'embouchure d'un important Oued Tafna qui plonge dans la partie Est de la baie (voir figure IV.4).



Figure IV.4: Photo d'Oued Tafna plongeant dans la partie Est de la baie

La commune de Beni saf qui est l'une des plus anciennes circonscriptions administratives (érigée en 1956) a la particularité d'être une région à vocation multiple (**Hadadj et Labidine 2003**). Les principales activités de cette région, sont : la cimenterie, les minerais de fer, le tourisme estival, la pêche et la construction navale.

Le port de pêche « Mersa Sidi Ahmed » de Beni Saf, construit de 1876 à 1881, est l'un des plus grands et des plus actifs en Algérie (voir figure IV.5). Sa production halieutique est d'autant plus importante qu'elle alimente outre Aïn Temouchent, les villes d'Oran, Tlemcen et Sidi Bel Abbès.



Figure IV.6: Photo de la Plage de Sidi Boucif (site de prélèvement des algues)



Figure IV.7: Photo de la Plage de Sidi Boucif (déversement des eaux usées)

-Station S5 (site de FERPHOS) : est situé à l'intérieur du port, au niveau du point de rejet des eaux usées domestiques de la ville de Beni-Saf (voir figure IV.8). Ce site est distant d'environ 800 m de **S4**.



Figure IV.8: Photo du site **Ferphos** (port de Beni saf)
(Site de prélèvement des algues)

-C5 : collecteur recevant uniquement les eaux usées domestiques qui déverse en plein mer au niveau du port de Beni Saf.

- Station S6 (plage de puits) (voir figure IV.9) : représente une zone balnéaire située à environ 1400 m du site **S4**.



Figure IV.9: Photo de la Plage du puits (Beni Saf) (site de prélèvement des algues)

II.3.5. Plage Rechgoun :

- **Station S7 (plage Rechgoun)** : situé à 8 Km de la ville de Beni Saf. Ce site se trouve à environ 500 m d'Oued Tafna, qui débouche dans la mer au niveau de cette plage. Ce dernier site collecte toutes les eaux usées domestiques des communes d'Oulhaça et Rechgoun. Cette zone est caractérisée par l'existence des terrains de cultures qui peuvent produire une pollution agricole par voie de lessivage et de ruissellement.

- **C7 (Oued Tafna)** : il débouche dans la mer au niveau de la plage de Rechgoun, il collecte toutes les eaux domestiques des communes de Oulhaça et Rechgoun. Par ailleurs, les eaux usées rejetées sans épuration vers cet oued qui sont déjà polluées par les lâchers non négligeables d'eaux du barrage Boughrara à 60 Km en amont.



Figure IV.10: Photo de la Plage de Rechgoun (site de prélèvement des algues)

II.3.6. Le site El-Ouardina-Malous :

Le site Ouardania-Malous, caractéristique du relief du pays des Oulhaça (limitrophe de la wilaya de Tlemcen), est situé au pied d'un plateau fendu en deux plages séparées : Ouardania et Malous. La crique de Ouardania est protégée d'un côté par la rocher et de l'autre par un méplat rocailleux, sur lequel se dressait autrefois une cité sous le règne des Zianides, Sur la droite, la plage de Malous, qui s'étale sur une longueur de 800m.

Le site paisible et isolé de Ouardania-Malous, semble être à l'état pur. Loin de l'agressivité humaine et de toute activité anthropique (industries, activités urbaines), il est caractérisé par une richesse de la végétation et une biodiversité marine (voir figure IV.11).



Figure IV.11 : Photo de la plage Malous (**Google, 2017**)

La station S8 au niveau de la plage de Malous est considérée dans la présente étude, comme **site de référence**.

Nous résumons dans le tableau IV.1, les différentes stations de prélèvement en fonction de la nature des échantillons prélevés.

Tableau IV.1 : Caractéristiques des stations de prélèvement des eaux marines, des effluents liquides et des algues dans la zone d'étude.

stations de prélèvement	Mer Oued Collecteur	Nom du site	Disponibilité des algues
Plage Terga	Plage Terga	S1	-
	Oued Terga (Oued El Maleh)	C1	
Chatt El Hillel (Oued El Hallouf)	Chatt El Hillel	S2	+ Algue brune et verte
	l'embouchure d'Oued El Hallouf	C2	
Plage Sidi Djelloul	Plage Sidi Djelloul	S3	-
	Oued Sidi Djelloul	C3	
Baie de Beni Saf	Plage de Sidi Boucif (la playa)	S4	+ Algue verte et rouge
	Collecteur eaux usées	C4	
	Port de pêche (site Pherphos)	S5	+ Algue rouge
	collecteur eaux usées	C5	
	Plage du puits	S6	+ Algue verte et rouge
Rechgoun	Plage de Rechgoun	S7	+ Algue verte et rouge

	Oued Tafna	C7	
Plage Malous	Plage Malous	S8	+ Algue verte

N.B: (+) représente la disponibilité de l'espèce d'algue et (-) représente l'absence de l'espèce.

II.4. Echantillonnage des algues:

Les espèces algales ont été retenues pour cette étude selon leur disponibilité dans les sites choisis et ont été classifiées selon leur composition pigmentaire.

1. *Ulva rigida*
2. *Corallina elongata*
3. *Dictyota dichotoma*

II.5. Campagnes de prélèvement :

Dans la première partie du présent travail, la qualité du milieu littoral de la zone d'étude est appréciée par l'évaluation qualitative et quantitative de la charge polluante des effluents, qui sont rejetés en mer au niveau de la zone d'étude et cela par la détermination de certains paramètres physico-chimiques des eaux.

Dans le but d'apprécier l'impact des rejets des eaux usées sur le milieu marin récepteur, deux séries de prélèvement ont été effectuées :

La première série concerne l'évaluation de la qualité des eaux rejetées vers la mer, tandis que la seconde a pour but de contrôler la variation spatio-temporelle de la qualité des eaux marines selon le type des effluents déversés.

Pour ce faire, 14 stations de prélèvement ont été choisies qui couvrent aussi bien les eaux marines de surface, que les rejets urbains et industriels, dont 8 comprennent le milieu récepteur et 6 sont retenues pour les eaux déversées.

II.5.1. Prélèvements aqueux :

Dix campagnes de prélèvement ont été réalisées durant la période s'étalant de novembre 2010 au novembre 2012 (voir Figure IV.12) Soient ; **80** échantillons pour les eaux de mer et **58** pour les eaux déversées.

Les échantillons des eaux destinés aux analyses physico-chimiques ont été prélevés à l'aide de flacons en plastique, préalablement rincés à l'eau du point de prélèvement avant d'être remplis.

Après avoir étiquetés les échantillons, ils ont été conservés soigneusement dans une glacière à basse température et transportés ensuite au laboratoire en vue de leur stockage au réfrigérateur à (+4°) jusqu'au moment d'analyse.

Au cours de l'échantillonnage des eaux usées, il convient de tenir compte les difficultés d'accès lors de prélèvement.



Figure IV.12 : Chronologie de différentes campagnes de prélèvements des eaux marines et des effluents liquide dans la côte de la région de Ain Temouchent.

N.B : le prélèvement du mois d'Aout 2012, n'a pas été effectué.

II .5.2. Prélèvement des algues :

Le Choix des sites d'échantillonnage a été fait en tenant compte de la distribution des activités anthropiques ainsi que la disponibilité des algues sur une période allant de 2011 à 2012 (voir figure IV.13). Six sites ont été choisis pour cette étude qui sont : Chatt El Hillel, plage de Sidi Boucif, plage de puits (Beni Saf), port de Beni Saf, plage Rechgoun, plage El Malous, (voir Tableau IV.1)



Figure IV.13 : Chronologie de différentes campagnes de prélèvements des trois espèces d'algues benthiques dans la cote de la région de Ain Temouchent

II.5.3. Récolte des algues et procédure de prélèvement :

Les prélèvements sont généralement réalisés dans la même journée. Néanmoins, l'éloignement des différentes stations et les conditions climatiques qui sont difficiles surtout en période d'hiver, nous ont amené à faire des prélèvements en deux jours successifs (pour quelques rares fois).

Pour chaque type de polluant métallique analysé dans les espèces bioindicatrices, le protocole de prélèvement de toutes les algues marines reste le même.

67 échantillons d'algues marines (rouge, vertes et brunes) ont été récoltés à la main au niveau des six sites de la côte de la région de Ain Temouchent décrits précédemment.

La récolte des algues s'est effectuée, au niveau des stations d'étude, à une fréquence bimensuelle à trimestrielle, pour les algues rouges. Tandis que pour les algues brunes, elles sont disponibles uniquement au niveau du site S2 (Chatt el Hillel) pendant la période de janvier 2011 jusqu'à mois de novembre 2011 (Figure IV.13).

Quant aux algues vertes (*ulva rigida*), elles ont été récoltées à la main au niveau des cinq sites décrits ci-dessus, S2 (Chatt El Hillel), S4 (Sidi Boucif), S6 (plage de puits), S7 (plage de Rechgoun) et S8(plage de Malous). La récolte des algues vertes s'est effectuée, au niveau de ces stations, durant la période allant de janvier 2011 à mai 2012, à une fréquence bimensuelle soit 25 prélèvements d'algues. L'échantillonnage des ulves a été suspendu au mois de mars 2011 au niveau du site S8, en septembre 2011 en S6 et au mois de novembre 2011 en S4, S6 et en S8.

III. Traitement du matériel biologique :

Les espèces algales répertoriées dans cette étude, appartiennent aux trois lignées différentes à savoir les Chlorophycées, les Rhodophycées et les Phéophycées. Une fois récoltées, les algues ont été d'abord débarrassées de leurs débris et épiphytes collés à leurs thalles puis rincées sur place à l'eau de mer et conservées dans des sacs en polyéthylène. De retour au laboratoire, les algues sont rincées abondamment à l'eau de robinet puis rincées plusieurs fois à l'eau distillée. Elles ont été ensuite séchées et broyées finement.

III.1. Préparation des échantillons d'algues pour dosage des métaux :

Le dosage des éléments métalliques dans la biomasse algale nécessite une préparation préalable des échantillons selon un protocole opératoire qui comporte deux étapes :

La première étape consiste une préparation des échantillons en vue du stockage et conservation suivie d'une étape d'analyse par une technique spectroscopique (ICP) ; Optical Emission Spectrometer.

L'étape de préparation des échantillons comprend deux phases :

- Le séchage des échantillons à l'étuve,
- le broyage et la conservation pour la mise en solution.

III.1. 1.Séchage à l'étuve :

Pour mieux réaliser la digestion des algues, les échantillons sont séchés dans une étuve dont la température ne dépasse pas 70 °C pendant deux jours. Le procédé de séchage permet l'expression des teneurs en métaux des algues par rapport au poids sec. Cette opération a pour but de réduire fortement, ou bien complètement l'eau qui imprègne les algues qui sont initialement humide afin de les transformer en produit solide sec. Ce procédé permet aussi, la préservation complète du produit en question. L'abaissement de l'activité de l'eau par séchage, diminue l'activité minimale de

développement des microorganismes et par conséquent, elle permet d'obtenir une inhibition des phénomènes microbiens et une stabilisation des produits.

III.1. 2. Broyage des échantillons :

Le broyage de l'échantillon a été ensuite réalisé. Afin de ne pas contaminer les échantillons, un mortier en agate a été utilisé pour broyer les algues séchées afin d'obtenir une poudre fine et homogène pour garantir une bonne représentativité de l'échantillon. Après séchage et broyage, la poudre a été conservée dans des flacons hermétiquement bouchés en vue d'une minéralisation.

En effet, pour évaluer la contamination métallique des algues, une étape de minéralisation s'avère nécessaire avant d'être analysé. Cette étape qui a été employée pour la digestion des éléments métalliques, nous a permis de doser une série importante d'éléments métalliques.

III.2. Protocoles d'extraction des éléments traces dans la matière algale :

III.2.1. Principe général :

Le dosage des éléments métalliques dans les algues sous forme dissoute a été réalisé par Spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (**ICP-AES**).

Afin de soumettre les échantillons algaux à l'analyse, le protocole expérimental nécessite la préparation préalable des échantillons, par la mise en solution des échantillons par une digestion acide. Ce protocole a été appliqué, en duplicata, en parallèle sur des blancs d'un Matériel standard de référence (CRM-1573a ; feuilles de tomate). La figure IV.14 décrit les différentes étapes du protocole utilisé.

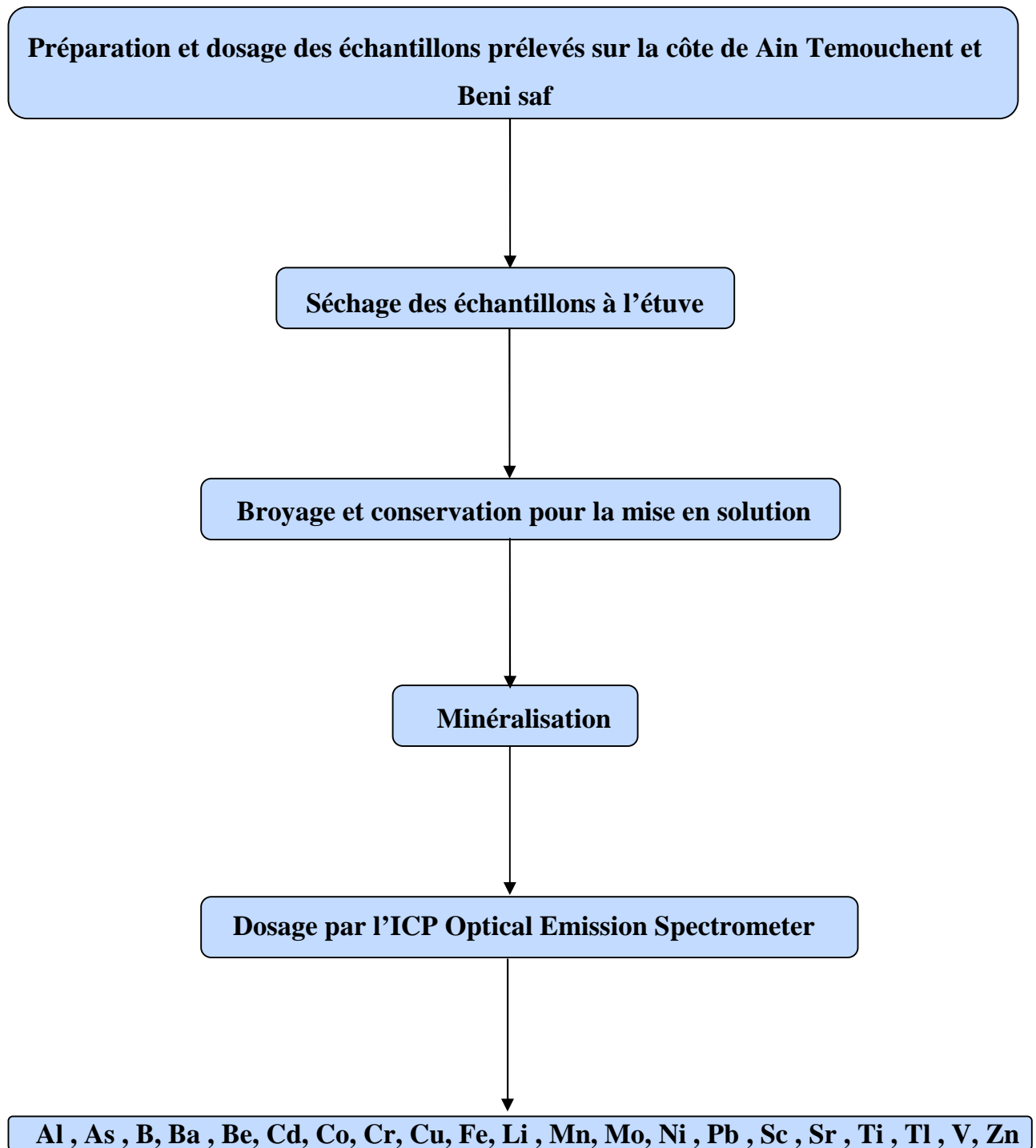


Figure IV.14: Protocole expérimental utilisé pour le dosage des métaux dans les échantillons d'algues

Tout le matériel utilisé pour la digestion acide est nettoyé par une solution d'acide nitrique 10% pendant 24 heures y compris les bombes en téflon qui sont mises préalablement dans un appareil (Trace CLEAN) (Voir figure IV.15) pour éviter toute contamination possible. Les réactifs utilisés sont : HNO_3 69 % , H_2O_2 35%, et HCl 37%.

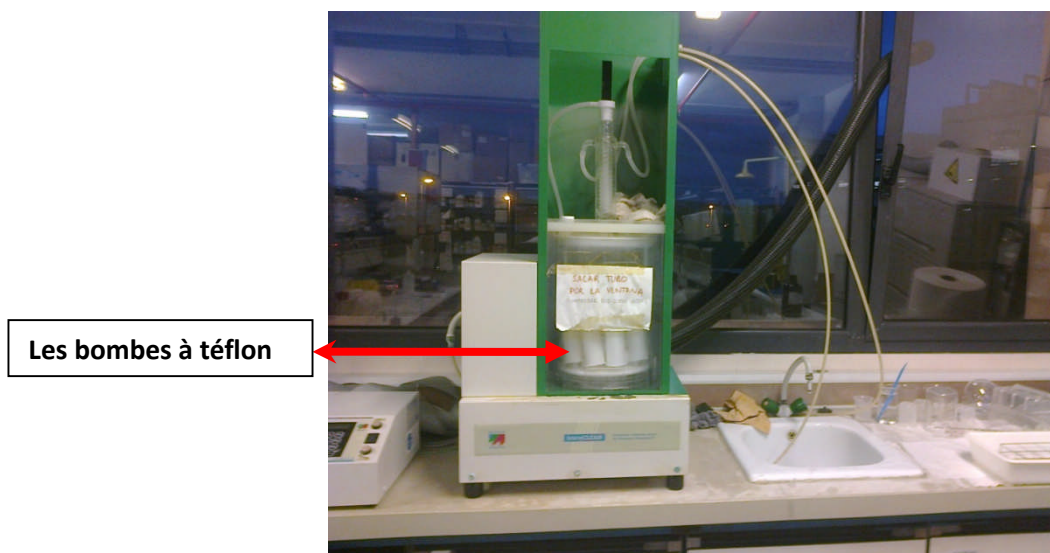


Figure IV.15 : Photo de Trace CLEAN (photo originale)

III.2.2. Etude des processus de la minéralisation :

La détermination des teneurs en éléments traces et d'autres éléments dans les échantillons d'algues nécessite leur analyse sous forme dissoute. Cependant les produits en question étant en poudre sèche, il est indispensable de les minéraliser pour pouvoir ensuite déterminer les teneurs en métaux dans les solutions d'attaque. Par ailleurs, la mise en solution est une étape nécessaire pour l'analyse en éléments majeurs et traces. Deux méthodes de minéralisation ont été utilisées : la minéralisation avec digesteur micro-ondes et la minéralisation avec plaque chauffante.

Actuellement, dans l'analyse environnementale, la minéralisation assistée par micro-ondes est largement utilisée pour la décomposition chimique humide haute pression d'échantillons divers pour la détermination des éléments traces en utilisant par exemple l'ICP-AES.

La digestion se fait ordinairement en utilisant un milieu acide, en présence ou non d'un agent oxydant comme l'eau oxygénée. Elle peut assurer la dissolution d'une éventuelle partie initialement minérale de l'échantillon. Dans la plupart des procédés modernes, seuls les acides forts et l'eau oxygénée assurent, dans des mélanges et en proportions variables, la minéralisation et la mise en solution.

III.2.2.1. Minéralisation avec digesteur Micro-ondes :

L'extraction métallique des algues rouges a été réalisée par digestion de fractions aliquotes de 0,5 g (poids précise à quatre chiffres significatifs) d'algue 8 ml d'acide nitrique HNO_3 (69 %), dans des bombes à téflon, maintenus à température ambiante dans un bain à ultrason pendant au moins 15 minutes. « Les bombes à téflon ont été lavées préalablement dans une solution diluée d'acide nitrique » (figure IV.15). L'attaque a été réalisée par ajout de 1 ml d'eau oxygénée (H_2O_2 à 35%), suivi d'une addition de 1 ml d'acide chlorhydrique (HCl à 37%), puis passée aux ultrasons pour homogénéiser. Les solutions sont ensuite introduites dans un four à micro-ondes de type (Etho-Sel) selon le programme Caquis. Après refroidissement, les minéralisats ont été dilués à 20 ml à l'eau de haute pureté (doublement déminéralisée 18,2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$), obtenu à partir d'un système d'eau milli-Q (Millipore, Belford, MA, USA), puis une seconde fois à l'aide d'une solution standard (style 25 ppm) : Fluka, chemika, 84615. Les solutions ont été ensuite conservées à basse température (4°C) jusqu'à l'analyse. A l'issue de cette procédure, les échantillons sont passés par une mini-centrifugeuse avant d'être analysés (Figure IV.16).

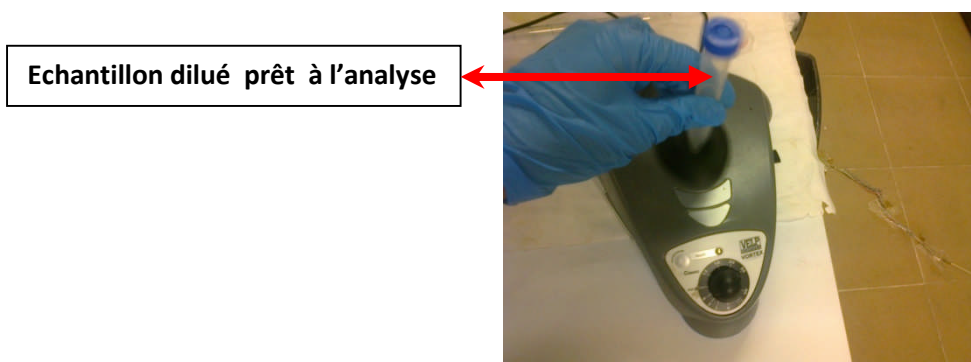


Figure IV.16: Photo de la Mini-centrifugeuse utilisée (photo originale)

Le dosage de cette importante série d'éléments métalliques (Al , As , B, Ba , Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li , Mn, Mo, Ni , Pb , Sr , Sc , Ti , Tl , V et Zn), a été réalisé à l'aide de l'ICP Optical Emission Spectrometer, Optima 5300 DV perkin Elmer.

III.2.2.2. Minéralisation avec plaque chauffante :

L'extraction métallique des algues vertes et brunes a été réalisée par digestion de fractions aliquotes d'environ 0.3 g (poids précise à quatre chiffres significatifs) d'échantillon d'algue dans 8 ml d'acide nitrique HNO_3 (69 %), dans des tubes en verre, maintenus à température ambiante dans un bain à ultrason pendant au moins 15 minutes. L'attaque a été réalisée par ajout de 1 ml d'eau oxygénée (H_2O_2 à 35%), suivi d'une addition de 1 ml d'acide chlorhydrique (HCl à 37%), dans le bain à ultrason. Les solutions sont ensuite placées sur une plaque chauffante. Après refroidissement, les minéralisats ont été dilués à 15 ml à l'eau de haute pureté (doublement déminéralisée 18,2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$), puis une seconde fois à l'aide d'une solution standard (style 25 ppm) : Fluka, chemika, 84615. Les solutions ont été ensuite conservées à basse température (4°C) jusqu'à l'analyse. La technique analytique utilisée pour le dosage des éléments métalliques (Al , As , B, Ba , Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li , Mn, Mo, Ni , Pb , Sr , Sc , Ti , Tl , V et Zn), est identique à celle décrite précédemment.

IV. Technique d'analyse :

IV.1. Mesure des paramètres physico-chimiques de l'eau :

Le dosage des principaux paramètres hydrologiques de l'eau, a été effectué à l'Université de Djillali Liabes, Faculté des sciences exactes au niveau du laboratoire de chimie de l'environnement et au centre de mesure. Les analyses des effluents liquides, ont porté sur 9 principaux paramètres physico-chimiques (pH, T°, CE, salinité, Cl⁻, P₂O₅, SO₄⁻², NO₃⁻, NO₂⁻), suivant les méthodes décrites par RODIER (Rodier, 1984) .

Par ailleurs, certains paramètres physico-chimiques de l'eau de mer nécessaires pour cette étude ont été déterminés (pH, T°, CE, salinité, Cl⁻, P₂O₅, NO₂⁻), selon des protocoles standards (Rodier, 1984).

IV.2. Matériels et méthodes d'analyses :

- Le pH et la température ont été mesurés in situ pour tous les échantillons d'eaux. La mesure de pH a été faite à l'aide d'un pH mètre portable, tandis que la température a été déterminée à l'aide d'un thermomètre à mercure gradué au 1/10 exprimé en °C.
- La conductivité et la salinité, ont été mesurés au laboratoire à l'aide d'un conductimètre électrique de type : InoLab Cond Level 1 (cellule de mesure en graphite de constante 0.475 cm⁻¹ ± 1,5%).

Les éléments nutritifs (nitrates, nitrites et orthophosphates) sont dosés par la méthode colorimétrique à l'aide de la spectroscopie UV-Vis (2401pc SCIMADZU)

- Dosage des nitrates : la méthode utilisée est celle en « salicylate de sodium » ; en présence de salicylate de sodium, les nitrates donnent du paranitro-salicylate de sodium, coloré en jaune permettant un dosage colorimétrique.
- Dosage des nitrites par la méthode à la sulfanilamide : la diazotation de la sulfanilamide est effectuée en milieu acide et en présence de la N-[1 Naphtyl] éthylène diamine. Il se produit une réaction de copulation conduisant à la formation d'un complexe coloré pourpre susceptible d'un dosage colorimétrique.

- Dosage des orthophosphates : les ions orthophosphates, en milieu acide et en présence de molybdate d'ammonium, donnent un complexe phosphomolybdique qui après réduction par l'acide ascorbique, développe une coloration bleue susceptible d'un dosage colorimétrique.
- Dosage des sulfates : la détermination des sulfates a été effectuée par la méthode néophéliométrique . Les sulfates précipitent en milieu chlorhydrique à l'état de sulfates de barryum. Le précipité obtenu est stabilisé par une solution de polyvinyl-pyrrolidone. Les suspensions homogènes sont mesurées au spectrophotomètre.

I. Introduction :

L'urbanisation et le développement industriel et agricole conduisent à des problèmes environnementaux, en particulier à un déséquilibre de l'écosystème marin en générant des éléments polluants qui peuvent affecter la qualité physico-chimique et biologique des milieux aquatiques récepteurs (**Mullis et al., 1997**). La pollution marine engendrée par le déversement des eaux usées et les effluents industriels mal traités ou parfois non traités est l'une des formes les plus répandues et les plus dommageables pour l'ensemble des écosystèmes marins côtiers de la planète (**Espinosa et al, 2007 ; Kerfouf et al, 2010**). La pollution des milieux marins par les métaux lourds constitue l'un des problèmes majeurs en toxicologie environnementale (**Kaimoussi, 1998**). Cependant, les analyses physico-chimiques traditionnelles ne fournissent que des informations ponctuelles sur l'état du milieu (**Kaiser, 2001**). D'autre part, les concentrations des substances potentiellement toxiques dans l'eau de mer sont extrêmement faibles et varient considérablement dans l'espace et dans le temps de sorte que leur détermination est difficile et les données obtenues sont pratiquement d'intérêt douteux (**Phillips, 1977**).

En outre, ces polluants se retrouvent à des concentrations toxiques dans les organismes marins (**Neathery et Miller, 1975 ; Dorn,1979**), à cause de leur potentielle toxicité, de leur persistance, et de leur aptitude à s'accumuler dans le biota et les chaînes alimentaires. Ainsi, ces organismes ont la capacité à caractériser l'état d'un écosystème soumis à un stress environnemental, permettent de détecter ou prévoir des changements significatifs pouvant survenir à l'intérieur de ce même écosystème.

Parmi ces organismes marins sensibles à la pollution, les macroalgues marines, étant donné leur manque de racines, sont connues par leur capacité à fixer et accumuler les éléments naturellement présents dans l'eau de mer, mais aussi les polluants tels que les métaux lourds, et sont largement utilisées comme bioindicateurs de la pollution par les ETM (**Ho, 1997 ; Haree et al, 1994 ; Herut et al, 1996**).

Les algues sont largement distribuées dans l'environnement aquatique et sont sédentaires, faciles à collecter, à identifier, et la bioaccumulation des métaux traces se produisent dans haute degrés; satisfaire toutes les exigences fondamentales pour les bioindicateurs (**Campanella et al., 2001; Conti, 2002**).

Le principal avantage de l'approche de biosurveillance utilisant des organismes marins par rapport à la mesure directe dans l'eau ou les sédiments est de fournir une évaluation directe et intégrée dans le temps de la fraction de métal réellement disponible pour les organismes (**Coteur et al., 2003; al., 2004, Metian et al., 2008**).

Toutefois, sous l'influence des variations des propriétés physico-chimiques du milieu marin et d'autres facteurs tels que ceux liés à la nature de l'algue, les micropolluants métalliques peuvent s'accumuler à des degrés différents dans les macroalgues. Dans ce dernier contexte, nous nous sommes intéressés à ces propriétés physicochimiques du milieu marin pouvant influencer l'accumulation des éléments métalliques par les algues.

D'autre part, le milieu marin reçoit des volumes important d'eau provenant d'affluents et des rejets d'eaux usées pouvant modifier les caractéristiques naturelles de l'eau de mer et par conséquent influencer l'accumulation des métaux traces chez les algues.

L'objectif de cette partie de la présente thèse est d'établir l'évolution spatiale et temporelle des paramètres clés telle que : pH, température, la salinité, la conductivité et ions majeurs (chlorures, nitrates et nitrites, orthophosphates) pour une meilleure exploitation des corrélations des variations des teneurs métalliques dans les tissus des algues aux paramètres hydrologiques des sites étudiés.

II. Qualité physico-chimique des affluents (oueds):

L'évaluation qualitative des affluents (oueds) et effluents localisés dans la zone d'étude est représentée dans **le Tableau V.1**.

Tableau V.1 : Principaux paramètres physico-chimiques de quelques affluents (d'oueds) et des effluents au niveau du littoral de Ain Temouchent.

Paramètres	Oued Terga (C1)			Oued el Hallouf (C2)			Oued Sidi Djelloul (C3)			Collecteurs des eaux usées de Sidi Boucif (C4)			Port de Beni saf (Ferphos) (C5)			Oued Tafna (C7)		
	Max	Min	Moy	Max	Min	Moy	Max	Min	Moy	Max	Min	Moy	Max	Min	Moy	Max	Min	Moy
T (°C)	30	11	20	30	12	21.5	32	12	19.66	27	24	25.1	27	20	22.4	32	13	21.5
pH	9.2	7.6	8.1	9	7.4	8.2	8.7	7.6	8.2	8	7	7.3	8.1	7.3	7.7	9.3	6.8	8.4
CE (ms/cm) à 25°C	8.62	2.77	6.72	58.4	20.4	50.97	18.16	1.59	5.20	4.52	3.95	4.16	2.02	1.43	1.63	30.3	2.63	9.83
Salinité (‰)	4.8	1.3	3.68	39	12.3	33.62	10.8	0.6	2.81	2.4	2	2.13	0.9	0.5	0.64	18.8	1.2	5.73
Cl ⁻ (mg/l)	2520.5	656.75	1892.15	32305	6664.6	20053.91	6233.8	301.75	1492.18	1144.87	976.25	1040.68	461.5	62.12	288.082	10153	589.3	3072.88
P ₂ O ₅ (mg/l)	2.84	0.12	1.47	0.16	0.019	0.062	0.16	0.043	0.078	0.41	0.032	0.19	5.227	1.09	3.39	0.43	0.003	0.17
NO ₃ ⁻ (mg/l)	46.37	0	7.25	8.70	0.19	2.72	9.013	0.5	2.40	93.42	4.89	32.73	3.38	0	0.59	24.5	0.062	8.09
NO ₂ ⁻ (mg/l)	0.42	0.009	0.17	0.15	0	0.03	0.037	0.003	0.015	0.021	0	0.007	0.095	0	0.035	0.33	0.001	0.16
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	264.72	102.96	152.40	1830.72	283.14	776.39	158.32	94.66	127.00	200.46	68.83	123.39	144.19	6.58	55.67	2010.8	119.18	576.18

II. 1. Le pH :

Le pH est un paramètre important dans l'étude des milieux aquatiques. Il dépend de la diffusion du gaz carbonique à partir de l'atmosphère, du bilan des métabolismes respiratoires et photosynthétiques ainsi que de la nature géologique du milieu traversé (Hutchinson, 1987; Dussart, 1966).

D'après les résultats de notre étude, le pH des rejets liquides est compris entre 6.8 et 9.3. Habituellement, les valeurs du pH se situent entre 6 et 8,5 dans les eaux naturelles (Chapman et al., 1996). Il diminue en présence des teneurs élevées en matière organique et augmente en période d'étiage, lorsque l'évaporation est importante (Meybeck et al., 1996).

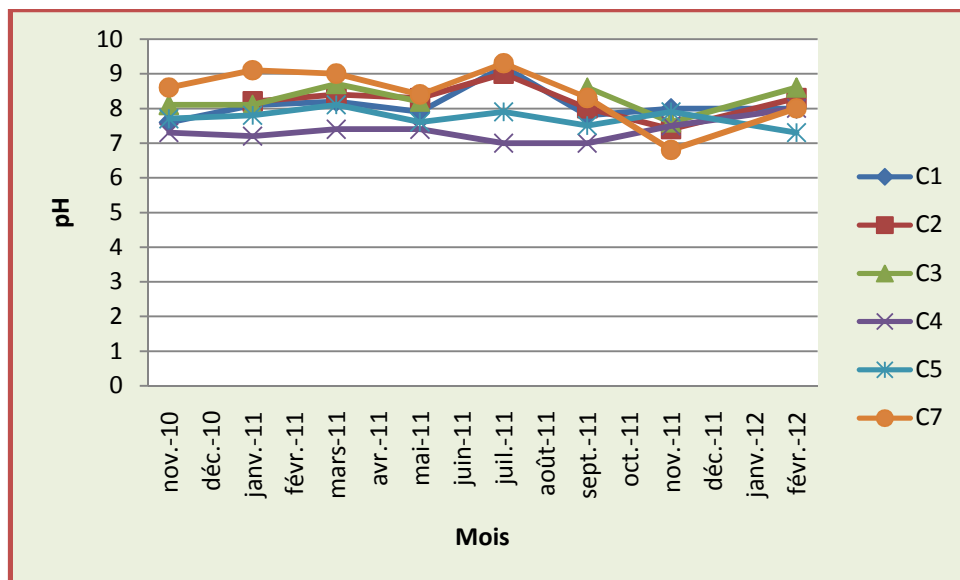


Figure V. 1 : Variation spatiotemporelle des valeurs de pH des affluents d'oueds et des effluents au niveau du littoral de Ain Temouchent

La figure V.1 montre que les eaux d'oued Tafna C7 présentent les plus grandes valeurs de pH et cela durant presque toute la période d'échantillonnage. De même que plusieurs échantillons des eaux d'oued Terga C1 et el Hallouf C2 présentent des valeurs de pH élevées (pH_{max} : 9.2 et 9 respectivement).

Tandis que, l'évolution du pH des effluents au niveau des collecteurs des eaux usées (station C4 de Sidi Boucif), montre les plus faibles valeurs (pH_{moy} de 7.3) durant presque toute la période d'échantillonnage.

II. 2. La Température :

Il est important de connaître la température de l'eau avec une bonne précision. Sa mesure est nécessaire, étant donné le rôle qu'elle joue dans la solubilité des gaz, dans la dissociation des sels dissous et dans la détermination du pH (WHO, 1987).

Sur le plan spatio-temporel (voir Figure V. 2), la température des effluents présente des fluctuations durant la période d'échantillonnage : elle varie entre 11°C et 32°C. Avec des valeurs minimales enregistrées au mois de janvier (11°C) dans l'eau de oued Terga et un maximum (32°C) au mois de mai-juillet au niveau d'oued Sidi Djelloul (C3) et oued Tafna (C7). Les valeurs moyennes de ce paramètre ne dépassent pas 25.1°C.

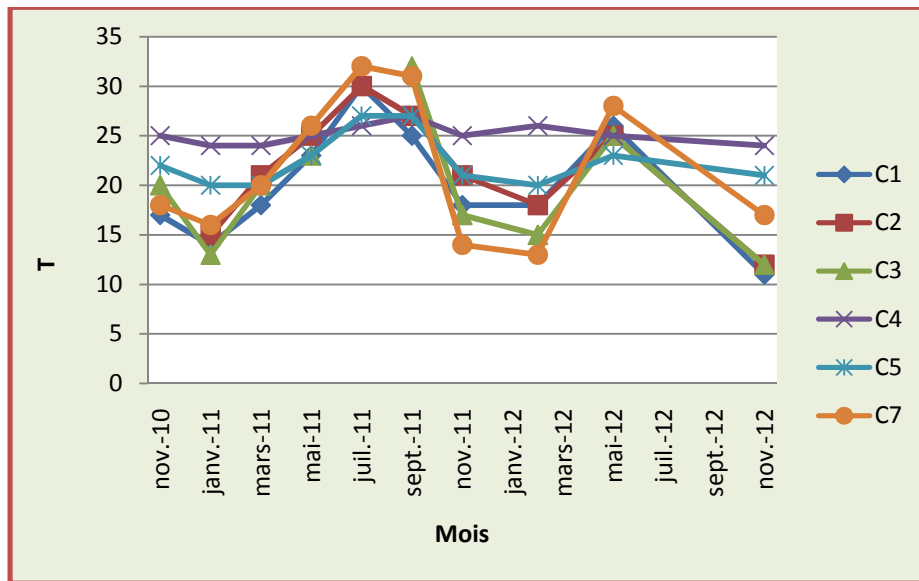


Figure V. 2: Variation spatiotemporelle des valeurs de température des affluents d'oueds et des effluents au niveau du littoral de Ain Temouchent

II. 3. La Conductivité électrique

La conductivité varie en fonction de la température, et elle est due à la présence dans le milieu d'ions qui sont mobiles dans un champ électrique. Elle dépend de la nature de ces ions dissous et de leurs concentrations. (REJSEK,

2002). La mesure de ce paramètre donne une bonne indication des concentrations globales des sels dissous. La conductivité électrique permet d'apprécier rapidement le degré de minéralisation d'une eau.

Selon la figure V. 3, les eaux d'oued El Hallouf présentent des valeurs très élevées de la conductivité (58.4 ms/cm) alors que les valeurs minimales ont été observées en C5 (port de Beni Saf) (2.02 ms/cm)

Les fortes valeurs de la conductivité seraient probablement dues à l'influence excessive de flux des eaux marines au niveau de cette station. Une conductivité élevée traduit soit des pH anormaux, soit le plus souvent une salinité élevée (Bremond et Perrodon, 1979).

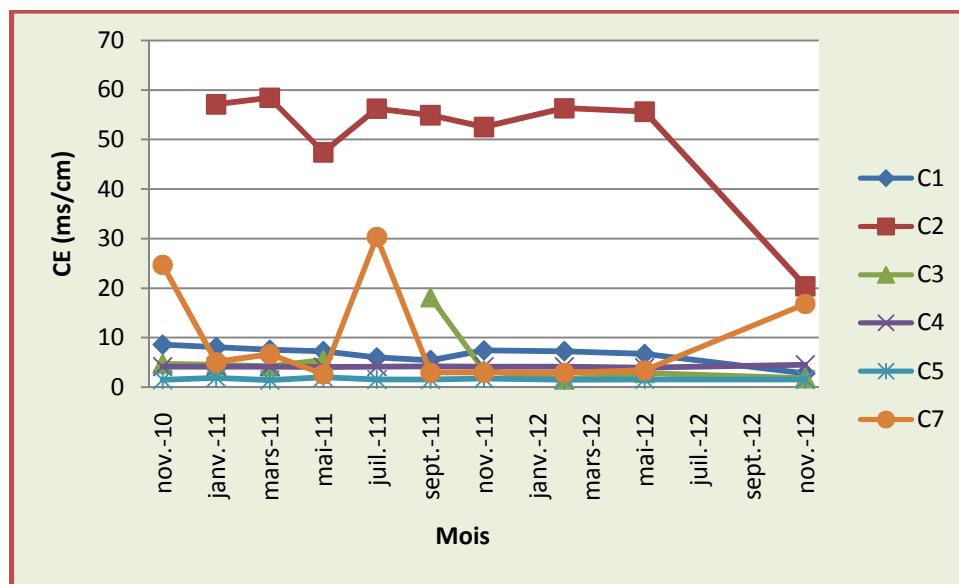


Figure V. 3: Variation spatiotemporelle des valeurs de la Conductivité électrique des affluents d'oueds et des effluents au niveau du littoral de Ain Temouchent

D'autre part, nous avons aussi observé des fluctuations importantes de la conductivité des affluents de Tafna (avec une valeur maximale de 30.3 ms/cm).

II.4. La salinité :

Les variations spatio-temporelles de la salinité est similaires à celles de la conductivité. Les valeurs élevées de ce paramètre sont liées aux apports

prépondérants des eaux marines. Il est important de noter que ces apports sont d'autant plus importants que la distance à la mer est faible.

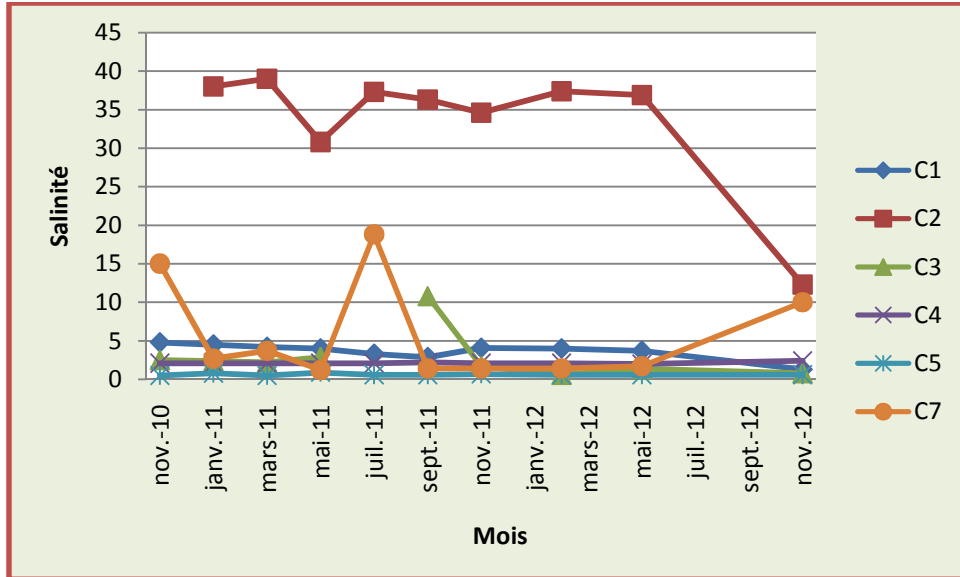


Figure V. 4 : Variation spatiotemporelle des valeurs de la salinité des affluents d'oueds et des effluents au niveau du littoral de Ain Temouchent

L'élévation de la salinité peut aussi être due à un facteur anthropique. Il peut s'agir des rejets salins industriels tels des industries chimiques ou le drainage minier acide. La variation spatio-temporelle qu'illustre la figure V.4, montre que les valeurs les plus élevées de la salinité sont observées au niveau des eaux de oued El Hallouf, durant presque toute la durée de l'échantillonnage. Aussi, quelques pics de la salinité, mais à des valeurs moindres des précédentes, sont observés dans des échantillons de l'eau de oued Tafna, durant novembre 2010 et 2012 et juillet 2011.

II. 5. Les Chlorures:

Qu'elle soit d'origine naturelle ou anthropique, la salinisation provoque une augmentation de concentration de certains ions, tels que les chlorures qui sont toxiques pour la plupart des organismes vivants. Il en découle que les concentrations des chlorures ont la même tendance d'évolution que la

conductivité et la salinité (voir figure V.3 et V.4). En effet, tout comme la conductivité, les valeurs les plus élevées en chlorures, de toute la campagne d'échantillonnage, sont affectées aux eaux d'oued El Hallouf (C2), alors que les plus faibles teneurs ont été enregistrées au niveau du site (port de Beni Saf) (C5). La concentration maximale en Cl enregistrée au niveau de C2 est de 32305 mg/l. Cette forte teneur peut être liée à l'invasion de l'eau de mer.

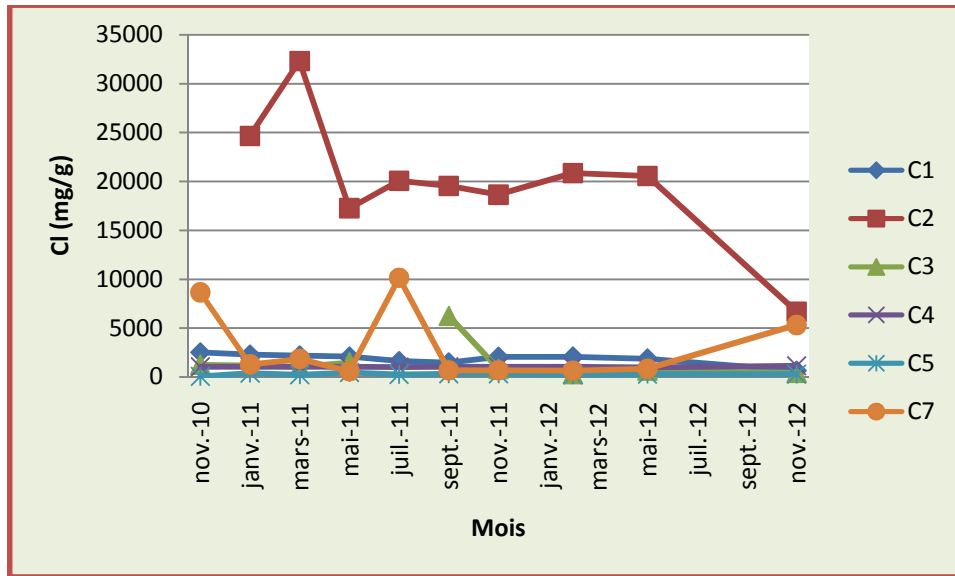


Figure V. 5: Variation spatiotemporelle des valeurs des chlorures des affluents d'oueds et des effluents au niveau du littorale de Ain Temouchent

II. 6. Les Sulfates:

Les eaux de surface contiennent des teneurs très variables de sulfates. Leur concentration est généralement comprise entre 2,2 et 58 mg/l (Meybeck et al., 1996). Ils constituent ainsi le principal agent d'enrichissement des eaux superficielles (Bremond et Perrodon, 1979 ; Dussart, 1966).

A la lumière des résultats obtenus (voir Figure V. 5), il apparaît que les concentrations mensuelles en sulfates dans les différents sites sont variables : des fluctuations importantes sont observées au niveau des sites C2 et C7. Les plus fortes teneurs en sulfates ont été observées dans les eaux d'oued Tafna (2010.80 mg/l) et dans celles d'oued El Hallouf (1830.72 mg/l).

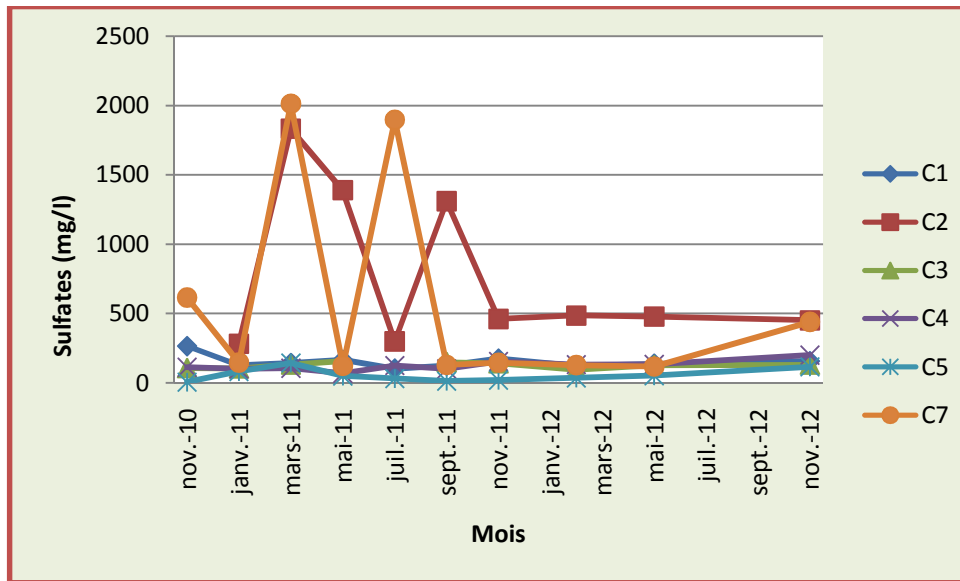


Figure V. 6 : Variation spatiotemporelle des concentrations des sulfates des affluents d'oueds et des effluents au niveau du littorale de Ain Temouchent

II. 7. Les Nitrates:

Dans les eaux naturelles, la concentration en nitrates dépasse rarement 0,45 mg/l. Des valeurs supérieures indiquent des rejets d'eaux usées dans les milieux aquatiques et surtout une utilisation excessive de fertilisants utilisés en agriculture, (Chapman et al., 1996).

A la lumière des résultats d'analyse, les teneurs en nitrates présentent généralement des variations considérables aussi bien dans l'espace que dans le temps : elles varient entre 0 et 93.42 mg/l. Les plus fortes teneurs en nitrates sont observées au niveau du collecteur des eaux usées de Sidi Boucif (C4) (93.42 mg/l), suivi d'oued Terga (46.37mg/l) (voir Figure V. 7). Ce qui témoigne d'une pollution due à l'utilisation excessive de fertilisant en agriculture, vue que la région est de vocation agricole.

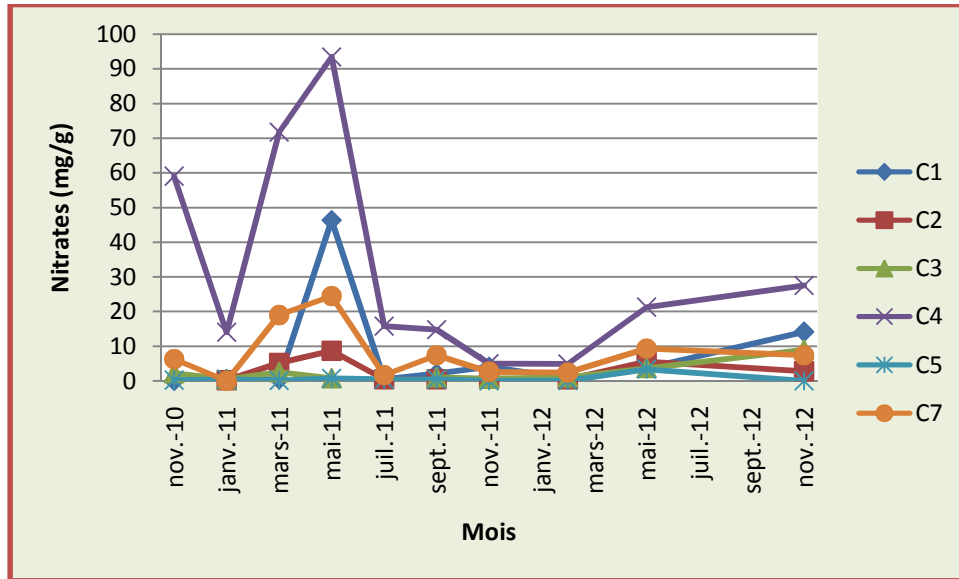


Figure V. 7 : Variation spatiotemporelle des concentrations des nitrates des affluents d’oueds et des effluents au niveau du littorale de Ain Temouchent

II. 8. Les Nitrites :

Ils constituent le stade intermédiaire entre les ions ammonium (NH_4^+) et les nitrates. Les nitrites sont instables et sont rapidement transformés en nitrates. Ils ne se maintiennent que dans les milieux peu oxygénés, car, instables ils ont tendance à s’oxyder en nitrates (**Dussart 1992**).

L’analyse des résultats fait apparaitre des teneurs en nitrites extrêmement variables pendant la période d’étude ; elles oscillent entre une concentration maximale de l’ordre de 0,425 mg/l qui a été enregistrée au mois de septembre 2011 au niveau de Oued Terga (C1) et un minimum de 0,001 mg/l observé dans plusieurs compagnes de prélèvement, notamment au niveau de C3 et C4 (voir figure V. 8).

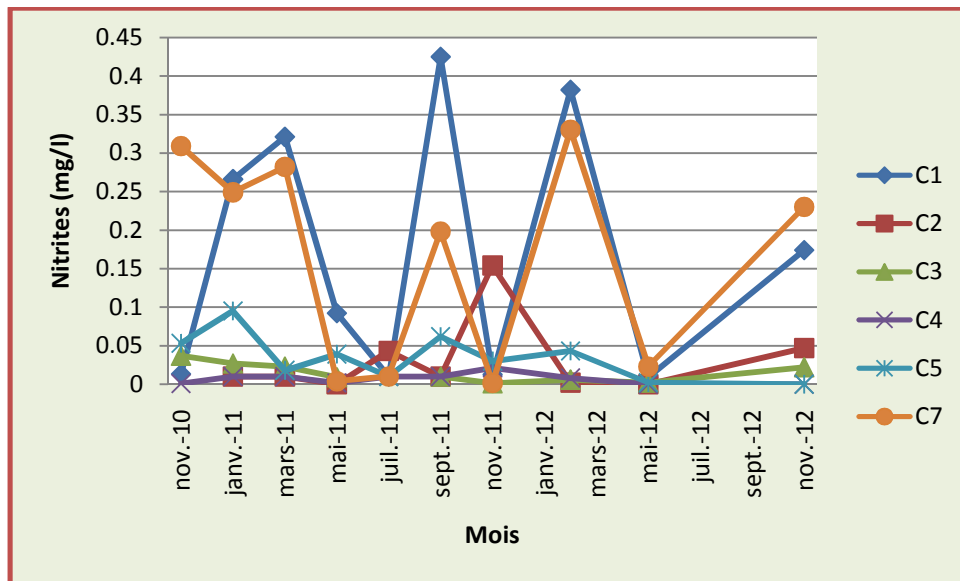


Figure V. 8 : Variation spatiotemporelle des concentrations des Nitrites des affluents d'oueds et des effluents au niveau du littoral de Ain Temouchent

II. 9. Les Orthophosphates :

Au cours du cycle de prélèvement, des teneurs non négligeables en orthophosphates ont été enregistrées durant toute la campagne de prélèvement, au niveau des sites (C1 et C5). La valeur la plus élevée a été observée au mois de novembre 2011 au niveau du site C5 (port) qui est de l'ordre de 5.22 mg/l (voir Figure V.9). Nous rappelons que ce site est caractérisé par des rejets d'eaux usées au niveau du port de Beni saf. Par conséquent, les teneurs élevées en phosphates peuvent s'expliquer par la charge polluante contenue dans les effluents urbains. La concentration en phosphore total des eaux usées domestiques varie entre 15 et 25 mg/l (**Laheurte et Boeglin, 1993**). Selon **Holden Martin (1980)**, les agents atmosphériques, vent et pluie, représentent aussi des sources de phosphates surtout quand le débit fluvial est faible.

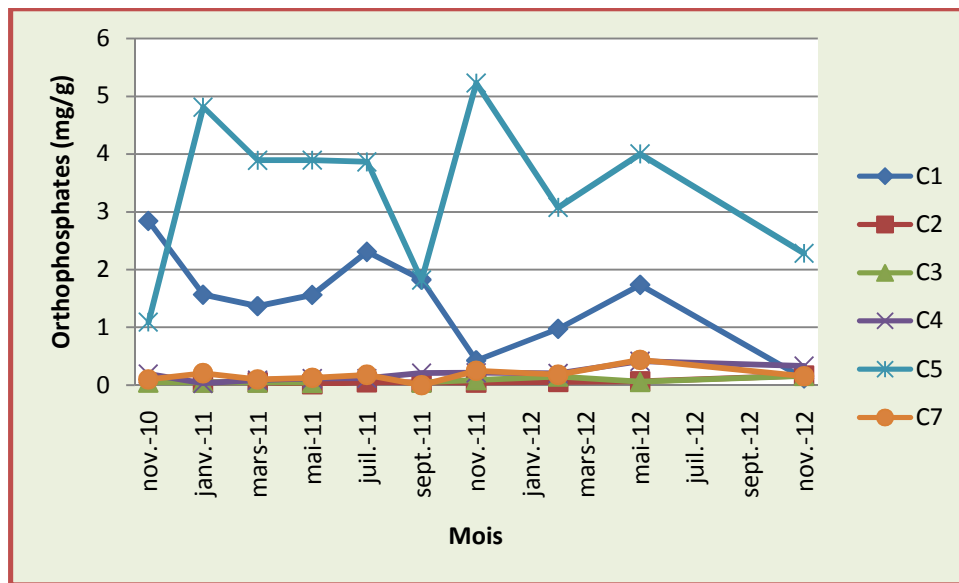


Figure V. 9 : Variation spatiotemporelle des concentrations des orthophosphates des affluents d'oueds et des effluents au niveau du littoral de Ain Temouchent

III. Qualité physico-chimique des eaux marines superficielles

Les principaux paramètres physicochimiques des échantillons prélevés au niveau du milieu récepteur (eau de mer), nous amènent aux résultats suivants (Tableau V.2) :

Tableau V. 2. Les caractéristiques physicochimiques des eaux marines de la région de Ain Temouchent

	Plage Terga (S1)			Chatt El Hillel (S2)			Plage Sidi Djelloul (S3)			Plage de Sidi Boucif (S4)			Port (site Pherphos) (S5)			plage de puits (S6)			Plage de Rechgoun (S7)			Plage El Malous (S8)		
	Max	Min	Moy	Max	Min	Moy	Max	Min	Moy	Max	Min	Moy	Max	Min	Moy	Max	Min	Moy	Max	Min	Moy	Max	Min	Moy
T(°C)	25	15	19.5	28	14	20.2	28	16	20.4	28	16	20.5	28	16	20.5	27	16	20.1	27	16	20.4	27	15	20.3
pH	8.3	7.8	7.9	8.5	7.8	8.1	8.6	7.8	8.2	8.5	7.7	8.1	8.4	7.6	7.9	8.4	7.9	8.1	8.6	7.9	8.2	8.7	7.9	8.3
CE(ms/cm) à 25°C	56.2	32.8	50.1	56.7	55	56	56.6	40.3	51.6	56.7	53.9	55.2	56.3	54	55.2	56.4	54.3	55.8	56.7	50	55.3	56.7	54.4	55.9
Salinité (‰)	37.4	20.5	32.8	37.7	36.3	37.1	37.7	25.7	33.9	37.7	35.6	36.6	37.4	35.7	36.6	37.5	35.9	37.0	37.7	32.7	36.7	37.7	36	37.1
Cl ⁻ (g/l)	20.91	11.34	18.51	21.09	20.27	20.74	20.99	14.18	19.13	20.99	20.13	20.55	21.06	19.78	20.52	21.13	20.06	20.73	21.16	19.24	20.64	21.27	20.38	20.88
P ₂ O ₅ (mg/l)	1.37	0.05	0.32	0.05	0.02	0.04	1.00	0.01	0.15	0.05	0.003	0.04	0.28	0.02	0.12	0.06	0.027	0.04	0.06	0.01	0.04	0.08	0.02	0.05
NO ₂ ⁻ (µg/l)	529.85	1.33	150.27	35.66	0	4.35	51.66	0.15	11.64	10.55	1	4.18	223.6	1	39.15	141.7	0.65	15.94	21.33	0.01	5.44	46.33	0.25	5.83

III.1. Le pH :

Le pH de l'eau de mer dépend de plusieurs facteurs internes et externes. En plus des processus physiques, chimiques, biologiques, l'accumulation de matières organiques d'origine continentale et la contamination par des rejets urbains ou industriels contribuent à la modification du pH naturel. Lorsque la température et la luminosité favorisent une intense photosynthèse, le pH augmente (Gayral et Cosson, 1996 cité par kaimoussi 2006). Le pH de l'eau de mer voisin de 8.2 est principalement fixé par la présence des carbonates : CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} . La modification des concentrations en CO_2 (respiration, photosynthèse ou échange air-océan) ou en CO_3^{2-} (précipitation) entraîne donc une modification du pH (Aminot et Chaussepied, 1983).

Donc à la lumière des résultats obtenus, les valeurs du pH de l'eau de mer varient de 7.7 à 8.7. Les teneurs les plus élevées (8.3-8.7) sont exceptionnellement observées en période d'été, au niveau de tous les sites d'échantillonnage. En effet, la période d'été favorise l'activité photosynthétique et par la suite une augmentation du pH. Par ailleurs, les valeurs moyennes du pH de l'eau de mer sont caractérisées par une légère alcalinité allant de 7.97 à 8.32 (voir Figure V. 10).

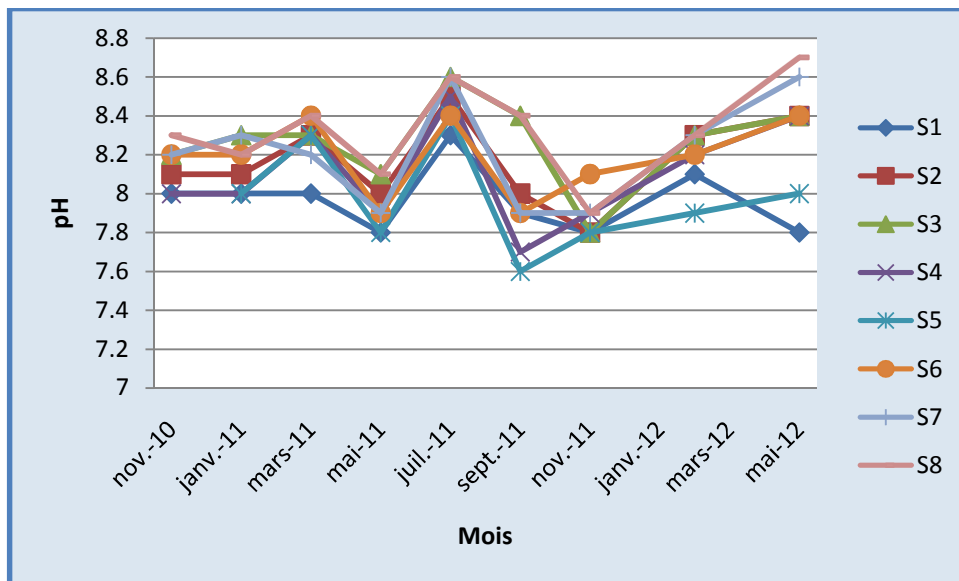


Figure V. 10 : Variation spatiotemporelle du pH des eaux marines

III. 2. La température :

La température agit comme facteur physiologique sur le métabolisme et la croissance de la plupart des organismes vivant dans l'eau, notamment ceux microscopiques (WHO, 1987) et elle est, de ce fait, directement liée à la vitesse de dégradation de la matière organique (Mara et al., 1979). En effet, elle a une influence sur plusieurs processus physiques, chimiques et biologiques (Barbe, 1981).

Les mesures de température des eaux marines superficielles varient entre un minimum de 14°C (saison humide) et un maximum de 28°C (saison sèche) (voir Figure V. 11). Ce paramètre varie selon le régime thermique du climat méditerranéen.

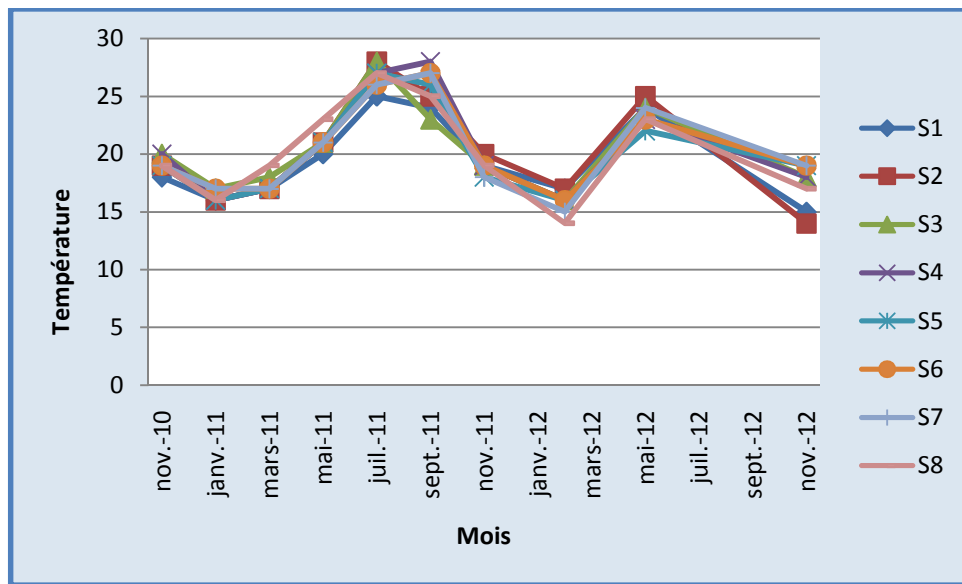


Figure V. 11 : Variation spatiotemporelle de la température des eaux marines

III. 3. La Salinité :

L'influence du déversement des effluents liquides à été confirmée par une baisse sensible dans les valeurs de salinité de l'eau de mer. Cette diminution à été ressentie plus spécialement au niveau du site S1 (plage Terga) qui a marqué la plus faible valeur de salinité (20.5‰) (voir Figure V. 12).

D'autres valeurs minimales ont été aussi marquées aux niveaux de S3 (plage Sidi Djelloul (25.7 ‰) et S7 (Plage Rechgoun) (32.7 ‰).

D'autres sites restent très légèrement influencés par les apports d'eaux et restent de salinité spécifique de la méditerranée (voir Figure V. 12) .

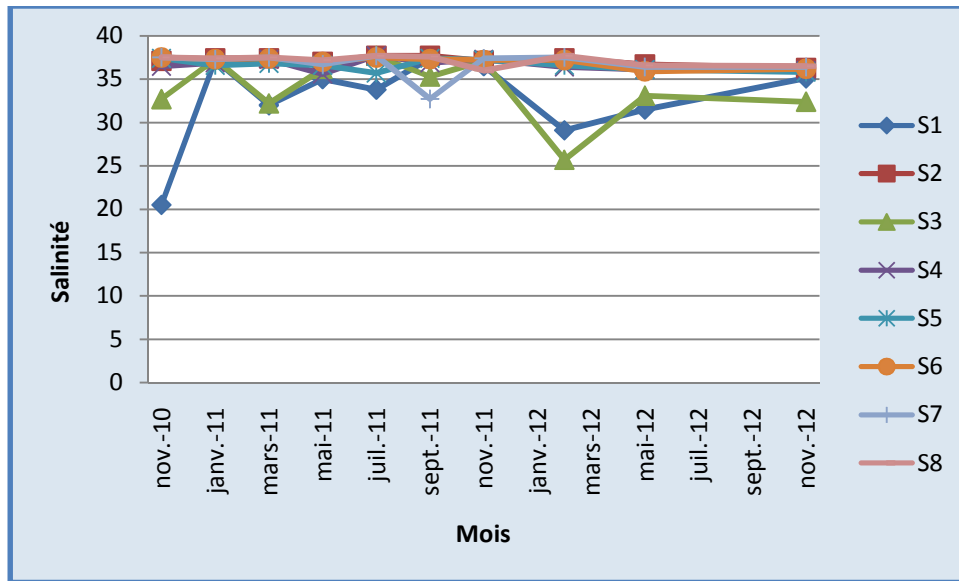


Figure V. 12 : Variation spatio-temporelle de la salinité des eaux marines

III. 4. La Conductivité électrique :

Le profil de la variation spatio temporelle de la conductivité est similaire à celui de la salinité, comme l'illustre la figure V. 13. Cette illustration montre, aussi, une baisse sensible dans la valeur de la conductivité au niveau du site S1 (plage Terga) et S3 (plage Sidi Djelloul). An niveau de ces deux derniers sites, la conductivité a été observée avec des valeurs plus élevées en période sèche et des valeurs plus basses durant la période humide. Pour les autres sites, la conductivité de l'eau de mer est presque constante durant toute la période d'échantillonnage. Les valeurs de la conductivité sont variables et oscillent entre 32.8 et 56.7 ms/cm.

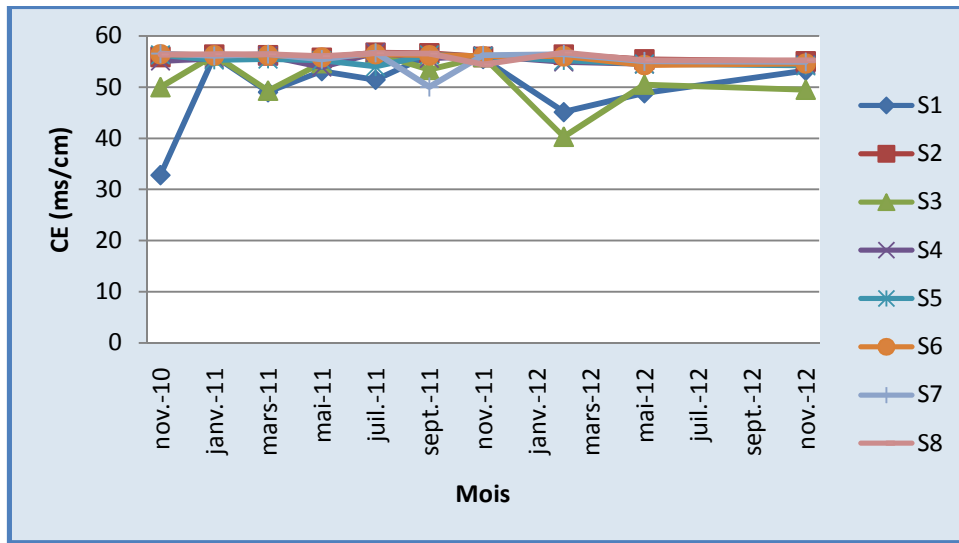


Figure V. 13 : Variation spatiotemporelle de la conductivité électrique des eaux marines

III. 5. Les Chlorures :

Tout comme la conductivité et la salinité, les valeurs des chlorures dans les eaux marines présentent des concentrations fluctuantes pour les sites S1 et S3 (voir figure V.14).

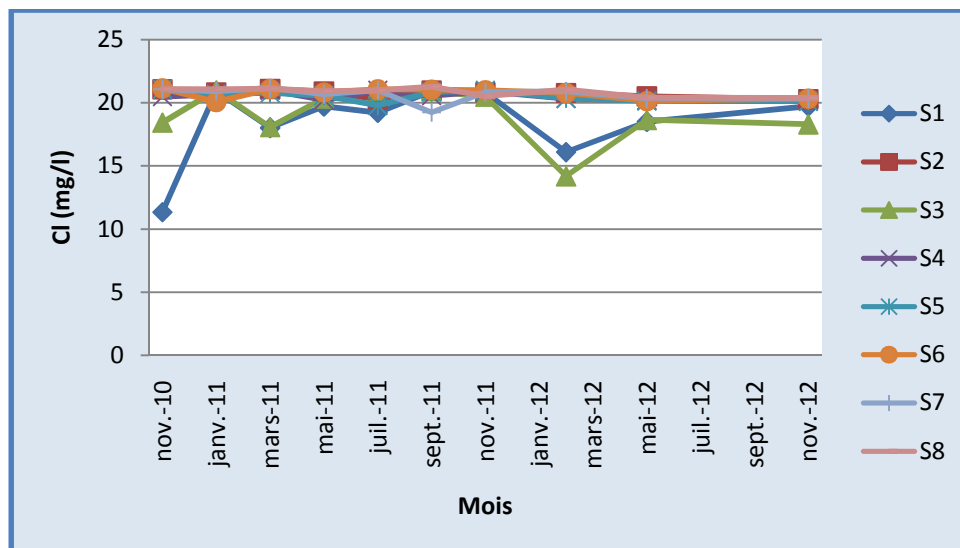


Figure V. 14 : Variation spatiotemporelle des teneurs en chlorures des eaux marines

Les plus faibles valeurs sont marquées au niveau de la station S1 (plage Terga) (11.34 g/l) et la plus forte a été notée au site S8 (Plage El Malous) (21.27 g/l).

Mis à part, les teneurs révélées en S1 et S3, les valeurs moyennes restent toutefois avoisinantes de 21 µg/l. En fait, les valeurs minimales des chlorures qui ont été examinées aux sites d'études témoignent de l'influence des apports des eaux de oueds et des collecteurs des eaux usées qui se déversent en pleine mer.

III.6. Les Nitrites :

Les concentrations des nitrites connaissent des variations saisonnières, qui varient en hiver entre 0.5 et 1 µmol/l et atteignent des valeurs très faibles en été (< à 0,01µmol/l) suite au développement du phytoplancton. (Aminot et Chausse-Pied, 1983). Le nitrite est toxique, il oxyde l'hémoglobine en méthémoglobine et altère donc la capacité du sang des animaux marins à transporter l'oxygène (RUSSO, 1985)

D'après les résultats de notre étude, illustrés dans la figure V. 15, les concentrations des nitrites sont très variables et oscillent entre 0 et 529.85 µg/l. Ils ont montré des pics excessifs notamment aux sites qui sont exposés aux rejets. Ces pics ont été observés au niveau du S1 ; 335.025 µg/l (novembre 2010), 529.85 µg/l (juillet 2011) et 230.66 µg/l (février 2012). Il faut signaler aussi qu'en S5, une concentration de l'ordre de 223.59 µg/l a été marquée au mois de mai 2011.

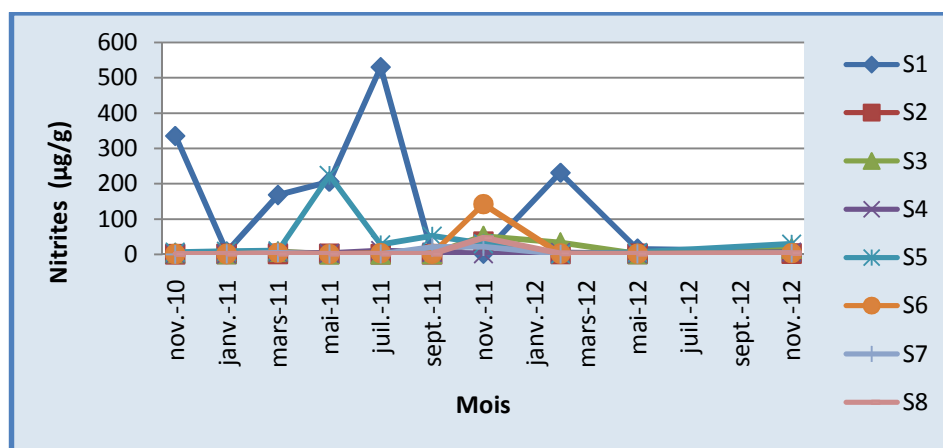


Figure V. 15 : Variation spatiotemporelle des concentrations en nitrites des eaux marines

III. 7. Les Orthophosphates :

Les orthophosphates (PO_4^{3-}), forme minérale soluble, constituent la source majeure du phosphore utilisé par le phytoplancton à des concentrations parfois très faibles. Dans les milieux aquatiques, les orthophosphates sont rapidement assimilés par les végétaux mais aussi rapidement recyclés (Pourriot et Meybeck, 1995). Les concentrations en PO_4^{3-} dans les écosystèmes aquatiques et par les rejets urbains sont surtout conditionnées par la nature lithologique du bassin versant, le pH du milieu et le bilan de sa consommation et de l'excrétion par les organismes vivants (Pourriot et Meybek, 1995).

Selon la figure V. 16, les concentrations en orthophosphates enregistrées au niveau des sites étudiés sont comprises entre 0.003 et 1.37 mg/l. Cette dernière teneur, la plus importante de toute la série, a été enregistrée, au mois novembre 2010 au niveau de la station S1 (plage Terga), située près de oued Terga qui collecte des eaux usées mixtes (pluviales, domestiques provenant de différents égouts) et industrielles issues du complexe de détergent E.N.A.D/HENKEL de chaâbat El Ham.

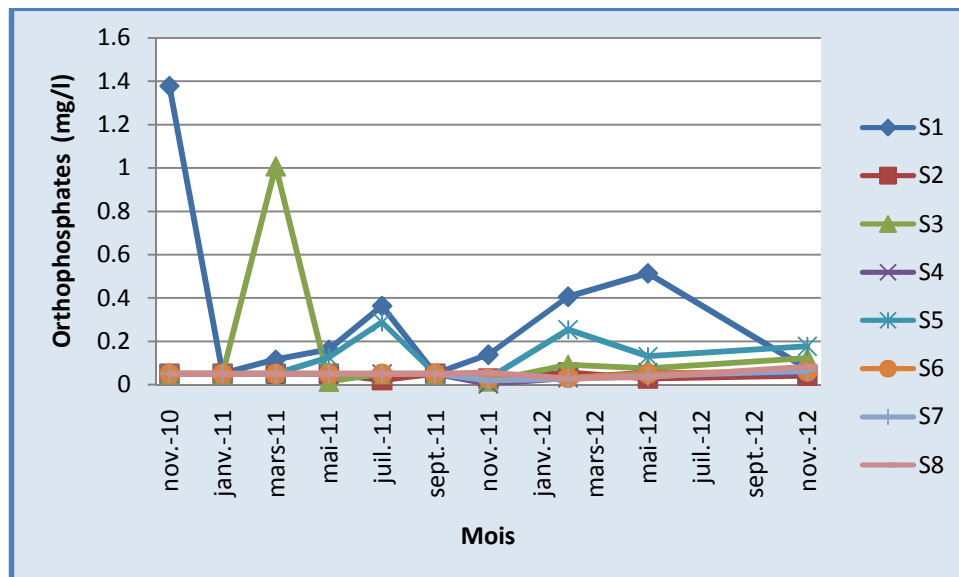


Figure V. 16 : Variation spatiotemporelle des concentrations en orthophosphates des eaux marines

IV. Discussion :

L'impact de déversement des eaux usées industrielles et domestiques, sur la qualité des eaux superficielles marines, a été marqué par le taux de certains paramètres contenu dans le milieu récepteur.

Les résultats d'analyse ont montré que ce milieu récepteur est sous l'influence des rejets des eaux usées. Ce qui a été vérifié par une légère acidification du milieu pour certain sites, par une diminution de la salinité plus ou moins importante (selon le site) et par la présence des teneurs comparables en nitrites et en orthophosphates.

Globalement, les valeurs moyennes, relevées dans toute la période d'étude, montrent que le pH des affluents d'oueds et effluents est légèrement basique avec une légère variation d'une station à une autre. Les valeurs les plus élevées du pH ont été observées uniquement en période d'été. En revanche, une légère acidification du pH (7.6-7.9) a été signalée dans le milieu marin récepteur.

En milieu côtier certains rejets industriels ou les apports d'eaux de ruissellement sont la cause de variation du pH qui s'avère être dans ce cas un indice de pollution, mais cette variation reste très localisée aussi bien dans le temps que dans l'espace et cela du fait du « pouvoir tampon » de l'eau de mer (**Aminot et Chaussepied, 1983**).

En plus, parmi les facteurs qui influent sur le pH, nous pouvons citer la température, la salinité et le CO₂ (**Nisbet et Verneau, 1970**). Par ailleurs, le pH de l'eau affecte de nombreux processus biochimiques associés à la croissance des algues et au métabolisme, y compris les biodisponibilités de CO₂ pour la photosynthèse et de la disponibilité et l'absorption des ions nutritifs (**Park et al., 2011**). En effet, la consommation de CO₂ et HCO₃⁻ par les algues au cours de la photosynthèse va principalement se traduire par une augmentation du pH (**Craggs, 2005; Heubeck et al., 2007; Park et Craggs, 2010**). Cette augmentation du pH affecte alors l'équilibre du système carbonaté et vont se produire des réactions de précipitation des ions phosphates avec les cations

métalliques multivalents (Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} ...) (**Bechac et al., 1983**). Pour **Azov et Goldman, (1982)**, le pH pourrait influencer la croissance des algues en l'inhibant de manière significative suite à des carences avec le stripage de l'azote à pH élevé.

La température de l'eau marine varie selon la saison de prélèvement. En effet, les valeurs de la température des eaux marines superficielles varient selon le régime thermique du climat méditerranéen. Les valeurs relevées varient entre un minimum de 14°C (saison humide) et un maximum de 28°C (saison sèche). Une augmentation de la température aura pour effet de diminuer la concentration d'oxygène dissous en solution (**Ben-Yaakov, 1979**).

Il est également à préciser que, dans un écosystème aquatique, la fluctuation thermique a un impact sur le développement, la dominance et la répétition des populations algales, et ce par sa grande influence sur le taux de photosynthèse, la circulation des masses d'eau, et aussi, le processus d'assimilation et de recyclage des nutriments (**Rhee et Gothman, 1981**).

Les valeurs de la salinité varient entre 20.5 et 37.7 ‰ . Cette fluctuation de la salinité au niveau de chaque station peut être due à l'effet du déversement des effluents liquides qui se traduit par une baisse sensible des valeurs de la salinité de l'eau de mer. En effet, certaines valeurs de la salinité sont bien en dessous de la moyenne spécifique à la méditerranée (soit 38.5 ‰) (**Lurton, 1998**).

L'augmentation de la salinité en été peut résulter d'une importante évaporation de l'eau de mer due à la température élevée durant cette saison d'une part, et par la rupture d'arrivée des eaux de oueds d'autre part. La plus faible valeur qui a été notée en période humide est de l'ordre de 20.5 ‰ . La diminution de ce paramètre pendant l'hiver peut être due principalement à l'effet du déversement des eaux douces qui sont en relation avec l'abondance des pluies et qui se traduit par une baisse sensible des valeurs de la salinité de l'eau de mer.

Mis à part les stations S1 et S3, les eaux des stations de prélèvement sont caractérisées par une forte conductivité électrique comprise entre 50 ms/cm et 56.7 ms/. En revanche, les teneurs en nitrites sont extrêmement fluctuantes pendant la période d'étude. Il apparaît une grande variabilité des concentrations de cet élément nutritif, dépendamment de la saison d'échantillonnage.

Les teneurs en orthophosphates sont, le plus souvent, très variables (de 0.003 à 1.37 mg/l). ou la valeur la plus importante a été marquée en S1. L'enrichissement en phosphates observé dans ce site, s'explique par le rejet des eaux de lessive chargées en détergents contenus dans les effluents urbains rejetées dans le milieu marin.

I-Introduction

L'évaluation de la qualité des eaux littorales est un moyen pour prévenir tout risque pour la santé humaine, ainsi que pour les organismes marins. Elle permet de déterminer les impacts de divers rejets éventuels. À cet égard, les macroalgues marines peuvent être considérées comme des bioindicateurs pour estimer la pollution, en particulier par des éléments métalliques (ETM), dans le milieu aquatique.

Cependant, très peu de travaux, sur les concentrations d'éléments dans les algues méditerranéennes, ont été réalisés (**Bonanno et Orlando-Bonaca, 2018**). De plus, les travaux antérieurs ne permettent pas d'identifier un type spécifique d'algue susceptible d'accumuler des concentrations les plus élevées de polluant tel qu'un ETM.

Ajoutons à cela que la réponse et la survie d'un métal dépend des interactions avec les autres métaux présents dans le milieu en relation avec le rôle que peuvent jouer les facteurs du milieu. Ces interactions, positives ou négatives, exercent une influence certaine sur la biodisponibilité des métaux, et de là sur leur bioaccumulation (**Ahsanullah et al. 1981, Kaimoussi et al., 1998**).

Dans ce contexte, nous nous sommes proposés de déterminer les teneurs d'une série de métaux susceptibles d'être présents dans les tissus de macroalgues et d'évaluer, à travers des corrélations, les interactions métal-métal et variations des teneurs métalliques dans les tissus de trois espèces d'algues (vertes, rouges, brunes) aux paramètres hydrologiques des sites prospectés du littorale de Ain Temouchent.

II- Etude de la distribution des éléments traces métalliques dans trois espèces d'algues de la région de Ain Temouchent :

L'objectif de cette partie, est de contribuer à l'étude des variations spatio-temporelles des concentrations d'une série importantes des éléments traces métalliques, 21 éléments ont été sélectionnés, qui sont (Al , As , B, Ba , Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li , Mn, Mo, Ni , Pb , Sc , Sr , Ti , Tl , V et Zn) chez l'algue verte, brune, et rouge. Et par la suite, l'évaluation de la concentration métallique dans les thalles des algues et la comparaison de leurs affinités avec certains éléments métalliques.

Pour atteindre ce but et pour mieux interpréter les résultats, nous avons ordonné ces éléments en trois classes :

Classe des éléments A : elle comprend les oligo-éléments tels que le fer (Fe), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le chrome (Cr), le nickel (Ni), le cobalt (Co), le manganèse (Mn), le vanadium (V) et le molybdène (Mo).

Classe des éléments B : elle interprète les métaux toxiques tels que le plomb (Pb), le cadmium (Cd) et l'Arsenic (As).

Classe des éléments C : autres éléments comme l'Aluminium (Al), Bore (B), Baryum (Ba), Béryllium (Be), lithium (Li), Strontium (Sr), Thallium (Tl), Scandium (Sc) et le Titane (Ti).

Comme bioindicateurs accumulateurs de métaux et donc indicateurs de pollution métallique dans un milieu marin, nous avons utilisé trois types de macroalgues: algue verte (*Ulva rigida*) (voir figure VI.1) , l'algue rouge (*Corallina elongata*) (voir figure VI.2) et l'algue brune (*Dictyota dichotoma*) (voir figure VI.3).

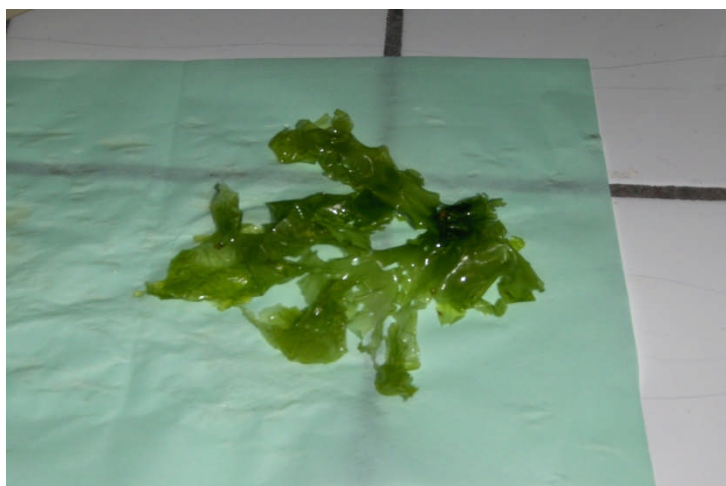


Figure VI.1 : Photo d'un échantillon d'algue verte *Ulva rigida* collecté dans la côte de Ain temouchent



Figure VI. 2 : Photo d'un échantillon d'algue brune *Dictyota dichotoma* collecté au niveau de Chatt El Hillel

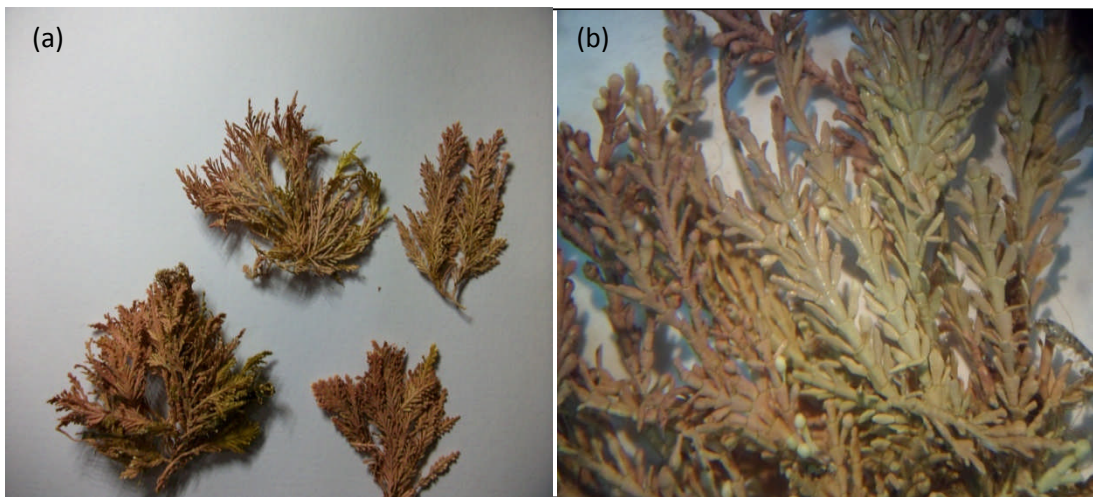


Figure VI.3 : Photos d'échantillons d'algues rouges "*Corallina elongata* collectés dans la côte de Béni saf. (a) : des échantillons d'algues rouges *Corallina elongata* ; (b) : agrandissement (10x) d'un échantillon d'algue rouge *Corallina elongata*

III. Résultats de l'accumulation des métaux chez l'algue verte (*Ulva rigida*) :

III.1. Evaluation de la variation spatiotemporelle des teneurs en métaux traces et métalloïdes chez l'algue verte *Ulva rigida* :

Le Tableau VI.1 illustre les valeurs des teneurs en métaux ($\mu\text{g/g}$ de PS), caractérisés dans les échantillons d'algues vertes comparés aux normes de l'AIEA, (**International Atomic Energy Agency, 2005**) préconisée pour les métaux dans les algues.

Les éléments qui ont été détectés chez l'algues verte sont 21 éléments (**Al , As , B, Ba , Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li , Mn, Mo, Ni , Pb , Sc , Sr , Ti , Tl , V et Zn**).

CHAPITRE VI : Évaluation de la biodisponibilité des ETM contenus dans quelques espèces d'algue marines

Tableau VI.1 : Teneurs en métaux et métalloïdes ($\mu\text{g/g}$ de PS) accumulées dans l'algue *Ulva rigida*, dans les cinq stations d'échantillonnage du littoral de Ain Temouchent

Station	S2 Chatt El Hillel			S4 Plage de Sidi Boucif			S6 Plage de puits			S7 Plage de Rechgoune			S8 Plage Malous (site témoin)			Normes AIEA, 2005
	min	max	moy	min	max	moy	min	max	moy	min	max	moy	min	max	moy	
Al	103.677	1135.120	520.953	186.905	1127.225	569.528	389.265	1231.722	708.239	246.601	1555.585	489.742	37.303	1388.387	432.142	
As	2.681	17.968	6.743	3.795	17.469	7.460	3.405	22.595	8.296	2.654	4.498	3.534	1.636	4.203	2.464	
B	48.867	119.597	69.630	28.256	205.81	74.574	38.778	174.671	76.738	41.044	67.383	56.752	51.311	179.204	83.770	
Ba	3.827	21.730	8.244	1.741	32.046	11.044	4.053	13.672	8.140	2.560	10.408	5.263	2.753	13.216	6.490	
Be	0	0.007	0.0001	0	0	0	0	0	0	0	0.0073	0.0018	0	0	0	
Cd	0	0,259	0,054	0	0,293	0,066	0	0,298	0,0802	0	0,080	0,0195	0	0,070	0,014	0,0173
Co	0	0,480	0,161	0	0,586	0,179	0	0,423	0,136	0	0,419	0,116	0	0,441	0,088	3,33
Cr	0	1,021	0,351	0	2,525	1,006	0,219	1,404	0,797	0,051	1,721	0,410	0	1,867	0,562	4,57
Cu	4,889	15,101	9,180	4,305	26,268	11,677	3,713	10,878	7,030	3,241	7,155	4,420	2,346	4,896	3,307	23,2
Fe	196,036	1589,749	746,146	225,115	2033,561	959,217	474,616	1646,357	884,043	225,668	897,242	442,463	48,817	1601,680	476,038	497
Li	0.355	1.463	0.793	0.297	1.291	0.727	0.555	1.80	1.011	0.435	1.293	0.666	0.313	1.647	0.618	
Mn	12,485	52,844	30,852	14,481	61,279	34,060	15,962	57,277	31,313	14,129	28,668	19,788	4,659	36,069	14,730	67,5
Mo	0	0.365	0.0828	0	0.567	0.212	0	0.382	0.117	0	0.304	0.083	0	0.051	0.0102	
Ni	1,136	4,735	2,583	1,184	6,559	3,220	1,522	4,102	2,429	1,080	3,194	2,066	0,453	2,482	1,305	0,571

CHAPITRE VI : Évaluation de la biodisponibilité des ETM contenus dans quelques espèces d'algue marines

Pb	0.273	4,546	1.559	0,852	251.342	44.205	0.232	2,313	1,564	0.294	1,225	0,706	0	0,814	0.353	0.574
Sc	0	0.634	0.110	0	0.393	0.093	0	0.247	0.0716	0	0.560	0.168	0	0.286	0.0824	
Sr	106.867	336.769	161.935	65.434	276.072	120.218	85.288	279.170	155.107	81.607	146.847	109.900	84.498	133.141	102.886	
Ti	3.306	62.602	28.638	4.220	69.600	29.435	12.785	37.789	21.399	1.844	36.981	12.124	0.994	34.354	14.386	
Tl	0	0.238	0.0357	0	0.126	0.0448	0	0.022	0.0058	0	0.194	0.0557	0	0.121	0.0247	
V	5,175	30,351	16.733	0	7,920	2.097	1,257	13,335	8.014	0,202	27,587	7.745	0	37,469	14.124	-
Zn	16,215	312,547	79.716	15,976	283,584	99.103	22,585	178,712	88.14	7,995	89,614	44.327	11,482	134,050	69.628	128

Classe des éléments A :

III.1.1. Teneurs en Fer (Fe) :

Le fer représente l'élément majeur dans tous les échantillons d'algues vertes, où les teneurs moyennes varient entre 442.463 et 959.217 $\mu\text{g/g}$ de poids sec (voir tableau VI.4).

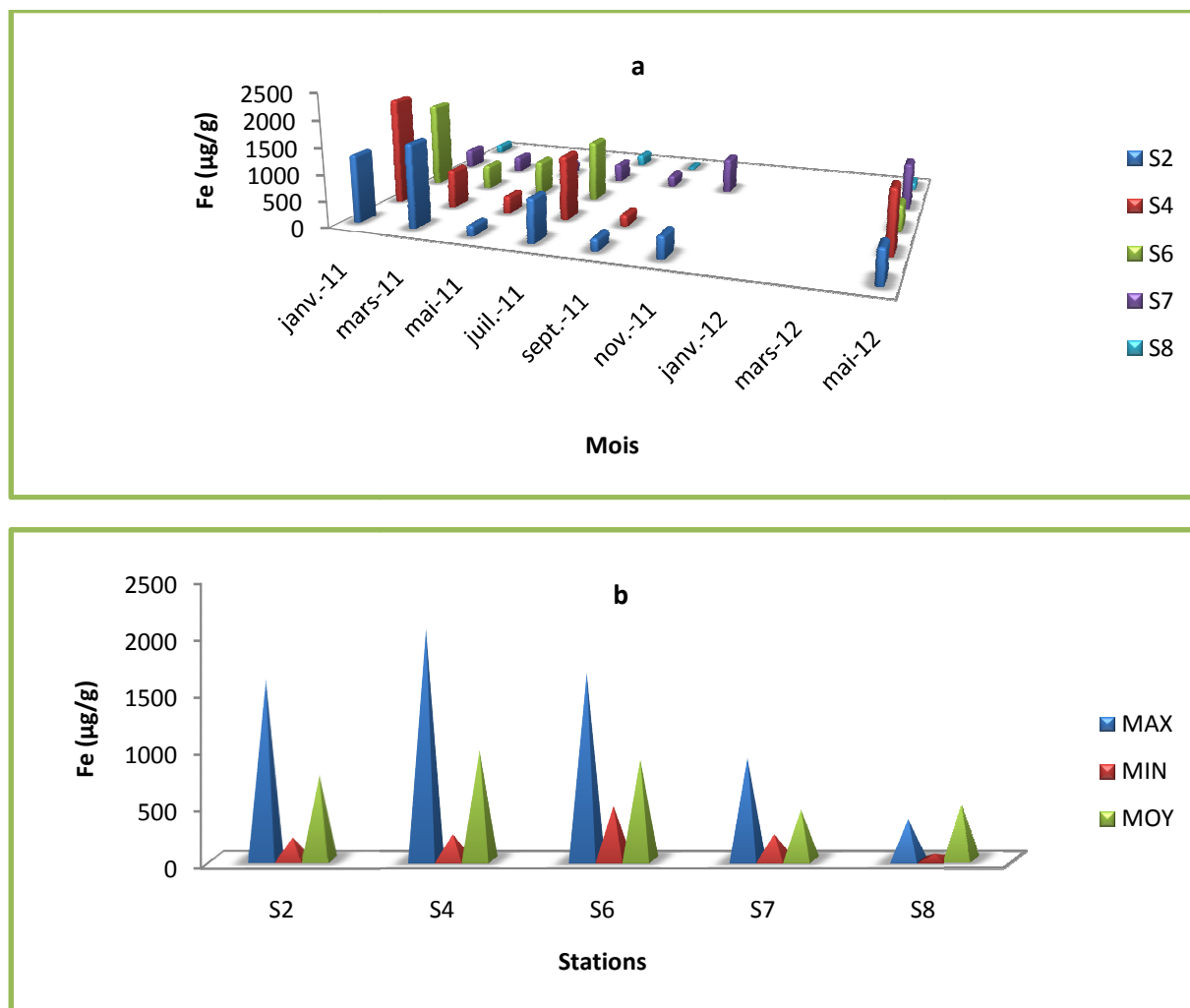


Figure VI. 4 : a. Variation spatio-temporelle des teneurs en Fe dans l'algue verte *Ulva rigida* au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.

Par ailleurs, les valeurs minimales et maximales des concentrations en Fe, allant de 48,817 à 2033,561 $\mu\text{g/g}$, sont enregistrées respectivement, en septembre au niveau de la station S8 et en janvier dans la station S4. De plus, trois autres pics significatifs sont notés en S2 (1589.749 $\mu\text{g/g}$), S6 (1646.357 $\mu\text{g/g}$), et S8 (1601,680 $\mu\text{g/g}$) (voir

Figure VI. 4). Globalement, les concentrations moyennes en Fe dépassent le seuil préconisé chez les algues (497 $\mu\text{g/g}$ de poids sec), en particulier au niveau des stations S2, S4, S6. Toutefois, toutes les concentrations maximales enregistrées durant certaines campagnes de prélèvement, au niveau de toutes les stations, dépassent ce seuil.

III.1.2. Teneurs en Zinc (Zn):

Globalement, les teneurs moyennes en Zn sont en dessous du seuil préconisé chez les algues, pour toutes les stations. En effet, les teneurs moyennes du zinc relevées dans les algues varient entre 44.327 $\mu\text{g/g}$ et 99.103 $\mu\text{g/g}$ de poids sec. Toutefois, l'étude de l'évolution des concentrations du Zn montre des fluctuations, notamment pour la teneur maximale observée au niveau du site S2 (312.547 $\mu\text{g/g}$ en janvier 2011), alors que les valeurs minimales enregistrées au mois de juillet et septembre 2011 au niveau des sites S7 et S8 étaient de l'ordre de 7.995 $\mu\text{g/g}$ et 11.482 $\mu\text{g/g}$ respectivement (voir Figure VI. 5).

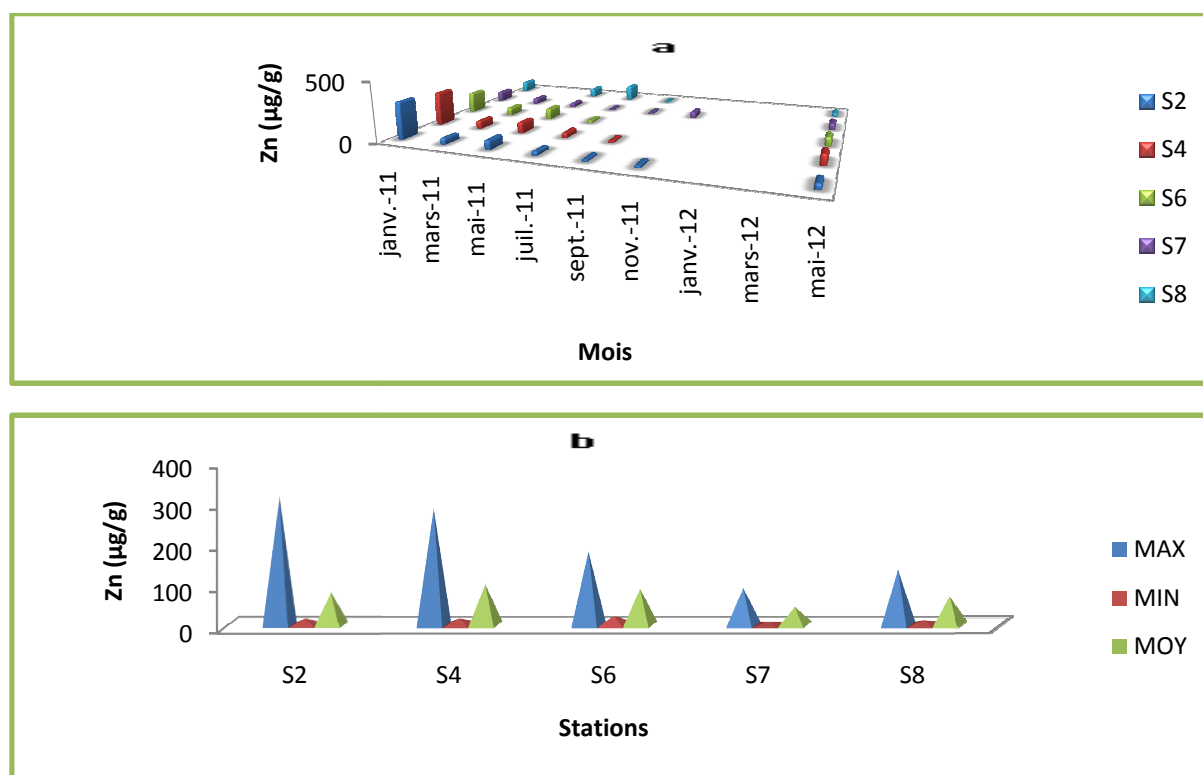


Figure VI. 5: a. Variation spatio-temporelle des teneurs en Zn dans l'algue verte *ulva rigida* au niveau des sites de prélèvement. **b.** Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.

III.1. 3. Teneurs en Cuivre (Cu) :

Les valeurs des concentrations en cuivre ne sont pas importantes dans tous les sites et restent en dessous de la norme déterminée par l'AIEA (23.2 µg/g), à l'exception d'une valeur maximale observée au niveau de S4 (26.268 µg/g). La plus faible concentration enregistrée est observée dans S8 (2.346 µg/g) (voir Figure VI. 6). Ces faibles teneurs en Cu, dans les algues prélevées dans les sites d'étude, laissent prédire que cet élément ne constitue pas un risque de pollution du milieu marin étudié.

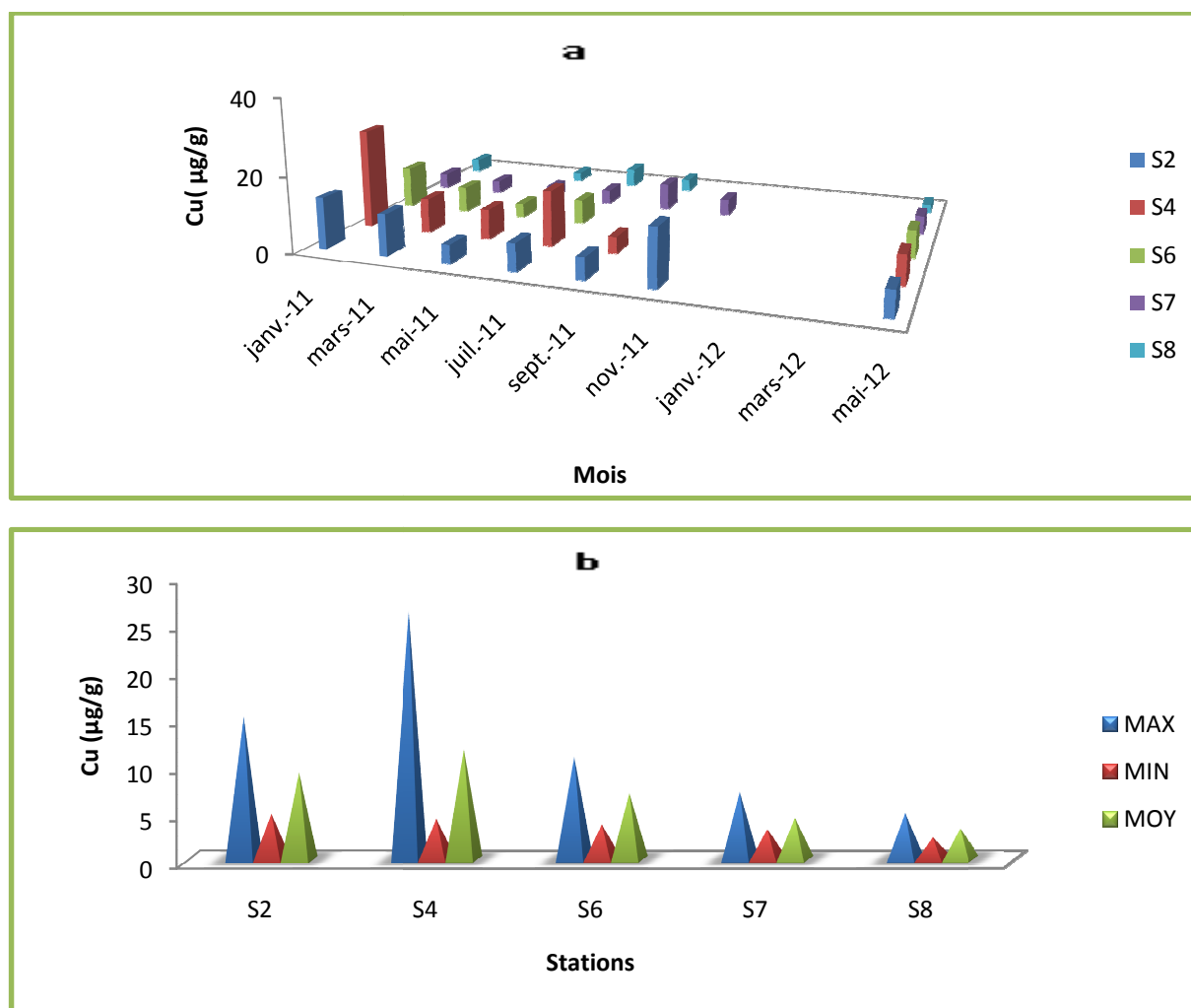


Figure VI.6: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Cu dans l'algue verte *ulva rigida* au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.

III.1.4. Teneurs en Chrome (Cr) :

Les valeurs en chrome dans les échantillons d'algues étudiées sont faibles et oscillent entre 0 et 2.525 $\mu\text{g/g}$. Les concentrations moyennes de ce métal se situent entre 0.351 $\mu\text{g/g}$ et 1.006 $\mu\text{g/g}$ et ne présentent pas de variation notable, comme le montre la Figure VI. 7. Par ailleurs, les teneurs observées au niveau de tous les sites sont très voisines et restent bien en dessous de la limite définie par l'AIEA (4.57 $\mu\text{g/g}$) (tableau VI.1). Ceci témoigne de l'absence d'une contamination au Cr chez les algues.

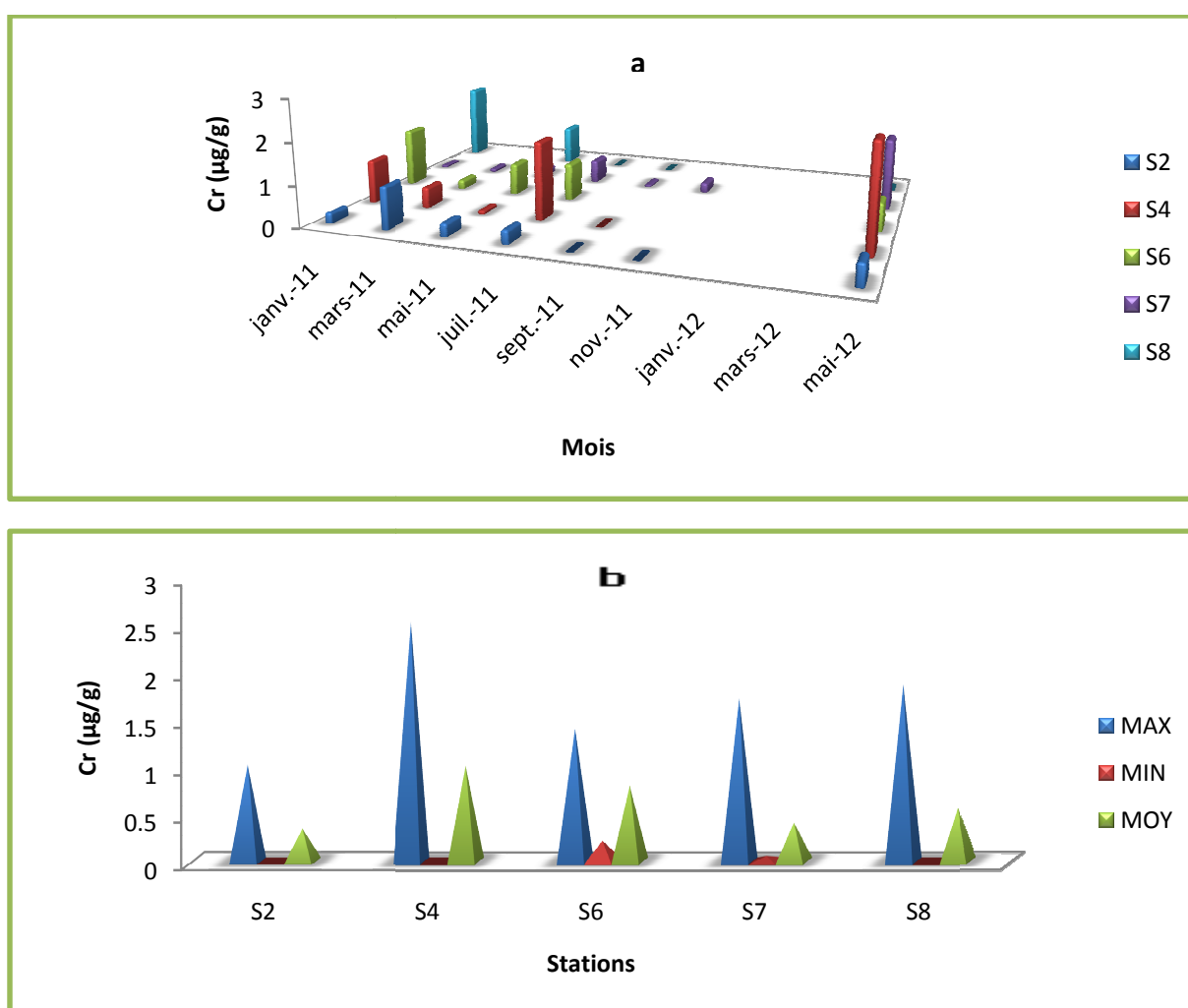


Figure VI. 7 : a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Cr dans l'algue verte *ulva rigida* au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément

III.1. 5. Teneurs en Nickel (Ni) :

Le nickel présente des valeurs élevées pendant toute l'année dans les algues vertes au niveau des sites d'étude. La concentration de Ni a atteint son pic au niveau du site S4 (6.559 $\mu\text{g/g}$) en janvier. La plus faible concentration a été obtenue en S8 (0.453 $\mu\text{g/g}$) durant le mois de mai. Les concentrations moyennes en nickel sont significatives dans tous les sites S2(2.583 $\mu\text{g/g}$), S4(3.220 $\mu\text{g/g}$), S6(2.429 $\mu\text{g/g}$), S7(2.066 $\mu\text{g/g}$) et S8(1.305 $\mu\text{g/g}$), mais à degrés différent d'un site à un autre. Nous notons la faible teneur moyenne en Cu chez l'algue récoltée dans la station témoin S8 (voir Figure VI.8)

Par conséquent, une contamination significative en Ni est observée chez l'algue verte dans la zone d'étude puisque toutes les teneurs moyennes relevées dépassent la valeur limite de 0.571 $\mu\text{g/g}$ préconisée par l'AIEA.

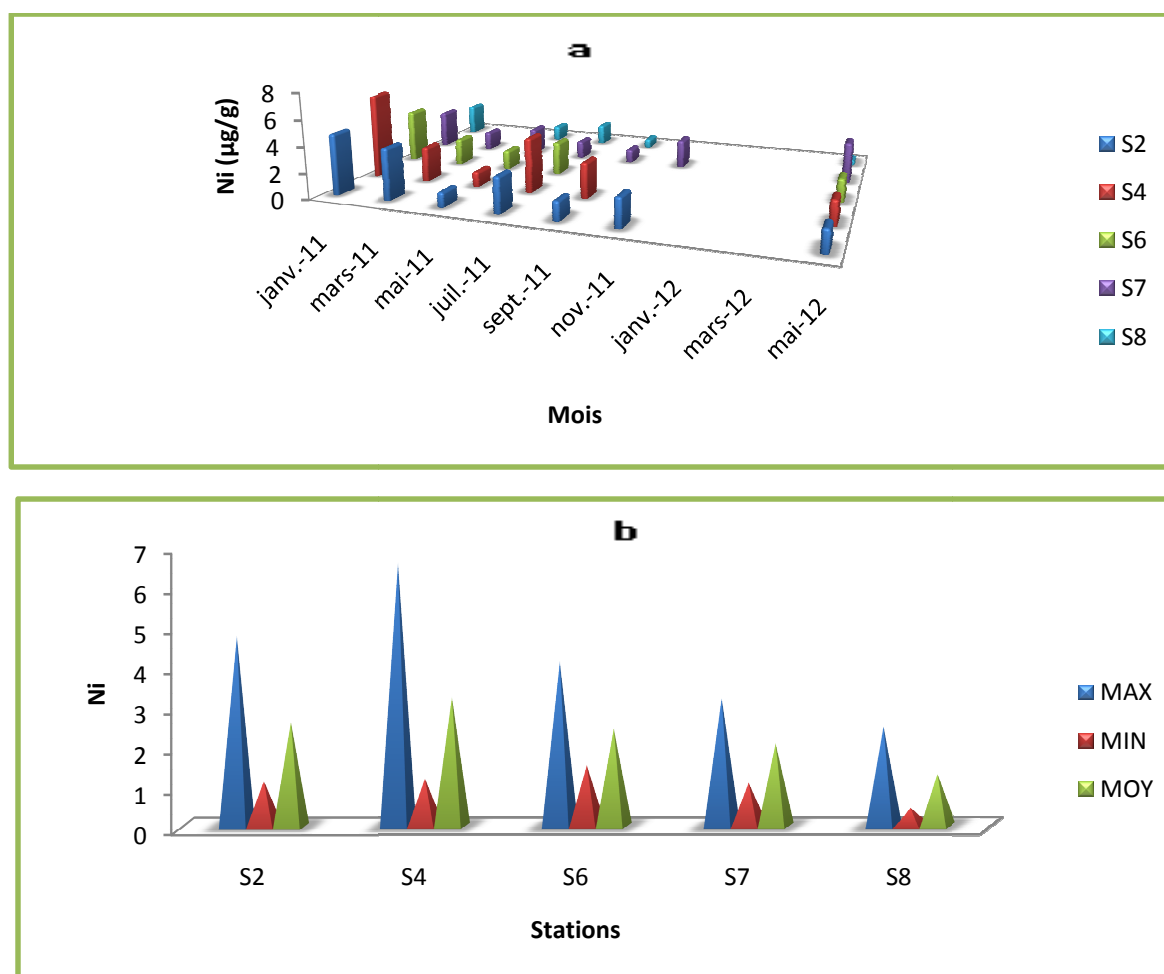


Figure VI. 8 : a. Variation spatio-temporelle des teneurs en Ni dans l'algue verte *ulva rigida* au niveau des sites de prélèvement. **b.** Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.

III.1.6. Teneurs en Cobalt (Co) :

La figure VI.9 montre que les concentrations en cobalt enregistrées chez l'algue verte collectée au niveau des sites étudiés ne sont pas significatives. En effet, les concentrations sont nettement inférieures à la norme (3.33 $\mu\text{g/g}$) et restent au-dessous des seuils de contamination. Les teneurs en Co sont comprises entre 0 $\mu\text{g/g}$ (au niveau de tous les sites) et 0.586 $\mu\text{g/g}$ (observée au niveau du S4 en janvier). De plus, le Co n'a pas été détecté dans l'algue verte pendant le mois de mai, septembre et novembre 2011. Nous n'avons pas observé d'accumulation significative de Co dans l'algue verte récoltée dans la zone d'étude ce qui signifie que ce métal ne constitue pas un risque de pollution du milieu marin étudié.

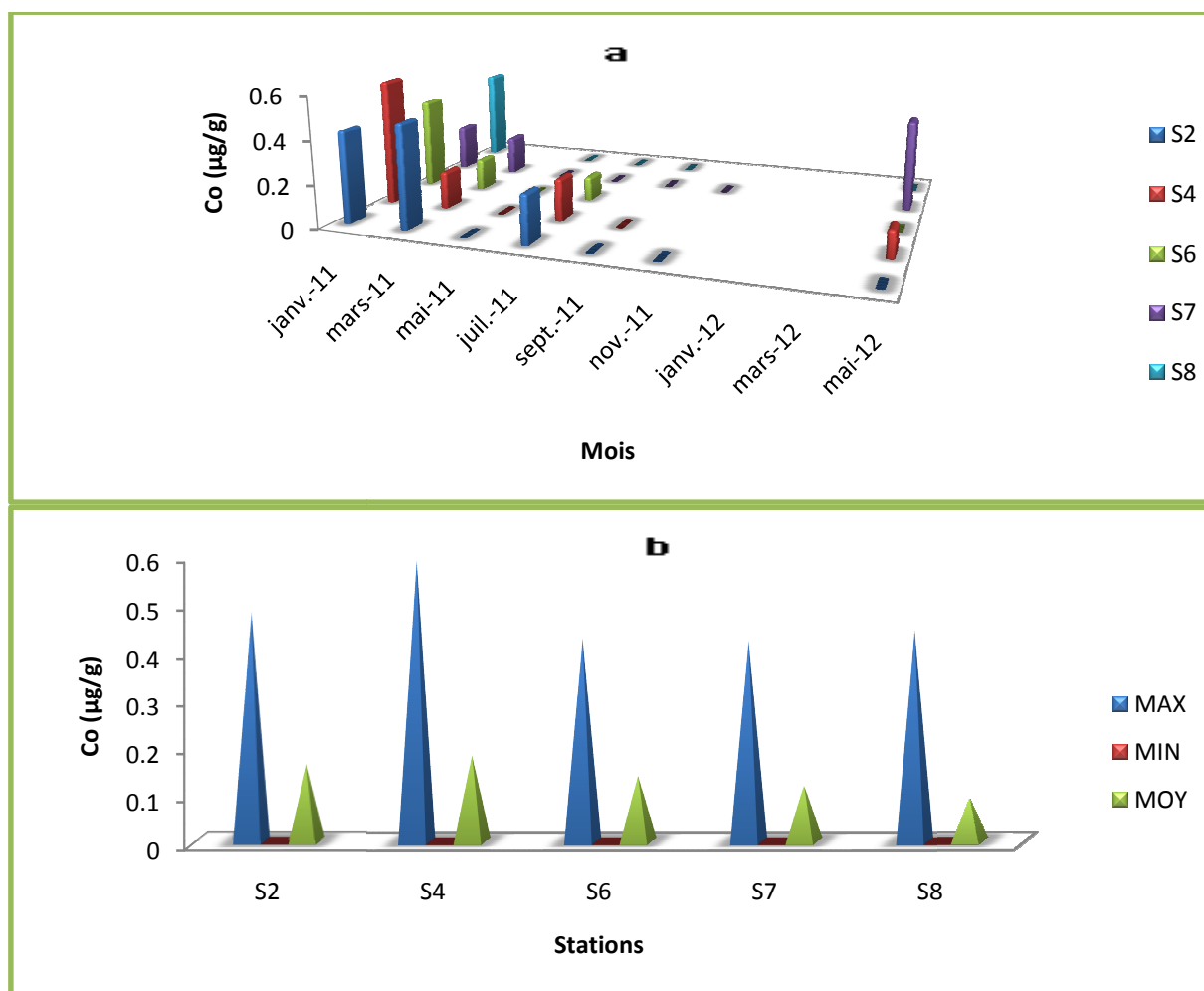


Figure VI. 9: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Co dans l'algue verte *ulva rigida* au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.

III.1.7. Teneurs en Manganèse (Mn) :

La variation spatiotemporelle du manganèse illustrée dans la figure IV.10, montre que les concentrations en Mn enregistrées au niveau des sites étudiés sont comprises entre 4.659 $\mu\text{g/g}$ et 61.279 $\mu\text{g/g}$. Le minima a été enregistré à la station S8 pendant le mois de septembre 2011 et le maxima marqué à la station S4 durant le mois de janvier 2011. D'autre part, les concentrations en Mn détectées dans les échantillons d'algues et durant toutes les campagnes, restent toujours inférieures à la valeur admissible par les normes (67.5 $\mu\text{g/g}$) (voir Figure VI. 10). L'évolution spatiale des teneurs en Mn montre que l'origine de Mn chez les algues vertes est due à une activité anthropique mais qui reste en dessous d'un risque de pollution.

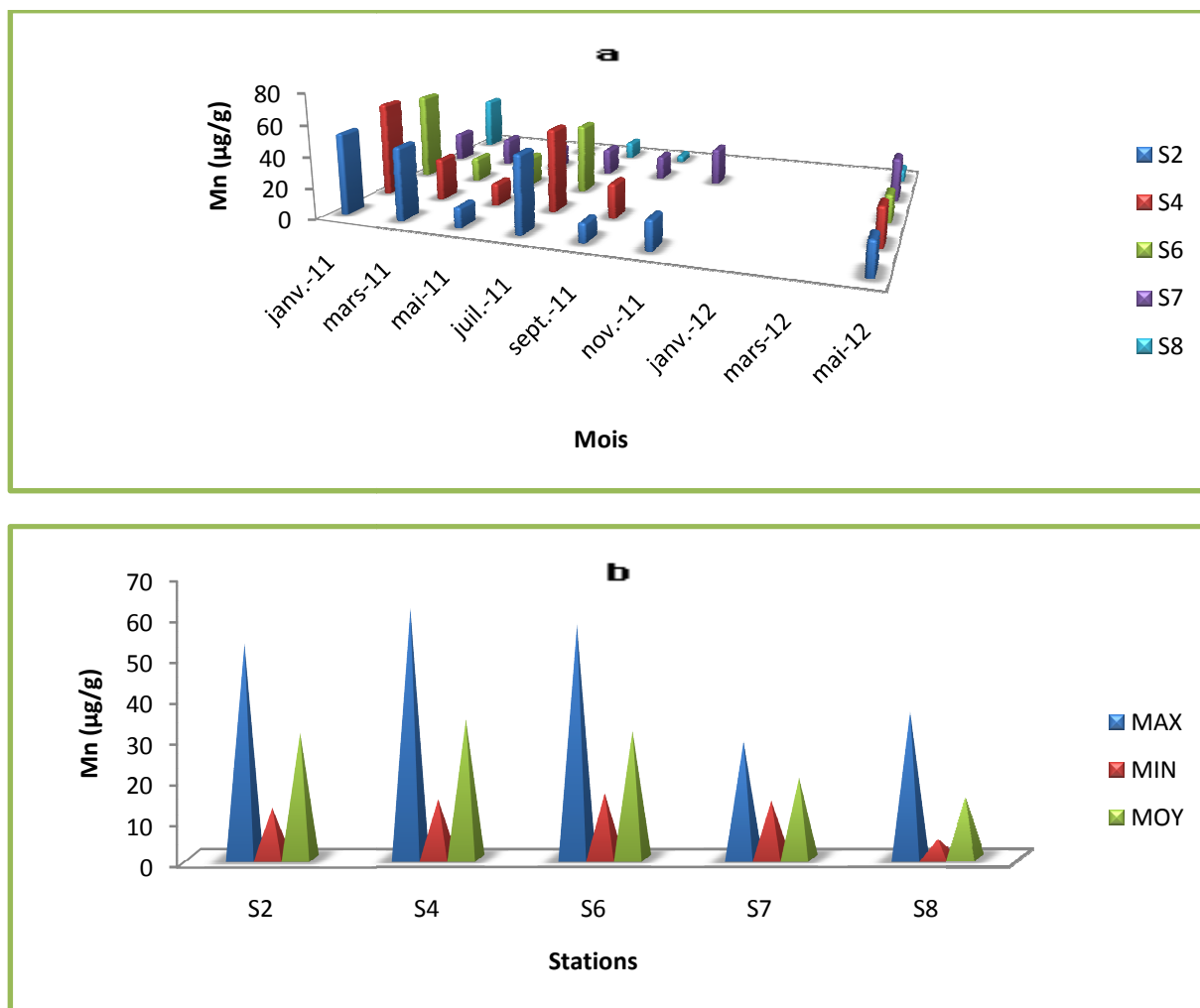


Figure VI. 10: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Mn dans l'algue verte *ulva rigida* au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.

III.1.8. Teneurs en Vanadium (V) :

Le vanadium montre des teneurs variables d'une station à une autre, pendant toute la période d'échantillonnage. Les plus faibles valeurs sont obtenues chez les algues prélevées au niveau des stations S4 et S8 (0 µg/g). Les plus fortes valeurs obtenues sont de 30.351 µg/g, 27.587 µg/g et 37.469 µg/g ont été enregistrées au niveau de S2, S7 et S8 au mois de septembre 2011. En effet, les valeurs moyennes varient entre 2.097 µg/g et 16.733 µg/g révélées au niveau des sites S4 et S2 respectivement (voir Figure VI. 11).

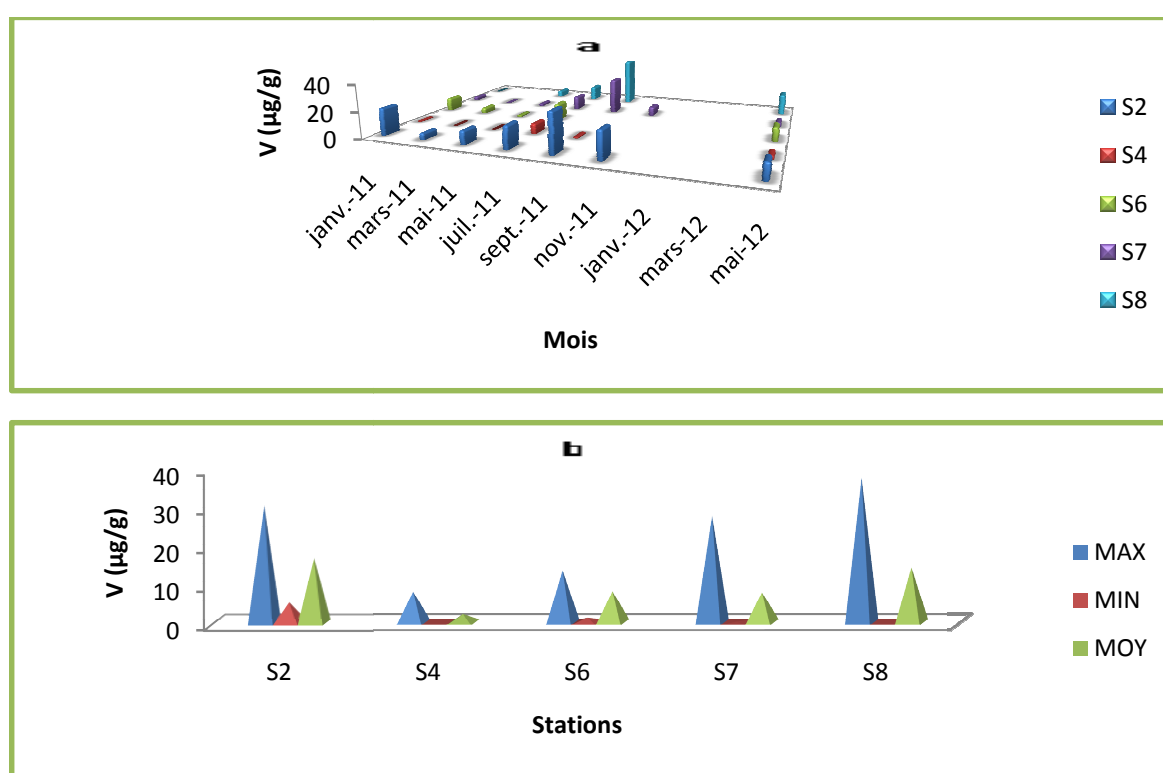


Figure VI. 11 : a. Variation spatiotemporelle des teneurs en V dans l'algue verte *ulva rigida* au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.

III.1.9. Teneurs en molybdène (Mo) :

La variation des concentrations du molybdène durant la période d'étude est légèrement importante. L'accumulation maximale a été notée en mai 2012 (0.567 µg/g) au niveau du site S4. Tandis que la variation spatiale des teneurs moyennes oscille entre 0.0102 µg/g en PS enregistrées au niveau du site S8 et 0.212 µg/g en PS

enregistrée en S4. Les concentrations en Mo demeurent nulles lors des campagnes de septembre et novembre 2011 (voir Figure VI. 12).

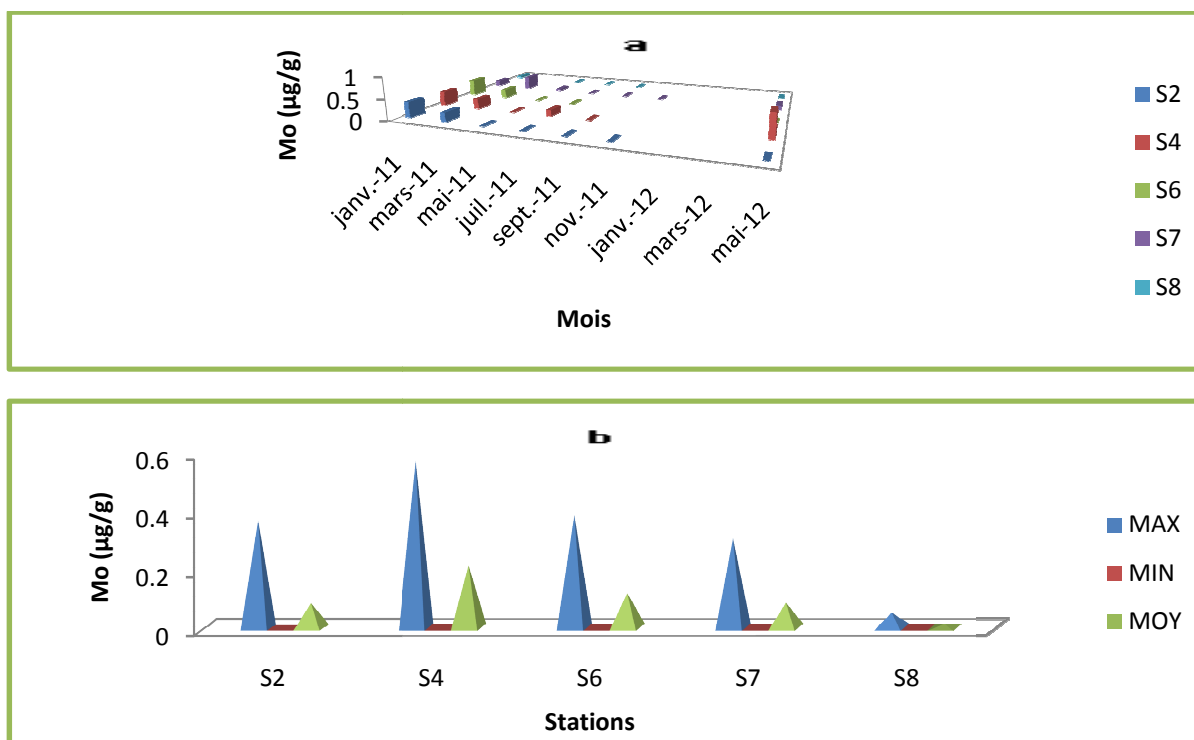


Figure VI. 12 : a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Mo dans l'algue verte *ulva rigida* au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.

Classe des éléments B :

III.1.10. Teneurs en plomb (Pb) :

Les concentrations du plomb montrent une variation spatio-temporelle significative (voir figure VI.13.a). Elles oscillent durant la période d'étude entre un minimum de 0 µg/g enregistré dans le site témoin S8 au mois de mai 2012 et un maximum de 251.342 µg/g noté dans le site S4 en janvier 2011. Cette dernière concentration maximale enregistrée au niveau de la plage de Sidi Boucif, s'avère être très significative comparée à la norme chez les algues (0.574 µg/g) (voir figure VI.13.b). Quant aux valeurs moyennes des teneurs en Pb relevées dans les ulves dépassent largement le seuil de la teneur en Pb admissible chez les algues. Nous notons que pour le site témoin (plage Malous) la teneur moyenne en Pb (0.353 µg/g) n'est pas significative. Ces observations témoignent d'une pollution au Pb du milieu

de collecte des algues (S2, S4, S6, S7), en particulier le site S4 (plage de Sidi Boucif).

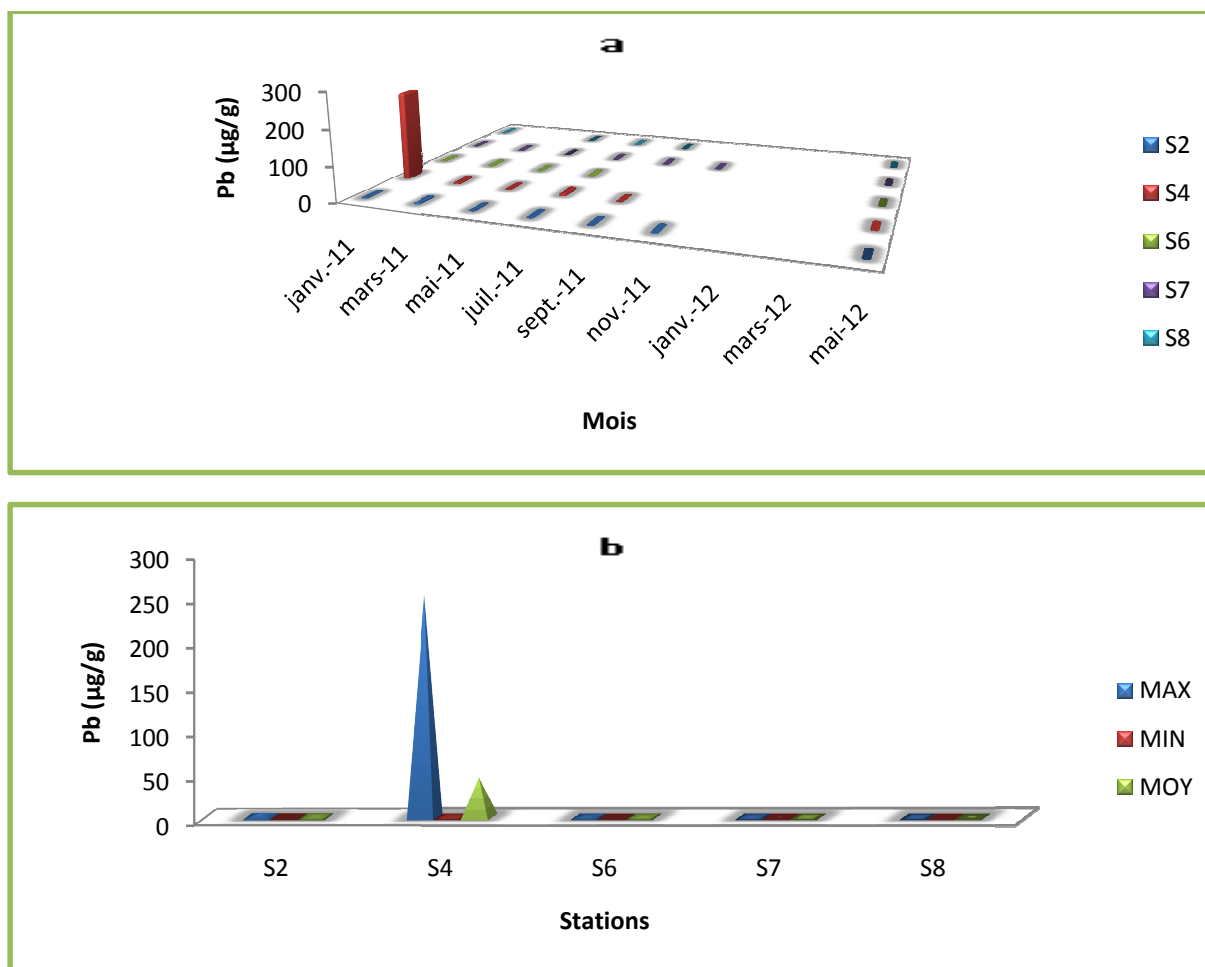


Figure VI. 13 : a. Variation spatiotemporelle des teneurs en **Pb** dans l'algue verte *ulva rigida* au niveau des sites de prélèvement. **b.** Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.

III.1.11. Teneurs en Cadmium (Cd) :

Les résultats montrent que durant les campagnes de prélèvements des mois de janvier et mars, la teneur en Cd dans les algues vertes dépassent la limite admissible pour cet élément ($0.0175 \mu\text{g/g}$) au niveau de tous les sites d'étude. En revanche, pour les autres campagnes, les échantillons étaient exempts de Cd (Figure VI. 14).

Les importantes oscillations des teneurs en Cd entre les campagnes de prélèvement au niveau des sites S2, S4, S6 et S7, font que les teneurs moyennes restent supérieures à la limite admissible. La teneur moyenne en Cd au niveau du site témoin reste non significative.

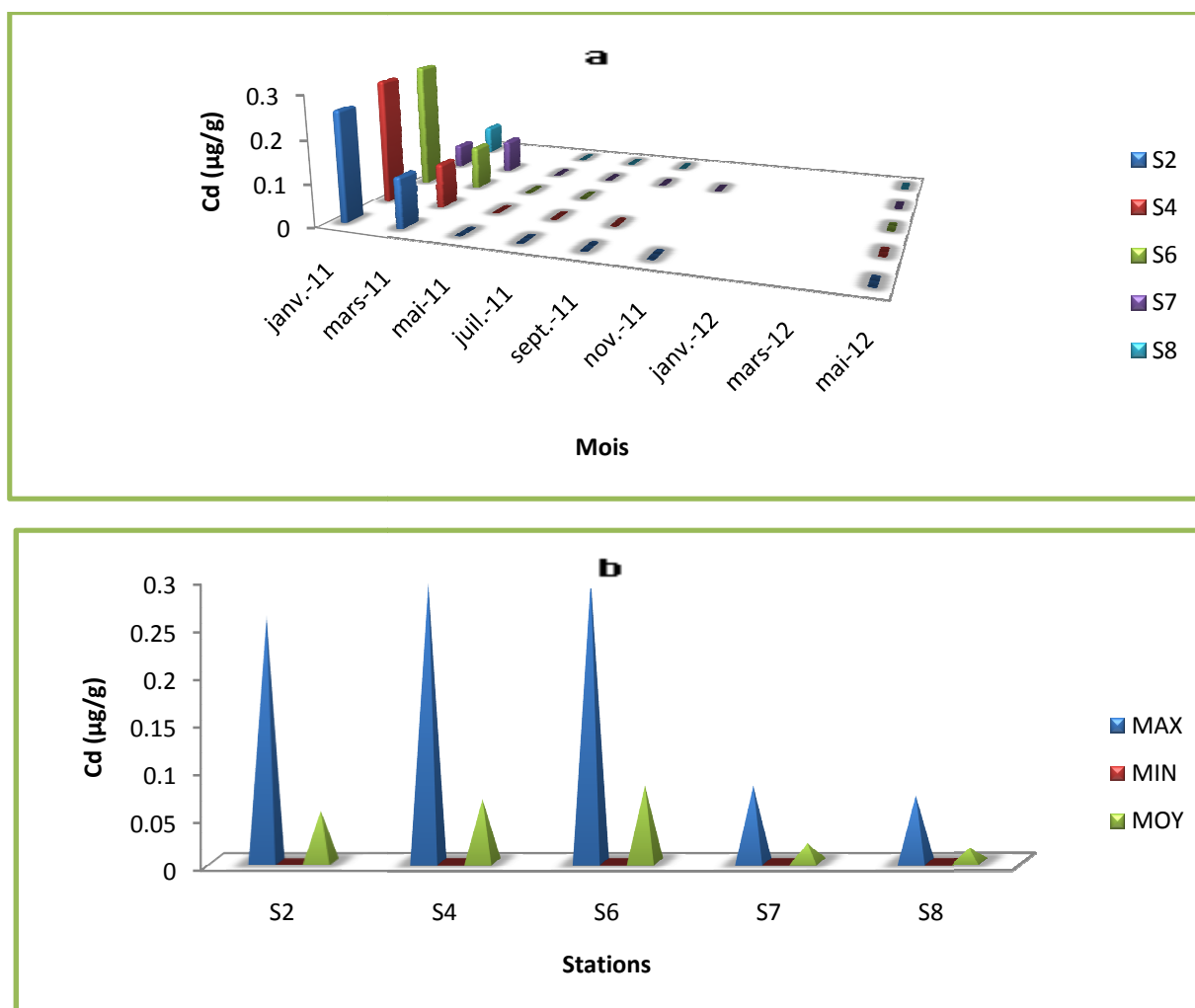


Figure VI. 14: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Cd dans l'algue verte *ulva rigida* au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.

III.1.12. Teneurs en Arsenic (As):

Les teneurs observés en Arsenic dans les ulves, révèlent des valeurs assez importantes pendant l'hiver par rapport aux autres saisons, dont la concentration la plus élevée a été mentionnée au niveau du site S6 durant le mois de janvier 2011 et qui est de l'ordre de $22.595 \mu\text{g/g}$. Cependant, concernant la plus faible teneur elle est de $1,636 \mu\text{g/g}$ marquée au site S8 en septembre 2011. Or, les valeurs moyennes oscillent entre 2.464 et $8.296 \mu\text{g/g}$ (voir Figure VI. 15).

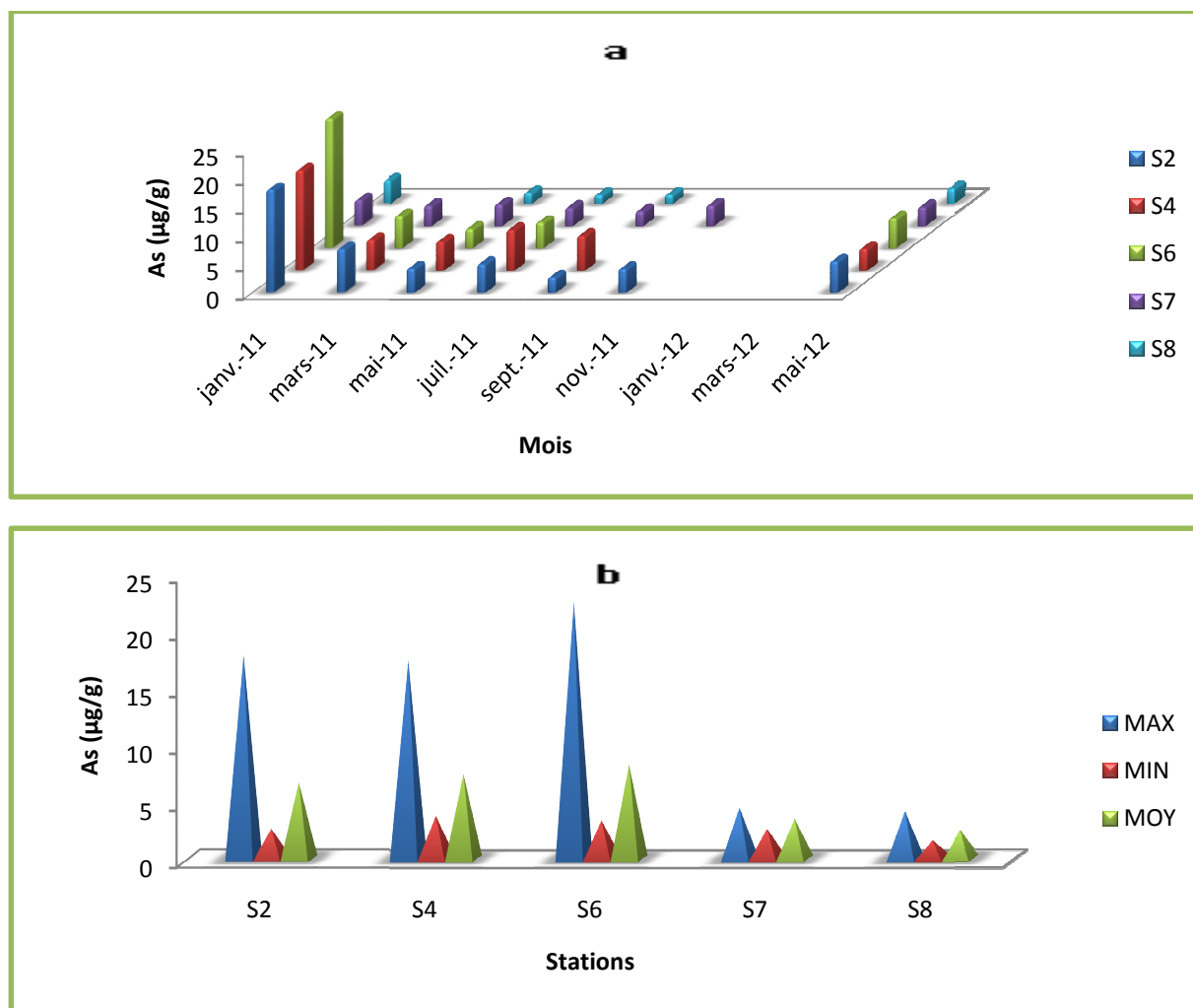


Figure VI. 15: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en As dans l'algue verte *ulva rigida* au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.

Classe des éléments C :

III.1.13. Teneurs en Aluminium (Al) :

Les concentrations en aluminium au niveau des algues vertes durant la période d'échantillonnage sont importantes. Elles oscillent entre 1555.585 $\mu\text{g/g}$ observée au site S7 au mois de mai 2012 et 37.303 $\mu\text{g/g}$ en septembre 2011 au niveau du site S8. Or, la répartition spatiale montre que les teneurs moyennes varient entre une teneur maximale de 708.239 $\mu\text{g/g}$ au niveau du S6 et une valeur minimale de l'ordre de 432.142 $\mu\text{g/g}$ (au site S8) et (voir Figure VI. 16).

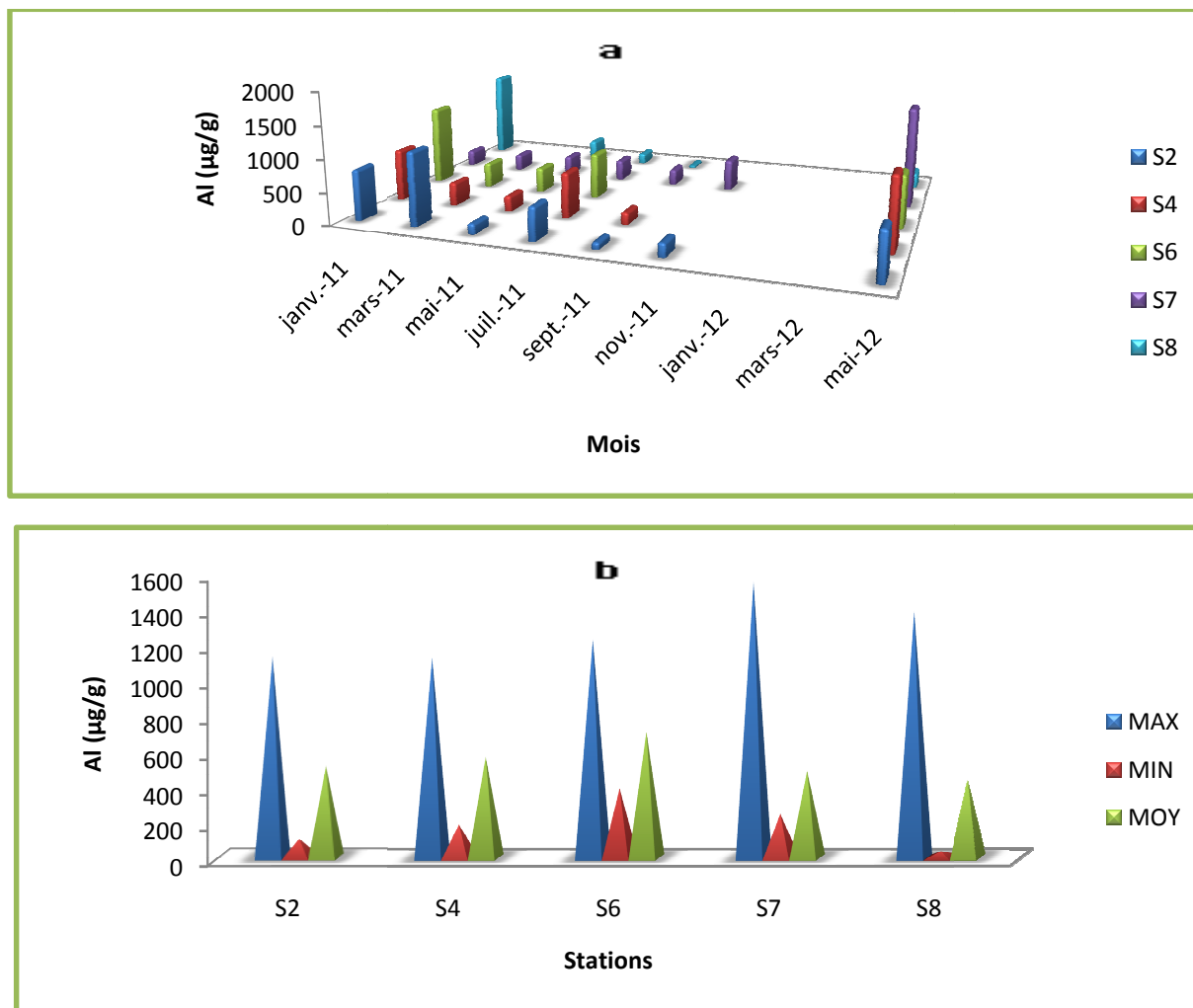


Figure VI. 16: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Al dans l'algue verte *ulva rigida* au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.

III.1.14. Teneurs en Bore (B):

Issue des résultats d'analyses, les concentrations observées pour le bore sont significatives. La variation spatiotemporelle, illustrée dans la figure VI.17, montre une augmentation de concentration en janvier 2011 et une diminution remarquable des teneurs au cours de la période d'échantillonnage (mars 2011-mai 2012), le maxima et le minima ont été enregistrés sur le même site (S4), passant de 205.810 $\mu\text{g/g}$ au mois de janvier 2011 à 28.256 $\mu\text{g/g}$ au mois de mai 2011. Il apparait aussi que les concentrations moyennes de B dans les algues, récoltées dans les différents sites, sont voisines.

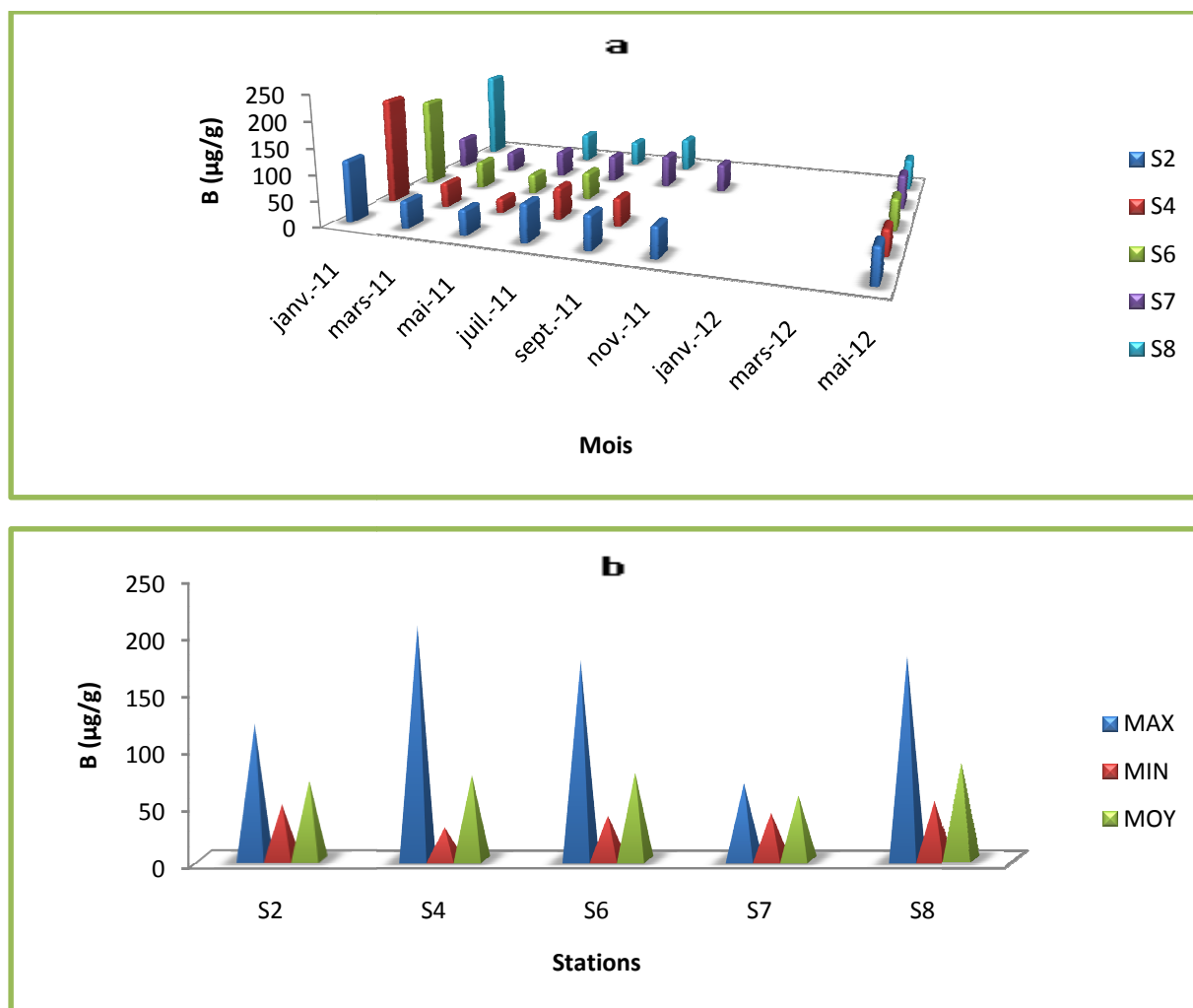


Figure VI. 17: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en **B** dans l'algue verte *ulva rigida* au niveau des sites de prélèvement. **b.** Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.

III.1.15. Teneurs en Baryum (Ba) :

Les teneurs en Baryum oscillent entre un maximum de 32.046 µg/g qui a été enregistré en janvier 2011 en S4 et un minimum de 1.741 µg/g marqué au mois de septembre 2011 au niveau du même site. La valeur moyenne la plus importante (11.044 µg/g) est notée au niveau du site S4 et la plus faible (5.263 µg/g) à été observée en S7 (voir Figure VI. 18).

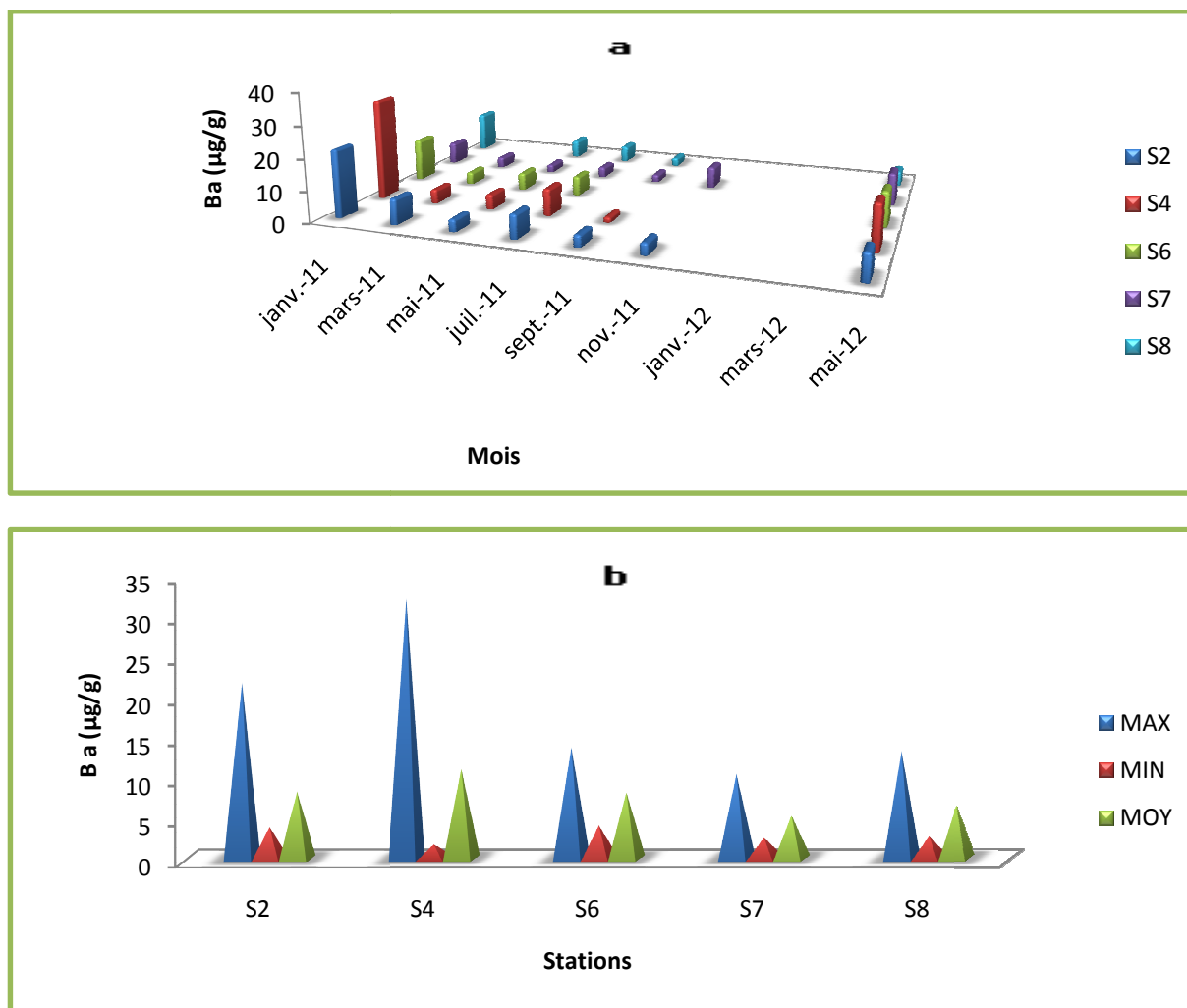


Figure VI. 18: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Ba dans l'algue verte *ulva rigida* au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.

III.1.16. Teneurs en Béryllium (Be):

La présence de Be a été détectée dans les échantillons d'algues récoltées au niveau de S2 et S7, uniquement, et cela pendant les campagnes d'échantillonnage du mois de janvier (S7 et S2) et le mois de mars (S7), alors qu'aucune trace de Be n'a été trouvée au cours des autres campagnes. L'évolution temporelle (voir figure VI.19) au niveau de ces deux sites montre une variation similaire. Nos résultats sont en accord avec ceux de travaux antérieurs où le béryllium n'est pas bioconcentré de manière significative par des espèces aquatiques dans l'eau (Callahan et al., 1979; 1980; US EPA, 1980).

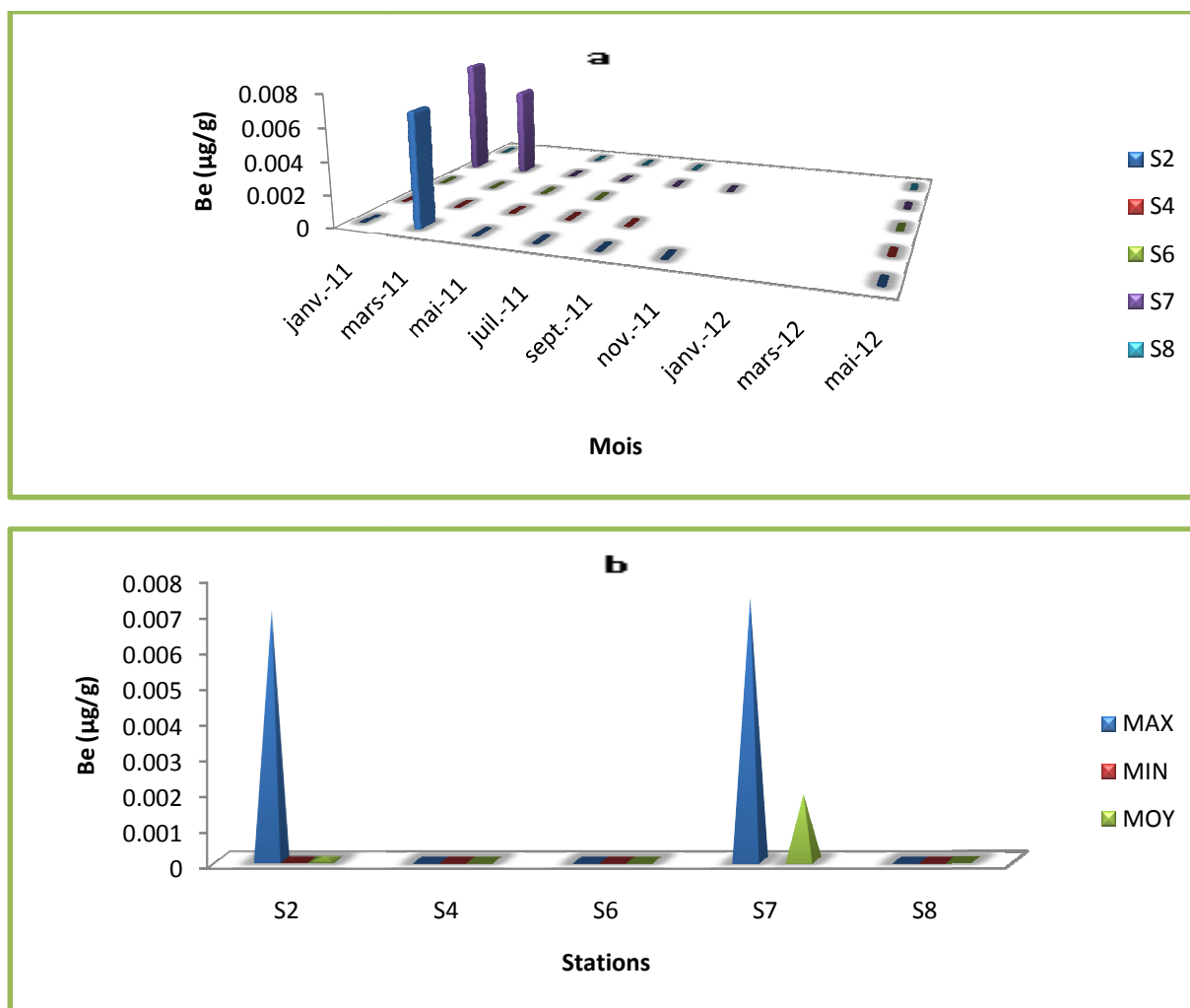


Figure VI. 19: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en **Be** dans l'algue verte *ulva rigida* au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.

III.1.17. Teneurs en Lithium (Li):

Les concentrations en lithium sont comparables, les teneurs les plus élevées sont enregistrées au niveau du S6 avec un maxima de 1,80 $\mu\text{g/g}$ en janvier 2011 suivie par d'autres pics de 1.647 $\mu\text{g/g}$ (S8) et 1.463 $\mu\text{g/g}$ (S2). La concentration la plus faible est enregistrée au niveau du site S4 avec une teneur qui ne dépasse pas 0.297 $\mu\text{g/g}$ (voir Figure VI. 20). Par ailleurs, Il n'y a pas de différences significatives entre les concentrations moyennes en Li, mesurées des sites d'étude. Elles sont variables entre 0.618 et 1.011 $\mu\text{g/g}$.

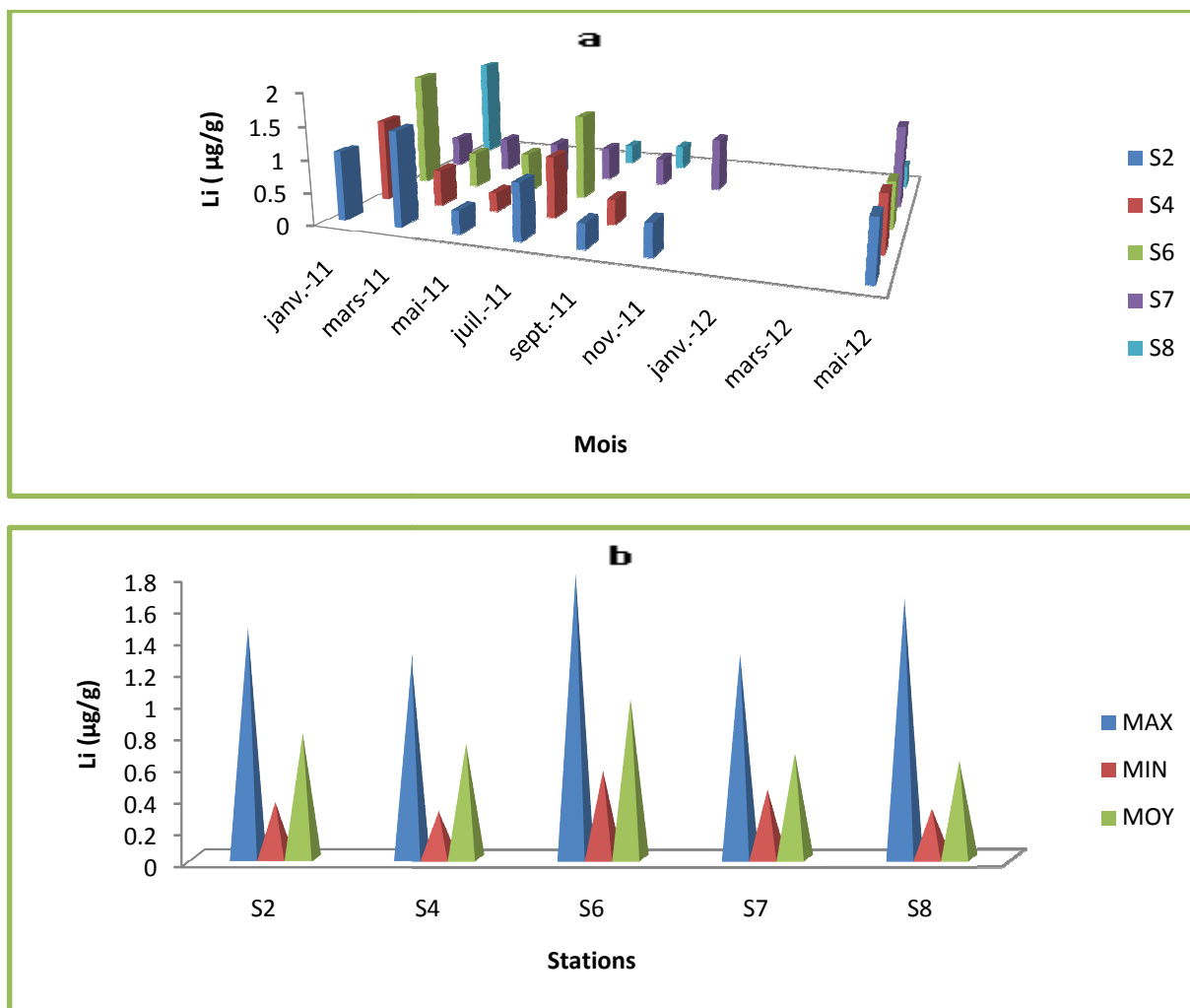


Figure VI. 20: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en **Li** dans l'algue verte *ulva rigida* au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.

III.1.18. Teneurs en Strontium (Sr):

La gamme des valeurs des concentrations en Strontium se situe entre 65.434 et 336.769 $\mu\text{g/g}$ de PS. Le maximum a été enregistré au site S2 pendant le mois de janvier 2011 et le minimum est relevé au niveau de S4 durant le mois de septembre 2011. Les valeurs moyennes varient entre 102.886 $\mu\text{g/g}$ de PS (en S8) et 161.935 $\mu\text{g/g}$ de PS (en S2) (voir Figure VI. 21).

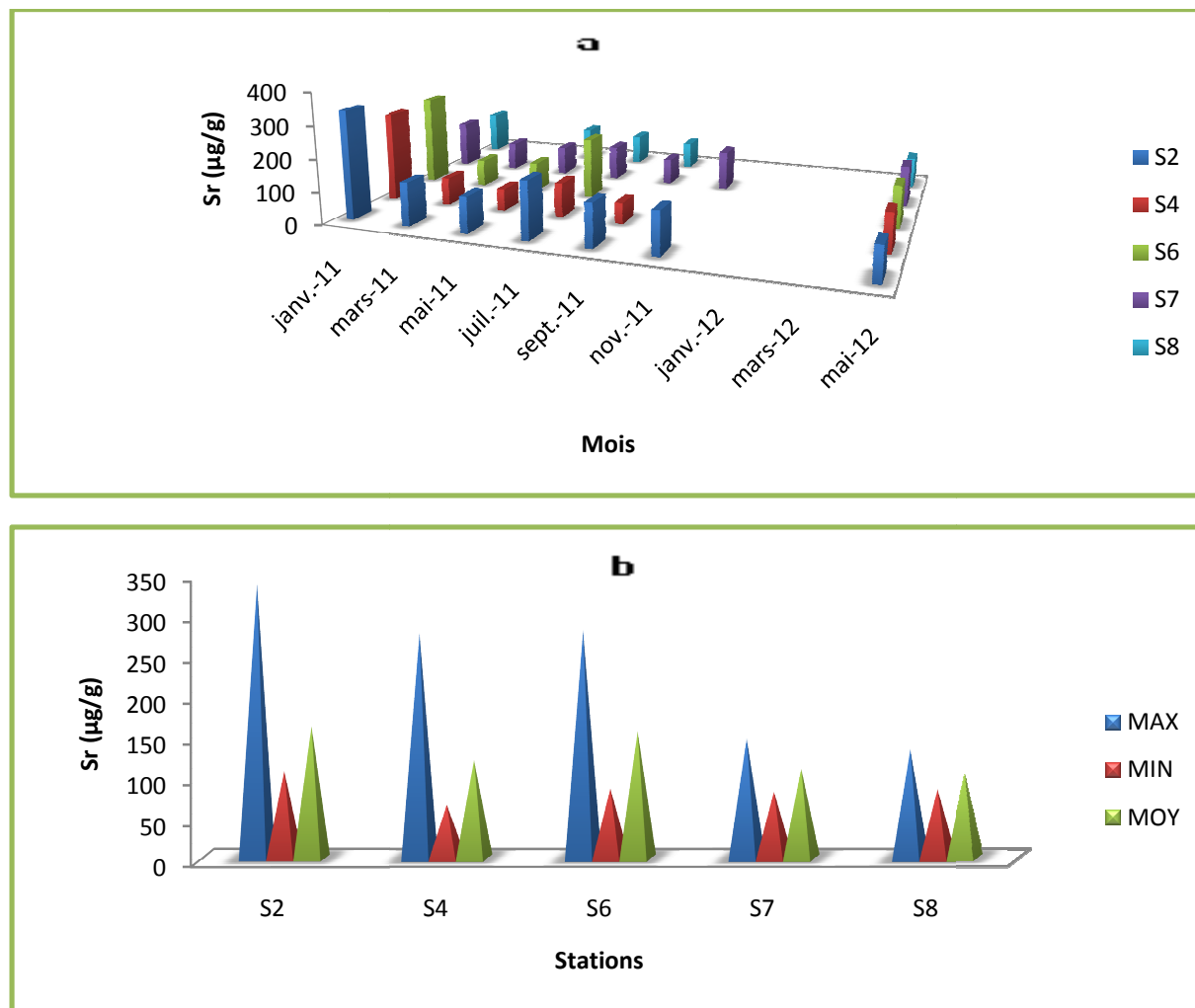


Figure VI. 21: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Sr dans l'algue verte *ulva rigida* au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément

III.1.19. Teneurs en Thallium (Tl):

Sur le plan temporel, les teneurs retenues en Thallium sont les plus souvent très faibles à nulles, Le maximum est de 0.238 $\mu\text{g/g}$ en PS a été enregistré au site S2 pendant le mois de janvier 2011, et le minimum relevé au niveau des sites d'étude est nulle. Les valeurs moyennes des différents sites sont comprises entre 0.0058 $\mu\text{g/g}$ en S6 et 0.055 $\mu\text{g/g}$ en PS au niveau du S7 (voir Figure VI. 22).

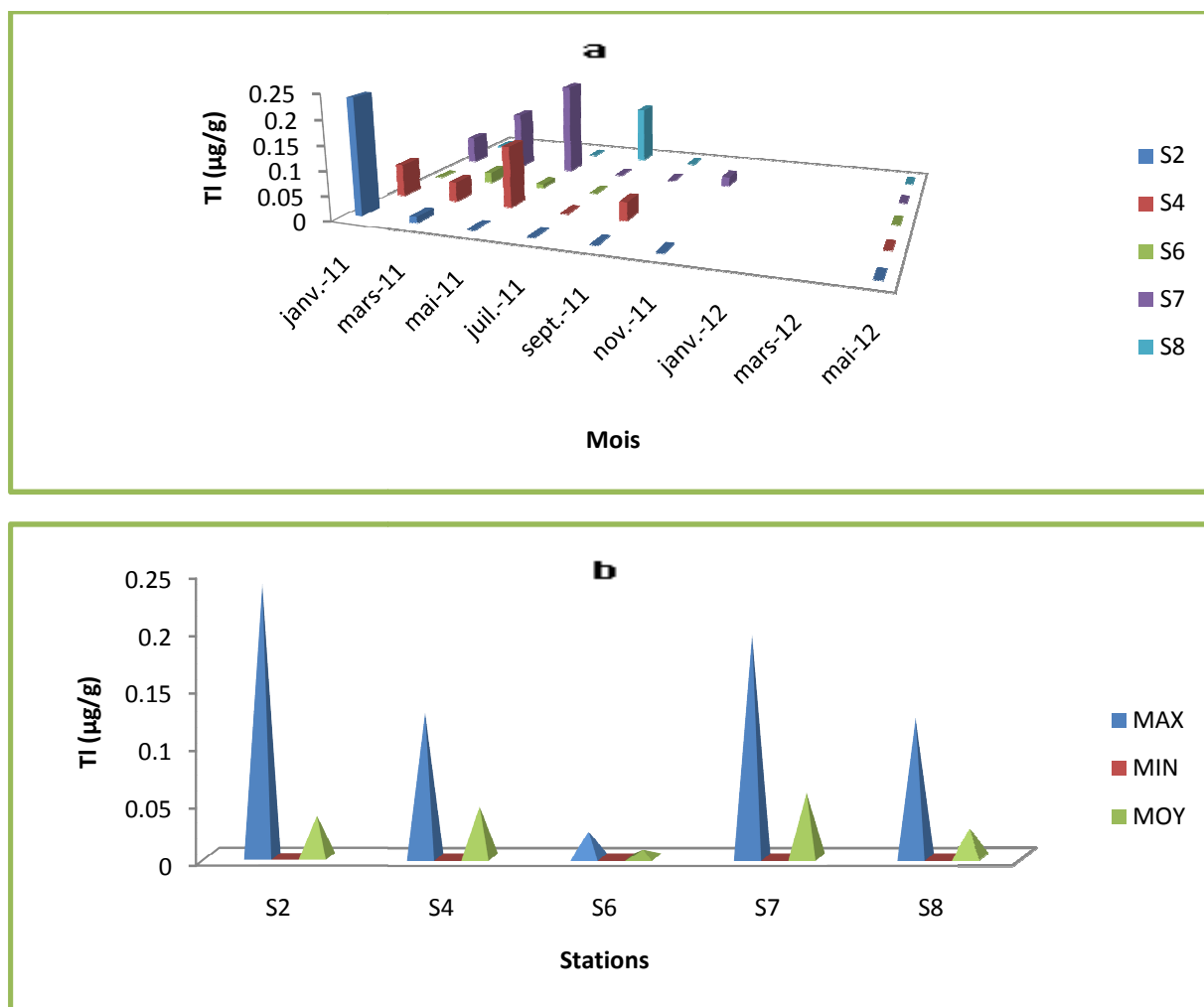


Figure VI. 22: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en **Tl** dans l'algue verte *ulva rigida* au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.

III.1.20. Teneurs en Scandium (Sc):

La variation spatiotemporelle du scandium, représentée dans la figure VI.23, montre une augmentation des concentrations uniquement pour quatre campagnes d'échantillonnage, où la valeur maximale est de $0.634 \mu\text{g/g}$ marquée en janvier 2011 en S2, alors que les valeurs minimales qui sont enregistrées au niveau des sites d'étude étaient nulles ($0\mu\text{g/g}$ en PS). Quant aux concentrations moyennes en Sc, elles sont similaires pour tous les sites.

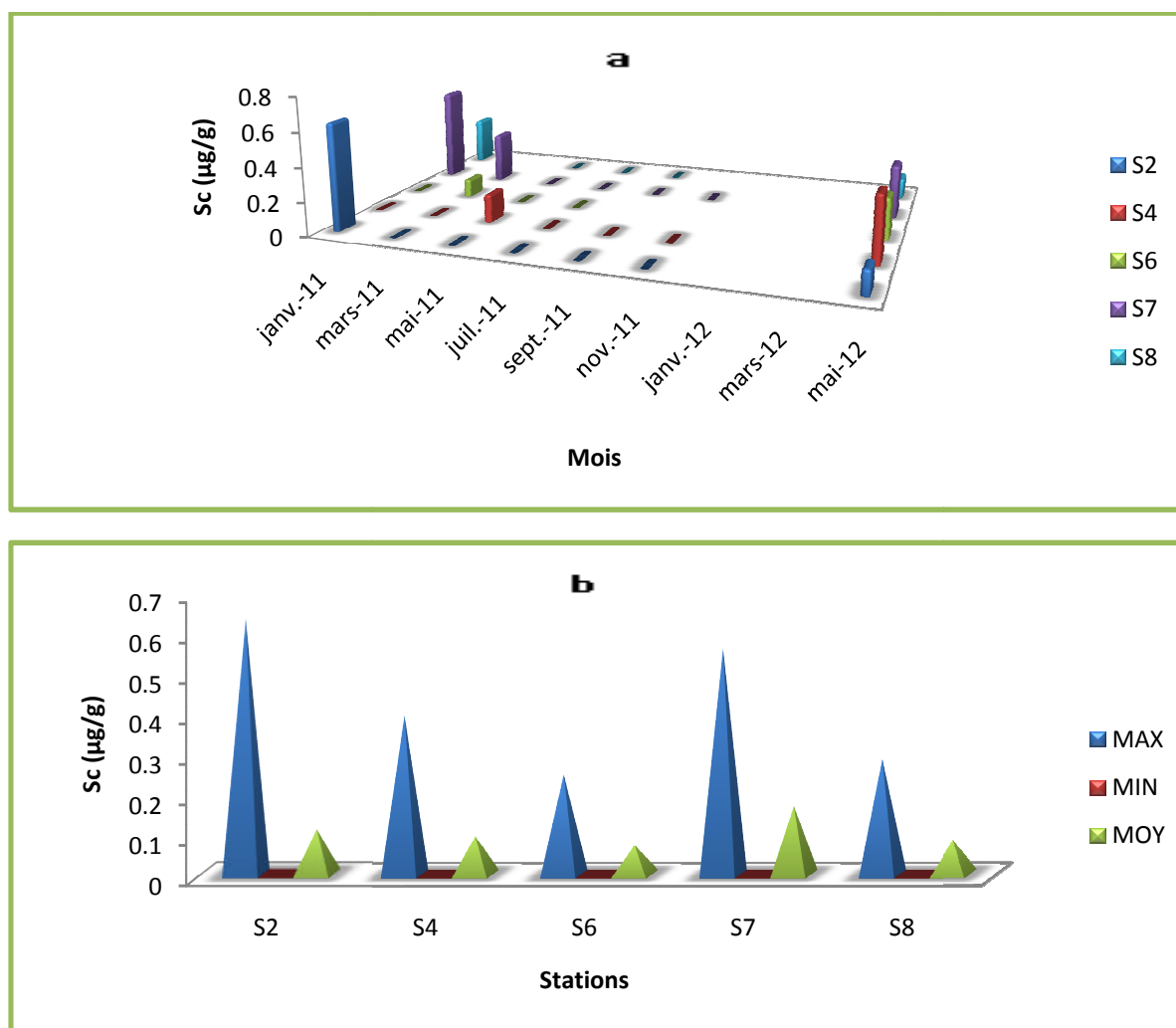


Figure VI. 23: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Sc dans l'algue verte *ulva rigida* au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.

III.1. 21. Teneurs en Titane (Ti) :

Les concentrations en titane dans les algues vertes ont montré en général des variations fluctuantes au cours des campagnes de prélèvement. Globalement, les concentrations sont assez élevées, elles varient entre 0.994 $\mu\text{g/g}$ au niveau du S8 au mois de septembre 2011 à 69.600 $\mu\text{g/g}$ en S4 durant mai 2012. Ainsi, les concentrations moyennes en Ti sont constamment importantes et varient de 12.124 $\mu\text{g/g}$ au niveau du S7 à 29.435 $\mu\text{g/g}$ en S4 (voir Figure VI. 24)

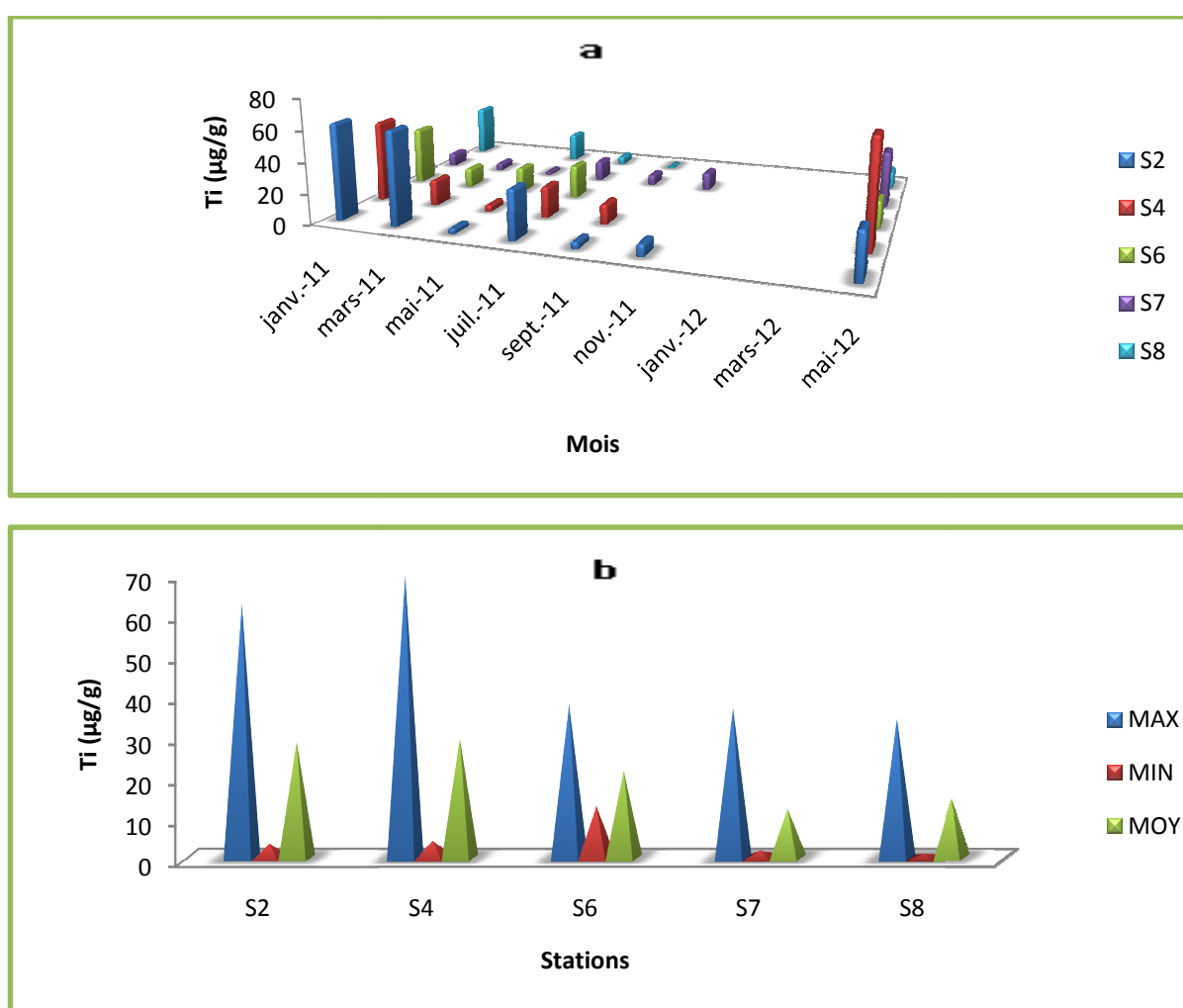


Figure VI. 24: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en **Ti** dans l'algue verte *ulva rigida* au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.

IV. Discussion de l'accumulation métallique dans l'algue verte *Ulva rigida* :

À la lumière des résultats de la présente étude, nous avons pu constater que les concentrations obtenues pour le **fer** sont significatives, et avais subit des fluctuations importantes au niveau de l'ensemble des sites et durant toute la période d'étude. Il apparait alors, que ce métal est le plus accumulé dans les algues, la plus importante concentration a été enregistrée au niveau du site S4 (plage de Sidi Boucif), et la plus faible a été marquée à la station S8(plage de Malous) éloignée de toute source de pollution. Les résultats d'analyse du Fe dans les sites d'étude indiquent que les teneurs maximales sont systématiquement au dessus de la norme préconisée par l'AIEA (International Atomic Energy Agency, 2005) pour le fer dans les algues, (soit 497 µg/g en PS). Egalement pour les valeurs moyennes, à l'exception celles des sites S7 (plage de Rechgoun) et S8 (plage de malous), sont tous supérieure à la norme. En effet, la présence d'une forte concentration de Fe dans les plantes marines peut être attribuée au fait qu'il est un oligo-élément important pour les diverses fonctions métaboliques des plantes. En revanche, ces fortes teneurs permettent de mettre en relief en premier lieu, l'importance de la nature de la zone d'étude. En effet, les concentrations élevées sont dues à la nature du fond géochimique de la région (**Benest et Elmi, 1978**). De ce fait, la contribution des facteurs naturels dans l'enrichissement en fer n'est pas un facteur à négliger. Cependant, l'origine naturelle de cet élément étant plus probable et la contamination d'origine anthropique ne peut être exclue pour les sites recevant les effluents urbains. Les métaux tel que Cu, Fe et Zn sont des micronutriments essentiels, mais deviennent toxiques à des concentrations élevées pour la quantité nécessaire pour une croissance normale (**Nies, 1999**).

La présence de concentrations élevées de Fe et Cu dans les plantes marines pourrait être attribuée au fait que ces éléments sont des micronutriments importants pour divers métaboliques des plantes (**Al-Shwafi et al., 2008**).

En ce qui concerne le **Zinc**, les valeurs des concentrations sont considérables pour certains sites et certaines campagnes de prélèvements. Des fortes augmentations de

ces valeurs sont marquées au mois de janvier 2011 pour lequel la teneur en zinc atteint 312,547 µg/g en S2 (plage El Hillel), 283,58 µg/g en S4 et 178, 712 µg/g en S6(plage de puits) et celle qui a été enregistrée au niveau du S8 en juillet 2011(134,05 µg/g). Cette augmentation en Zn (pour les stations S2, S4 et S6) pourrait résulter probablement de l'arrivée des contaminants d'origine urbaine. Cependant, à l'exception de ces teneurs, les concentrations en Zn notées au niveau de tous les sites restent néanmoins en dessous de la norme pour l'accumulation du Zinc par les algues établie par l'AIEA-392,2005 (qui est de 128 µg/g de PS).

Quant au **cuivre(Cu)**, les teneurs relevées dans les échantillons d'algue sont assez significatives. Elles sont marquées par un maximum de 26.268 µg/g au cours du mois de janvier 2011 pour le site S4 et un minimum de 2,346 µg/g pour le site S8 pendant le mois de mai 2012. Ce métal montre aussi des teneurs élevées à S2 en janvier et novembre 2011. Nous notons également d'autres pics importants au niveau du site S6 en janvier 2011(Figure VI.6). La valeur moyenne la plus importante a été observée au site S4 avec une concentration de 11.677 µg/g, ainsi qu'à la station S2 qui présente une valeur de 9,180 µg/g. Les fortes teneurs en Cu qui ont été détectées dans les échantillons des sites S2, S4 et S6 sont peut être en relation avec le déversement des effluents urbains qui suggérant une origine anthropique. Excepté la teneur notée au niveau du S4 (26.268 µg/g), il apparaît clairement que les valeurs de Cu relevées dans les échantillons d'algue restent toujours très en dessous de la norme préconisée par l'AIEA (soit 23,2 µg/g en PS).

Les métaux tels que Zn, Mn, Cu, Mg et Fe sont d'une importance physiologique car ils sont présents dans les enzymes actives, les protéines et les vitamines (**Wahbeh et al., 1985**). Cependant, l'augmentation de l'accumulation des métaux essentiels est également signalée pendant les périodes de croissance rapide (**riz et Lapointe, 1981**).

D'autre part, les teneurs disponibles en **Chrome** dans les ulves pour l'ensemble des sites sont faibles. Les résultats montrent que les concentrations en Cr sont relativement plus élevées au niveau du site S4. La valeur maximale de 2.525 µg/g (S4) est rencontrée au mois de mai 2012 (Figure VI.7). Les teneurs en chrome

restent en dessous du niveau de la valeur guide AIEA-407 (AIEA, 2003) (voir Tableau VI.1), ce qui signifie que ces algues présentent des concentrations en Cr non problématiques et il serait considéré comme un élément non contaminant des sites étudiés.

Toutefois, la gamme des valeurs de **nickel** se situe entre 0.453 et 6,559 $\mu\text{g/g}$. La teneur la plus faible se rapporte au site S8 et la plus élevée a été attribuée à celui du S4 (tableau VI.1). En effet, les concentrations maximales sont presque toutes enregistrées au mois de janvier pour l'ensemble des sites, excepté celui du S7. En revanche, les fortes concentrations du nickel au niveau de la station S4 est probablement le résultat d'une contamination issue, d'une part, des rejets domestiques des agglomérations environnantes, et d'autre part, à l'importante activité du port (les hydrocarbures des navires flottants autour du port), donc le site S4 pourrait être l'origine de cette contamination. Mise à part la concentration minimale notée en S8, les algues des sites étudiés présentent des taux de contamination par le nickel dépassant nettement la valeur de 0.571 $\mu\text{g/g}$ (AIEA-392, 2005). Donc, les concentrations du Ni en générale, sont souvent supérieures à la norme.

Pour le **cobalt**, il est présent en faible quantité dans l'ulva pour tous les sites d'échantillonnage. Les concentrations fluctuent entre 0 et 0.586 $\mu\text{g/g}$ et la teneur la plus élevée (0.586 $\mu\text{g/g}$) a été mesurée au mois de janvier au niveau du site S4, tandis que les valeurs minimales (0 $\mu\text{g/g}$), sont enregistrées dans tous les sites. Toutefois, en comparaison avec la norme internationale recommandée par l'AIEA pour les algues, les teneurs relevées pour ce métal dans les ulves apparaissent faibles, et restent en deçà de la valeur seuil de (3.33 $\mu\text{g/g}$). D'une façon générale, les teneurs en Co correspondent à de simples traces et ne traduisent par une altération du milieu marin.

En revanche, les concentrations maximales et minimales du **Mn** varient entre 61,279 $\mu\text{g/g}$ en S4 au mois de janvier 2011 et 4,659 $\mu\text{g/g}$ au niveau du site S8 en septembre 2011. De plus, deux pics à S2 et S6 sont mesurés au mois de janvier 2011 et qui sont respectivement 52,844 $\mu\text{g/g}$ et 57,277 $\mu\text{g/g}$ (Figure VI.10). Les valeurs obtenues sont toutes inférieures à la norme définie à 67.5 $\mu\text{g/g}$ établies par (l'AIEA-392,2005).

Pour le **Vanadium**, nos résultats mettent en évidence des variations notables des concentrations en V. La teneur en cet élément varie en général de 0 à 37,649 µg/g. La teneur maximale a été marquée au mois de septembre 2011 au niveau du S8, et les valeurs minimales (0 µg/g), sont notées durant janvier et mai 2011 en S8 et S4 respectivement. Nous notons que le comportement du vanadium en mer est peu documenté.

Aussi, un pic important de concentration (251.342 µg/g) en **plomb** a été observé au site S4 au mois de janvier 2011. Par ailleurs, les concentrations les plus élevées observées dans certains sites indiquent que la source de cet élément pourrait être due aux rejets urbains qui peuvent être à l'origine des seuils élevés en plomb, ainsi que les apports dus à la combustion des carburants automobiles libéré directement dans l'atmosphère, sans négliger le trafic maritime que connaît la région durant la période estivale. Ces points sont le reflet de sources de contamination plus importantes. D'une manière générale, les teneurs en plomb sont supérieures aux normes (0.574 µg/g) dans l'ensemble des stations, à l'exception du site S8 où la concentration en algue présente des concentrations inférieures aux normes pour certaines campagnes de prélèvement.

Dans le cas du **Cadmium**, les résultats montrent des concentrations variables entre 0 et 0,298 µg/g avec des moyennes variant de 0,014 à 0,0802 µg/g (tableau VI.1). Les fortes concentrations qui ont été détectées pour cet élément au niveau de tous les sites, sont marquées uniquement au mois de janvier et mars, tandis que pour le reste des campagnes, les algues vertes sont exemptes de toutes traces de cet élément métallique. Les fortes teneurs en Cd observées dans tous les échantillons en période d'hiver suggèrent une source possible de pollution due au lessivage des métaux lourds par les eaux pluviales. En se référant à la norme établie par l'AIEA- 392,2005 qui est de 0.0173 µg/g, les valeurs maximales de cet élément sont toutes supérieures à la norme. De même que les teneurs moyennes en Cd restent au dessus de la norme préconisée dans l'algue exceptée pour le site témoin (Plage Malous). Ce qui révèle que les activités anthropiques dans la région contribuent dans l'enrichissement des algues en Cd.

En absence des normes relatives aux concentrations de certains éléments tels que : Al, As, B, Ba, Be, Li, Mo, Sc, Sr, Ti et Tl dans les espèces d'algues et afin d'interpréter les résultats relatifs à ces éléments, nous nous proposons de faire appel ultérieurement, à une comparaison de nos résultats par des teneurs des sites contaminés et non contaminés dans d'autres zones géographiques.

IV.1. Variation saisonnière de l'accumulation des métaux chez l'algue verte :

A la lumière des résultats des variations spatio-temporelles de l'accumulation des éléments traces métalliques dans les échantillons d'algue verte (*ulva rigida*), il apparait, une nette variation saisonnière observée pour **le Fer**. En générale, les fortes concentrations sont enregistrées au mois de janvier, alors que les plus faibles ont été notées en septembre. Pour **le Manganèse**, une variation saisonnière similaire à celles du Fe pour la quasi-totalité des sites est observée. Les concentrations de **Nickel** atteignent les valeurs maximales en janvier pour l'ensemble des sites, puis ces teneurs continuent de chuter jusqu'à atteindre des valeurs minimales en période printanière (mois de mai), suite à une nette augmentation en juillet. En outre, une diminution sensible de la concentration de cet élément est observée de l'été jusqu'à l'automne, préférentiellement au niveau du site S4. Comme le cas du Fe, Mn et Ni, les résultats obtenus pour **le Cadmium** révèlent d'une manière globale que les plus fortes concentrations sont notées au mois de janvier. Puis une diminution a été ressentie au mois de mars, suivie d'une exemption totale des concentrations durant tout le reste des campagnes. Pour **le Cobalt**, les résultats obtenus montrent que les concentrations les plus élevées (à l'exception du site S2 et S7) sont enregistrées au mois de janvier. avec des concentrations maximales au niveau de S4 (0,586 µg/g), S6 (0,423 µg/g) et S8 (0,441 µg/g). Alors que, les teneurs en **Zinc** présentent des variations qui semblent identiques à celles du Fe, Mn, Ni, Cd et Co. En général, Le zinc atteint ses valeurs maximales durant le mois de janvier. En revanche, les concentrations diminuent et atteignent ses valeurs minimales au mois de septembre. Également pour **le Plomb**, le mois de janvier se caractérise par une charge en plomb relativement forte par rapport aux autres mois, spécialement pour les stations S4, S6 et S8. La variation saisonnière

du plomb est bien plus variée avec une nette augmentation en concentration qui a été enregistrée en janvier et mars pour certains sites.

La variation temporelle des concentrations en **Cuivre** n'est pas régulière dans tous les sites d'échantillonnage. Par ailleurs, une forte augmentation des teneurs en **Cuivre** a été mentionnée en hiver (janvier 2011) pour certains sites. En effet, deux pics sont présents en janvier et novembre 2011 au niveau de S4 et S2 respectivement. Également pour le **Chrome**, nous n'observons pas de grandes variations saisonnières pour ce métal. En générale, cet élément marque les plus fortes concentrations de métaux en période hivernale, et les minimales ont été relevées en septembre. En outre, un pic important a été observé en mai 2012 au site S4. Pour le **Vanadium**, une répartition temporelle irrégulière au niveau de certains sites étudiés, ainsi que sur le plan spatial, une forte hétérogénéité des teneurs en vanadium a été observée. En effet, elles étaient plus élevées en été (juillet-septembre). D'autre part, le **Scandium** démontre d'une manière globale que les concentrations les plus élevées ont été obtenues durant la période hivernale (janvier 2011) en S2, S7 et S8 par les taux de (0.634, 0.560 et 0.286 µg/g) chez les ulves. Toutefois, une diminution est distinguée au mois de mars et mai suivie d'une réduction totale des concentrations lors du mois de juillet, septembre et novembre 2011 où les teneurs en **Sc** n'ont pas du tout été détectée. Ensuite, une nette augmentation a été bien remarquée au niveau de tous les sites et cela au mois de mai 2012. Il en est de même, dans le cas de **l'Arsenic**, des variations saisonnières significatives des concentrations de **As** ont été également enregistrées avec des valeurs plus élevées en hiver (janvier 2011) pour tous les sites sans exception. Pour **l'Aluminium**, les fluctuations saisonnières conduisent à des concentrations maximales en Al au niveau des deux sites S4 et S7 durant le mois de mai 2012, tandis que pour les sites S6 et S8 elles atteignent leurs valeurs maximales en hiver (janvier 2011). Alors que pour le site S2, le mois de mars se caractérise par une forte charge en Al. Quant au **Bore**, les résultats de suivi temporel obtenus au niveau des algues montrent globalement, que la variation saisonnière du Bore est très marquée avec des teneurs plus élevées en hiver (janvier 2011) et plus basses en printemps (mai 2011), une légère augmentation a été ressentie en été (juillet 2011), En

effet, une diminution printanière se poursuit jusqu'en automne où elle marque une faible concentration (53,456 µg/g). Cependant, une augmentation sensible a été marquée durant l'année suivante (mai 2012).

Concernant le **Baryum**, les concentrations ont atteint les valeurs les plus élevées durant la période hivernal (janvier 2011) pour tous les sites, excepté le site S7 où la teneur maximale est enregistrée plutôt en mai 2012 (voir Figure VI. 18).

Dans le cas du **Béryllium**, nous n'observons pas de variations saisonnières significatives, du fait que cet élément possède des concentrations nulles durant plusieurs campagnes de prélèvement. Néanmoins, la teneur en Béryllium est révélée élevée pendant uniquement deux campagnes (janvier 2011 et mars 2011) avec un maximum de 0,0073 µg/g et un minimum de 0,0056 µg/g.

Quant au **Lithium**, des fluctuations saisonnières importantes sont accentuées en hiver (janvier 2011). Les teneurs les plus élevées sont notées au niveau des sites S4 (1,291 µg/g), S6 (1,80 µg/g) et S8 (1,647 µg/g). Excepté le pic enregistré en S2 au mois de mars 2011, une diminution brusque est observée de l'hiver à l'automne 2011 et une nette augmentation de l'automne à l'été au courant de la même année. Par ailleurs, une régression progressive est observée à partir du mois de juillet précisément au niveau des sites S2, S4, S6 et S7, en outre une nette augmentation est signalée dans la période qui suit. D'autre part, mis à part la plus forte valeur relevée en S4 en mai 2012, **Le Molybdène** est plus concentrée pendant la saison hivernale (janvier 2011) plus particulièrement au niveau des stations S2, S6 et S8. Par la suite, les teneurs en Mo subissent une diminution de la saison humide (janvier 2011 et mars 2011) à la saison sèche pour la plupart des points échantillonnés. En revanche, le mois de janvier reste le mois le plus chargé en **Strontium**, une nette diminution de la concentration est observée de l'hiver au printemps 2011, cette diminution a été suivie par une faible augmentation en été (juillet 2011). Puis, les teneurs restent presque stables durant la période qui suit (Figure VI. 21). En effet, pour **le Titane**, mis à part la teneur relevée en mai 2012 au site S4 qui se détache des autres, et celle notée en S7 lors de la même période (mai 2012), les concentrations en Ti ont atteint leurs valeurs maximales

pendant la saison d'hiver relevées le mois janvier 2011, et diminuent progressivement jusqu'à la saison du printemps (mai 2011), puis elles augmentent légèrement pendant l'été (juillet 2011), tandis qu'elles ont chuté dans les mois de septembre et novembre 2011. Ensuite, une augmentation a été signalée sensiblement durant la période printanière de l'année suivante (mai 2012). Quant à l'évolution saisonnière des concentrations du **Thallium**, des teneurs élevées ont été enregistrées en hiver et au printemps avec un maximum hivernal de 0.238 µg/g, alors qu'elles diminuent durant le mois de mars 2011, puis elles marquent un pic (0.194 µg/g) au niveau du site S7 en mai 2011. Une diminution progressive a été signalée pendant les saisons suivantes, durant laquelle les concentrations dans les algues s'annulent.

A la lumière de observations précédentes, il apparait que le Cd, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn et Co présentent des fortes concentrations en hiver (janvier). Par ailleurs il n'en est pas de même pour le reste des éléments, où les concentrations les plus élevées sont enregistrées en période estivale et printanière. Il est à remarquer aussi que les variations saisonnières d'autres éléments (Al, Cr, Cu et Tl) montrent que le mois de janvier reste légèrement plus chargé. Cependant, d'autres facteurs environnementaux peuvent expliquer la variabilité saisonnière pour ces métaux. Cette variabilité pourrait aussi refléter des changements temporels de la teneur des métaux lourds dans l'eau de mer ambiante (**Phillips, 1994**).

Nos résultats comparés à ceux trouvés par certains auteurs paraissent similaires, en particulier en comparaison de ceux présentés par **Wright et Mason (1999)** où ils ont trouvé que les concentrations les plus élevées des métaux dans *Enteromorpha* sp. et *Pelvetia canaliculata* ont été détectées en hiver au cours de la période de repos. De plus, d'autres travaux antérieurs (**Fuge et James, 1974 ; Munda, 1984 ; Struck et al, 1997 ; Wang et Dei, 1999 ; Villares et al, 2002**) ont montré que les teneurs des métaux dans les macroalgues aquatiques sont généralement basses durant les mois chauds en raison des hauts taux de croissance qui diluent les métaux accumulés.

Cette augmentation des concentrations en hiver peut s'expliquer aussi par l'augmentation des concentrations des métaux en solution due à l'apport fluvial

pendant l'hiver. De plus, la diminution de la salinité produite par ces apports peut conduire à une augmentation des concentrations de métaux dans les organismes marins (Munda, 1984; Struck et al, 1997; Wang et Dei, 1999).

IV.2. Rôle des interactions métalliques dans l'algue verte :

La réponse et la survie d'un métal dépend des autres métaux présents dans le milieu en relation avec le rôle que peuvent jouer les facteurs du milieu. En fait, ces interactions, positives ou négatives, exercent une influence certaine sur la biodisponibilité des métaux, et de là sur leur bioaccumulation (Ahsanullah et al. 1981a,b). Dans ce contexte, une matrice de corrélation a été calculée pour les ETMs dans les algues (Tableau VI.2), afin d'étudier les tendances qui peuvent exister entre les différents métaux. L'intérêt porte sur le comportement de chaque élément vis-à-vis des autres, mettant en lumière les influences d'accumulation pouvant exister.

CHAPITRE VI : Évaluation de la biodisponibilité des ETM contenus dans quelques espèces d'algues marines

Tableau VI.2 : Matrice de corrélation entre les ETM accumulés chez l'algue verte *Ulva rigida* du littoral de Ain Temouchent

	Al	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Mo	Ni	Pb	Sc	Sr	Ti	Tl	V	Zn
Al	1																				
As	0,429	1																			
B	0,514	0,725	1																		
Ba	0,596	0,723	0,777	1																	
Be	0,018	-0,025	-0,140	-0,067	1																
Cd	0,401	0,916	0,749	0,737	0,142	1															
Co	0,729	0,675	0,719	0,742	0,293	0,759	1														
Cr	0,822	0,229	0,360	0,483	-0,101	0,171	0,507	1													
Cu	0,275	0,681	0,537	0,722	-0,062	0,637	0,561	0,236	1												
Fe	0,803	0,692	0,712	0,800	0,054	0,673	0,855	0,709	0,653	1											
Li	0,895	0,607	0,675	0,625	0,066	0,567	0,804	0,684	0,402	0,908	1										
Mn	0,634	0,756	0,627	0,702	0,054	0,656	0,799	0,513	0,687	0,901	0,818	1									
Mo	0,466	0,607	0,368	0,587	0,236	0,673	0,621	0,496	0,468	0,604	0,442	0,503	1								
Ni	0,535	0,780	0,648	0,775	0,138	0,745	0,829	0,386	0,795	0,820	0,676	0,882	0,549	1							
Pb	0,127	0,464	0,604	0,726	-0,055	0,533	0,472	0,136	0,731	0,488	0,248	0,428	0,298	0,616	1						
Sc	0,331	0,157	0,117	0,363	0,3421	0,236	0,332	0,164	-0,037	0,145	0,144	0,072	0,445	0,151	-0,118	1					
Sr	0,450	0,844	0,721	0,790	-0,022	0,791	0,678	0,222	0,604	0,689	0,636	0,759	0,492	0,733	0,435	0,303	1				
Ti	0,779	0,564	0,483	0,762	0,083	0,547	0,731	0,670	0,500	0,829	0,722	0,709	0,697	0,650	0,320	0,376	0,624	1			
Tl	-0,157	0,271	0,034	0,196	0,127	0,318	0,133	-0,326	0,119	-0,029	-0,132	0,051	0,248	0,221	0,091	0,392	0,253	0,028	1		
V	-0,324	-0,091	-0,032	-0,184	-0,235	-0,146	-0,279	-0,378	-0,023	-0,302	-0,216	-0,180	-0,295	-0,271	-0,183	-0,164	0,116	-0,206	-0,179	1	
Zn	0,337	0,776	0,655	0,841	-0,041	0,815	0,617	0,195	0,589	0,585	0,394	0,538	0,578	0,660	0,551	0,405	0,772	0,563	0,516	-0,203	1

D'une façon générale, la plupart des éléments traces métalliques étudiés montrent des corrélations positives assez fortes ($r \geq 0,6$), seul le vanadium ne présente pas des corrélations positives, ni significatives avec les autres métaux.

Les métaux As, B, Ba, Cd, Co, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni et Sr, sont les éléments les plus fortement corrélés avec le plus grand nombre de métaux. En effet, des corrélations supérieures à 0.90 se remarquent pour certaines paires. On y constate que le As et le Cd montrent une corrélation fortement significative ($r=0,916$ et $p<0.0001$). Également, cette observation est particulièrement évidente pour le couple Fe-Li ($r=0,908$ et $p<0.0001$), ainsi que pour le Fe-Mn ($r=0,901$ et $p<0.0001$).

La très bonne corrélation entre le Fe-Mn et Fe-Li tend à montrer que ces éléments évoluent de la même manière et présentent des comportements presque similaires avec les autres éléments, ce qui laisse supposer une source d'origine naturelle.

Des corrélations positives et significatives ($r \geq 0.800$) sont aussi observées en particulier pour les couples Al-Cr, Al-Fe, Al-Li, As-Sr, Ba-Fe, Ba-Zn, Co-Fe, Co-Li, Co-Ni, Fe-Ni, Fe-Ti, Li-Mn et Mn-Ni. Les autres groupes sont moyennement à fortement corrélés (0.5 et 0.7).

Des corrélations faibles et inférieures à 0,1 se remarquent entre le Be-Mn, Be-Li, Be-Fe, Mn-Tl, Pb-Tl et Ti-Tl.

La matrice indique une corrélation négative entre le vanadium avec quelques métaux, ce qui laisse prédire une différence de source du métal.

IV.3. Rôle des propriétés physico-chimiques du milieu marin sur l'accumulation des métaux traces dans l'algue verte:

D'autre part, nous avons tenté de déterminer l'influence du milieu sur l'accumulation des métaux dans l'algue. Pour ce faire, nous avons d'abord déterminé les principaux paramètres physico chimiques (voir chapitre V), relatifs à la qualité des eaux des sites d'échantillonnage des algues, afin de les corrélés aux teneurs métalliques accumulées dans les tissus algales.

D'autre part, l'influence potentielle des principaux paramètres physicochimiques de l'eau marine sur la charge métallique correspondante, peut être évaluée par une matrice de corrélation linéaire. En effet, les facteurs du milieu peuvent influencer l'accumulation des métaux de diverses origines, dans les tissus des algues.

Le Tableau VI.3 présente la Matrice de corrélation des teneurs en métaux traces accumulés dans l'algue *Ulva rigida* avec les principaux paramètres physico chimiques de l'eau de mer, milieu de vie des algues vertes.

A partir de la matrice, il apparait des corrélations positives et très faibles observées pour les éléments métalliques avec le pH, la conductivité électrique, la salinité et les orthophosphates. Ces dernières corrélations révèlent que ces paramètres semblent avoir peu d'influence sur la bioaccumulation des métaux chez l'algue verte.

Il est à remarquer aussi que, les éléments traces métallique et la température, les nitrites et les chlorures sont négativement et faiblement à modestement corrélés. Ce qui signifie que plus la concentration de ces derniers augmente, moins il y a l'accumulation des métaux, mais cette proportionnalité reste peu significative.

Les corrélations entre pH et les teneurs métalliques sont soient très faibles ou négatives ce qui confirme que le caractère alcalin du milieu aquatique est en faveur de l'accumulation de métaux.

Tableau VI.3 : Matrice de corrélation entre les métaux accumulés chez l'algue verte *ulva rigida* et les principaux paramètres physico chimiques de l'eau de mer du littoral de la région de Ain Temouchent

	Al	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Mo	Ni	Pb	Sc	Sr	Ti	Tl	V	Zn
PH	0,282	-0,134	-0,058	0,038	0,063	-0,076	0,147	0,286	-0,155	0,082	0,168	0,068	0,097	-0,058	-0,148	0,173	-0,008	0,184	-0,236	0,075	-0,108
T(°C)	-0,268	-0,463	-0,414	-0,407	-0,394	-0,671	-0,546	-0,076	-0,286	-0,419	-0,345	-0,249	-0,526	-0,389	-0,250	-0,379	-0,378	-0,287	-0,323	0,400	-0,536
CE(ms/cm) à 25°C	-0,009	0,123	0,119	0,059	0,138	0,149	0,207	0,048	-0,005	0,185	0,184	0,237	0,068	0,239	-0,005	-0,05	0,222	0,058	0,052	-0,110	0,100
Salinité	-0,002	0,114	0,103	0,050	0,149	0,145	0,198	0,034	-0,006	0,173	0,168	0,226	0,072	0,233	-0,004	-0,056	0,214	0,052	0,050	-0,102	0,096
P ₂ O ₅ (mg/l)	-0,080	-0,007	-0,098	-0,092	-0,053	0,132	0,043	-0,015	0,069	0,017	-0,089	0,007	0,180	0,055	-0,017	-0,106	-0,132	-0,039	0,025	-0,198	-0,004
NO ₂ ⁻ (µg/l)	-0,212	-0,134	-0,150	-0,223	-0,120	-0,195	-0,248	-0,208	0,230	-0,145	-0,156	-0,086	-0,182	-0,049	-0,080	-0,229	-0,147	-0,255	-0,158	0,229	-0,263
Cl ⁻ (g/l)	-0,213	-0,186	-0,089	-0,124	0,248	-0,053	0,072	-0,132	-0,118	-0,012	-0,053	0,014	-0,091	0,038	-0,021	-0,082	-0,036	-0,115	0,069	-0,052	-0,074

Quant à la température du milieu marin, elle est corrélée négativement et très faiblement avec les métaux (excepté pour le V). Il en ressort que dans le cas de l'algue verte, l'élévation de la température ne favorise pas la bioaccumulation des métaux analysés, sauf pour le vanadium (corrélation positive et moyenne). Quant au Cd, une diminution de température favorise moyennement l'accumulation de ce métal dans *ulva rigida*.

La salinité et la conductivité sont corrélées d'une manière similaire à tous les métaux étudiés. En effet, des corrélations positives mais non significatives entre la salinité/conductivité et la majorité des métaux sont observées alors que des anticorrélations non significatives sont observées aussi bien pour la salinité que la conductivité et Cu, Pb, Cs et V.

D'autres corrélations soit positives ou négatives, mais tous les cas non significatives sont observées entre les teneurs en nutriments présents dans l'eau de mer et l'accumulation des métaux.

Toutes ces observations témoignent que les caractéristiques du milieu marin n'influence pas ou influence très peu l'accumulation des métaux analysés chez l'algue verte *Ulva rigida*.

V. Résultats d'accumulation des métaux chez l'algue rouge (*Corallina élongata*):

V. 1. Evaluation de la variation spatio-temporelle des teneurs en métaux traces et métalloïdes chez l'algue rouge *Corallina élongata* :

Les éléments qui ont été détectés chez l'algue rouge sont 17 éléments (**Al**, **As**, **B**, **Ba**, **Be**, **Cd**, **Co**, **Cr**, **Cu**, **Fe**, **Li**, **Mn**, **Ni**, **Pb**, **Ti**, **V** et **Zn**). Les valeurs des teneurs en métaux ($\mu\text{g/g}$ de PS), déterminées dans les échantillons d'algues rouges sont illustrés dans **Le Tableau VI.4**

CHAPITRE VI : Évaluation de la biodisponibilité des ETM contenus dans quelques espèces d'algues marines

Le Tableau VI.4 : Teneurs globales des éléments métalliques ($\mu\text{g/g}$ de PS) chez l'algue *Corallina elongata*, dans les quatre stations d'échantillonnage de la baie de Béni Saf

Station	S4 Plage de Sidi Boucif			S5 site de Ferphos (port)			S6 Plage de puits			S7 Plage de Rechgoune			Normes AIEA, 2005
	min	max	moy	min	max	moy	min	max	moy	min	max	moy	
Al	734,845	3721,881	1941	258,827	3806,441	1757,465	479,845	3321,214	1203,171	184,422	3563,588	1702,160	-
As	0	5,10	3,071	0	4,262	2,213	0	5,491	2,167	0,098	4,589	2,635	-
B	25,393	72,342	52,491	38,064	62,271	54,926	35,938	79,719	63,918	38,545	89,73	66,143	-
Ba	10,897	20,757	15,826	5,349	18,913	12,108	7,288	14,202	9,268	4,726	17,377	10,827	-
Be	0	0	0	0	0,021	0,0026	0	0	0	0	0,024	0,003	-
Cd	0	0,111	0,0408	0	0,170	0,034	0	0,191	0,059	0	0,126	0,038	0,0173
Co	0,023	0,914	0,485	0	0,476	0,219	0	0,624	0,237	0	0,592	0,225	3,33
Cr	1,177	4,515	2,431	0,407	4,077	1,843	0,312	2,815	0,927	0,333	3,015	1,506	4,57
Cu	0	2,624	0,985	0,191	4,824	2,599	0	1,922	0,470	0	0,966	0,120	23,2
Fe	787,863	2608,839	1592,557	437,943	1731,943	1014,240	346,543	1936,121	706,644	173,839	1430,869	679,429	497
Li	2,248	6,827	4,734	2,286	5,352	4,274	2,408	6,234	4,485	2,495	5,788	4,582	-
Mn	19,186	115,815	57,189	13,013	62,351	34,294	12,471	62,908	31,438	7,899	71,806	33,009	67,5
Ni	0	1,452	0,864	0,427	2,793	1,044	0	1,152	0,374	0	1,048	0,553	0,571
Pb	0	2,557	0,945	0	13,318	4,576	0	0	0	0	0	0	0,574
Ti	26,778	118,236	75,020	7,238	60,605	36,142	11,153	80,767	24,700	3,494	59,502	24,520	-
V	2,303	16,059	9,265	0	8,761	2,211	0,765	14,457	7,615	2,251	13,143	6,169	-
Zn	27,895	47,041	36,906	30,149	93,16	60,076	23,288	54,009	30,814	22,835	37,501	28,146	128

Classe des éléments A

V. 1.1. Teneurs en Fer (Fe) :

Le fer est l'élément le plus abondant dans les tissus d'algues rouges après l'aluminium. En effet, il est présent dans tous les échantillons à des teneurs variables. Les valeurs mesurées sont comprises dans l'intervalle de 173.863 $\mu\text{g/g}$ en S7 (plage de Rechgoun, au mois de janvier 2011) à 2608.839 $\mu\text{g/g}$ en S4 (Plage de Sidi Boucif) durant juillet 2011. La concentration moyenne varie entre 1592,557 $\mu\text{g/g}$ enregistrée au niveau du site S4 et 679,429 $\mu\text{g/g}$ au niveau du site S7. (Figure VI. 25). Cependant les valeurs en fer dans la majorité des campagnes et plus particulièrement dans les sites S4 et S5 (port de Beni saf) dépassent largement la valeur limite définie par l'AIEA (497 $\mu\text{g/g}$).

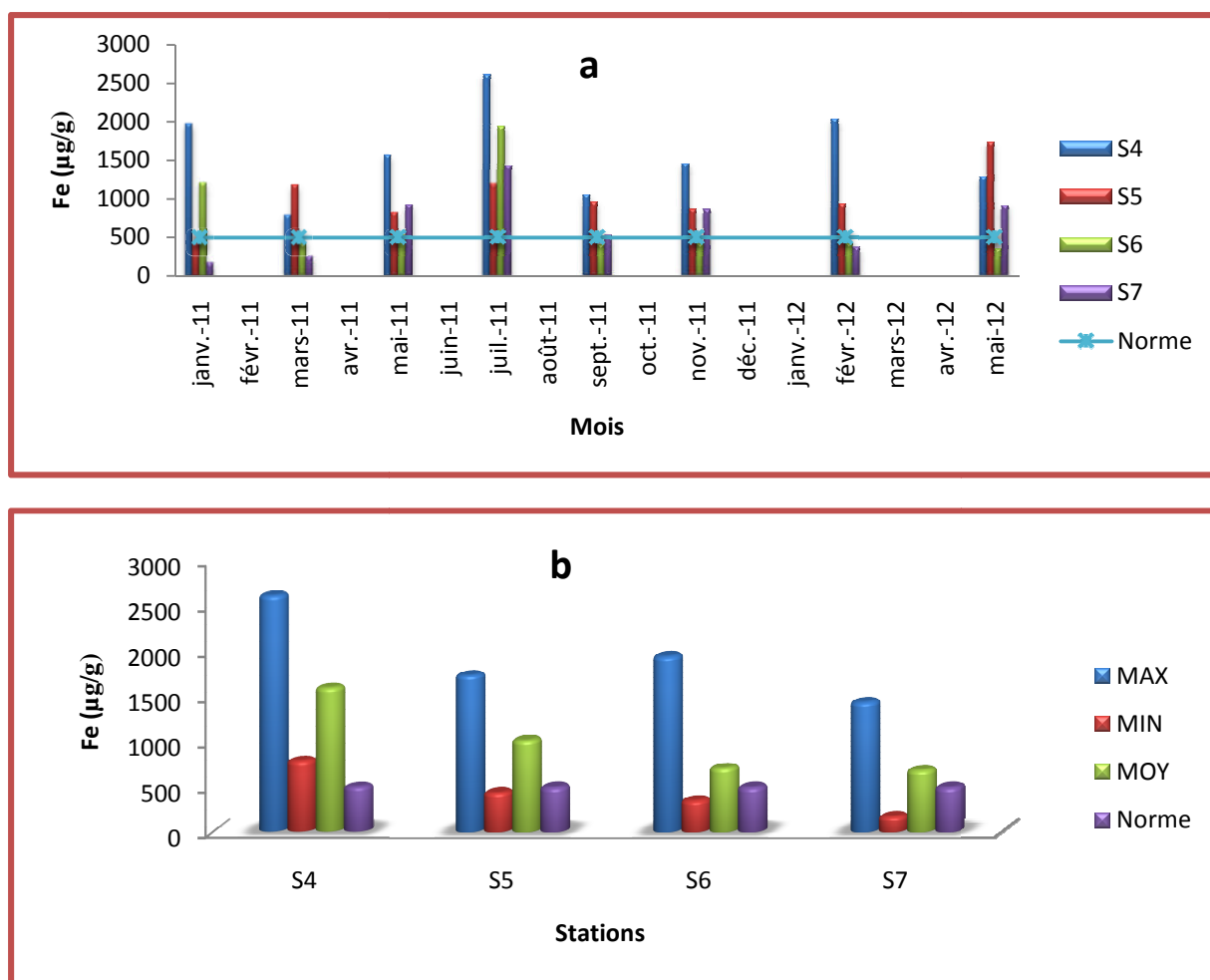


Figure VI. 25 : a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Fe dans l'algue rouge *Corallina elongata* au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.

V. 1.2. Teneurs en Zinc (Zn):

Les concentrations les plus élevées en Zinc sont enregistrées au niveau du site S5(port de Beni saf) avec un maxima de 93.16 $\mu\text{g/g}$ en juillet 2011. Tandis que la teneur la plus faible est notée au niveau du site S7 ((plage de Rechgoun) avec une valeur de l'ordre de 22.835 $\mu\text{g/g}$ durant le mois de janvier 2011. En effet, les valeurs moyennes varient entre 28.146 et 36.906 $\mu\text{g/g}$. (Figure VI. 26). Par conséquent, les valeurs des concentrations de tous les sites ne dépassent pas la norme recommandée par l'AIEA (2005) (soit 128 $\mu\text{g/g}$ de PS) pour l'accumulation du zinc chez l'algue.

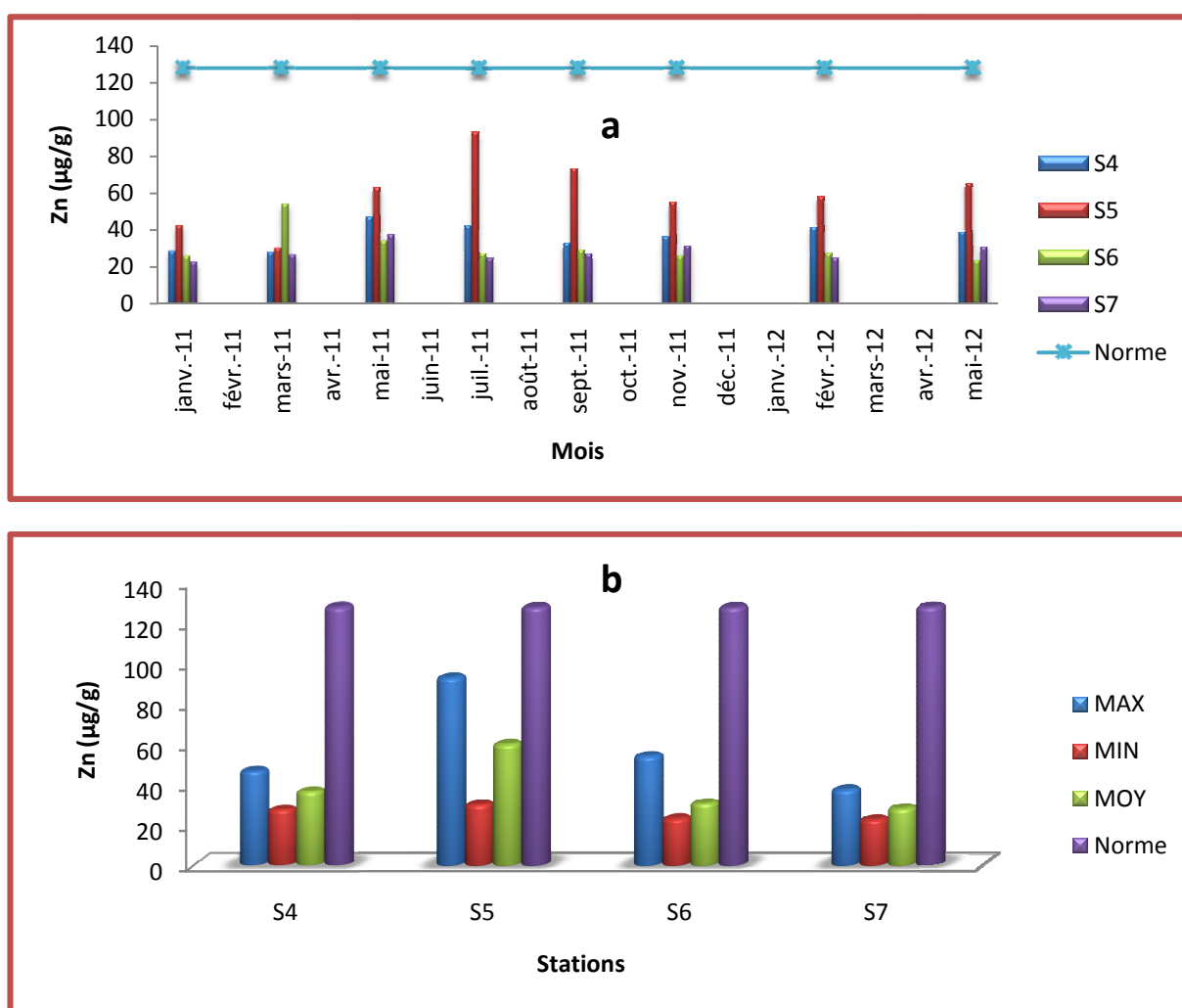


Figure VI. 26: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Zn dans l'algue rouge *Corallina elongata* au niveau des sites de prélèvement. **b.** Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.

V. 1.3. Teneurs en Cuivre (Cu) :

Sur le plan spatiotemporel, les teneurs retenues en Cuivre sont le plus souvent très faibles, et présentent une grande variation. Le maximum est de 4.824 $\mu\text{g/g}$ en PS a été enregistré au site S5 (Port de Beni Saf) pendant le mois de juillet 2011, et le minimum (0 $\mu\text{g/g}$) relevé au niveau des sites S4, S6 et S7 durant plusieurs campagnes d'échantillonnage. Par conséquent, les valeurs moyennes des différents sites sont comprises entre 0.120 en S7 et 2.599 $\mu\text{g/g}$ en PS en S5 (Figure VI. 27). Donc, les quatre stations présentent des valeurs de concentration inférieures à celles recommandées pour les algues par l'AIEA (23.2 $\mu\text{g/g}$) (l'AIEA-392,2005).

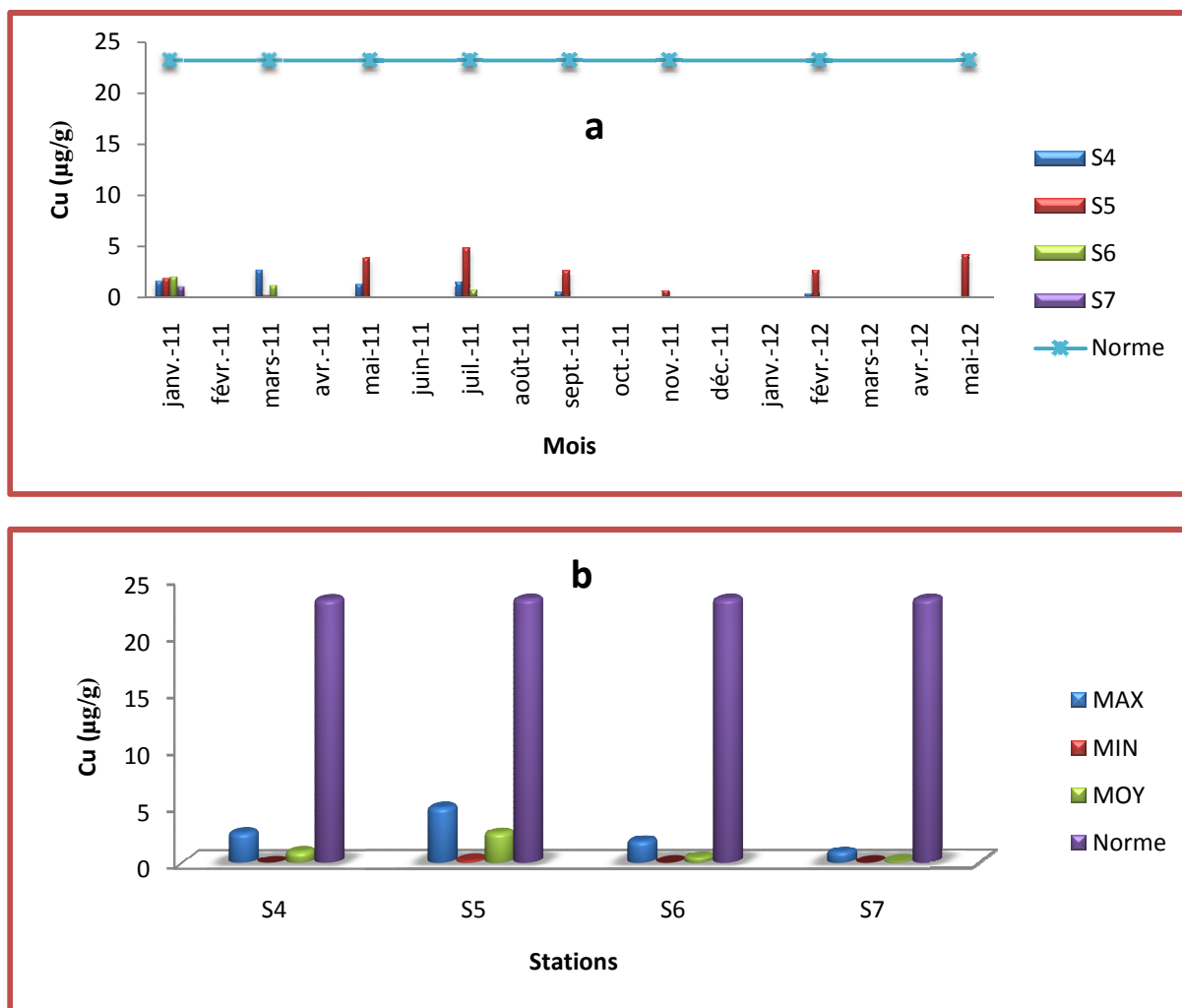


Figure VI. 27: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Cu dans l'algue rouge *Corallina elongata* au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximale et moyennes du même élément.

V.1.4. Teneurs en Chrome (Cr) :

Les Teneurs en Chrome chez l'algue rouge varient plus sensiblement. En effet, les plus fortes valeurs ont été marquées au niveau des sites S4 et S5, qui sont respectivement (4.515 µg/g au mois de juillet) et (4.077 µg/g au mois de mai 2012). Tandis que les plus faibles concentrations ont été signalées sur le site S6 (0,312 µg/g) suivi par le site S7 (0,333 µg/g). Par ailleurs, les teneurs moyennes sont entre 0.927 et 2,431 µg/g. (Figure VI. 28).

Les valeurs de concentrations relevées pour cet élément restent inférieures à la valeur limite de 4.57 µg/g qui est présentée par l'AIEA.

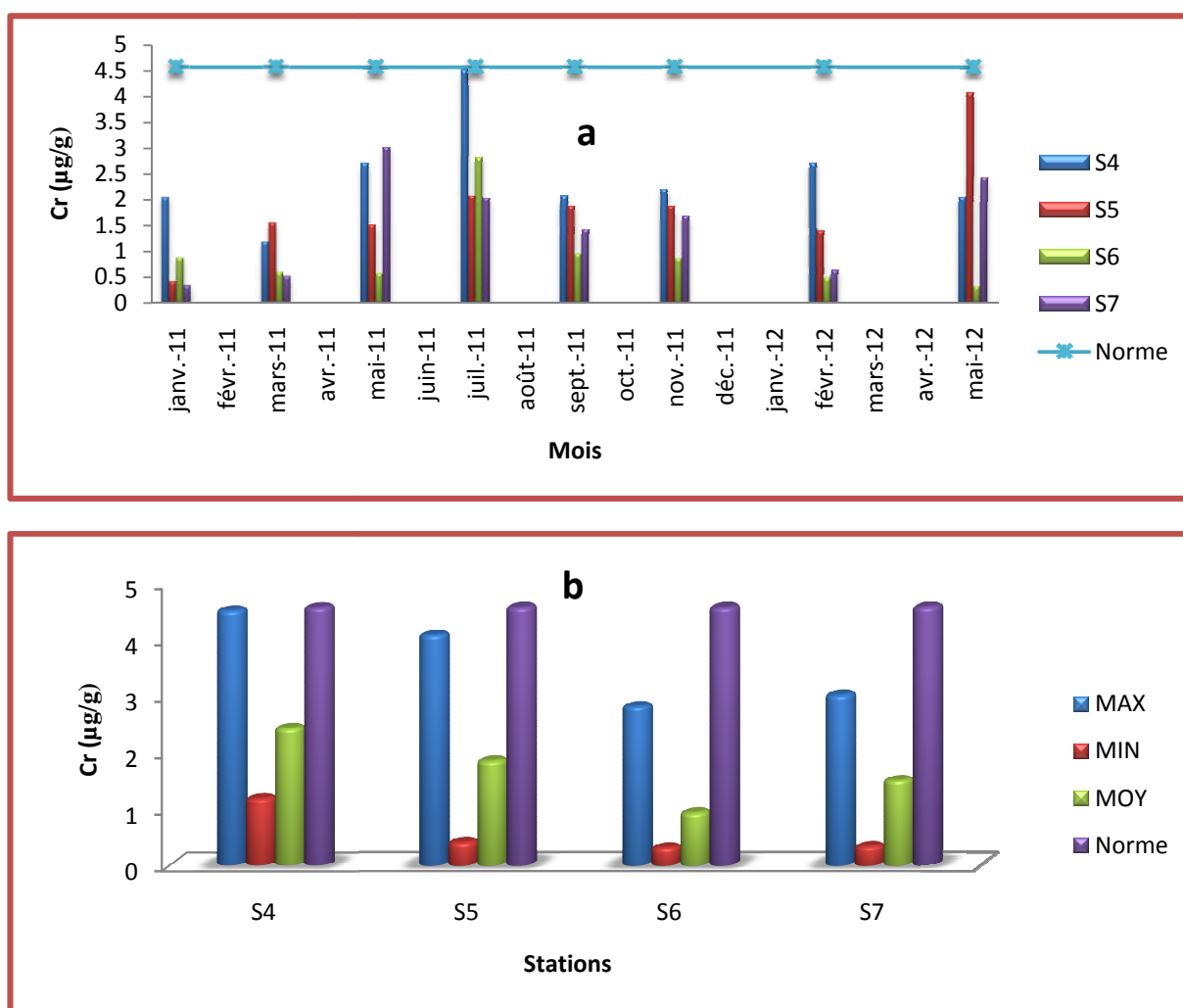


Figure VI. 28: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Cr dans l'algue rouge *corallina elongata* au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.

V. 1.5. Teneurs en Nickel (Ni) :

Les teneurs en Nickel relevées dans les algues rouges montrent une valeur maximale qui est de l'ordre de 2,793 µg/g dans le site S5. Alors qu'au niveau des sites S4, S6 et S7, les teneurs minimales sont nulles. D'autre part les teneurs moyennes du nickel aux sites d'étude varient entre 0.374 à 1.044 µg/g. (Figure VI. 29). Mis à part quelques valeurs, les concentrations sont nettement supérieures aux normes (0.571 µg/g) préconisée par l'AIEA.

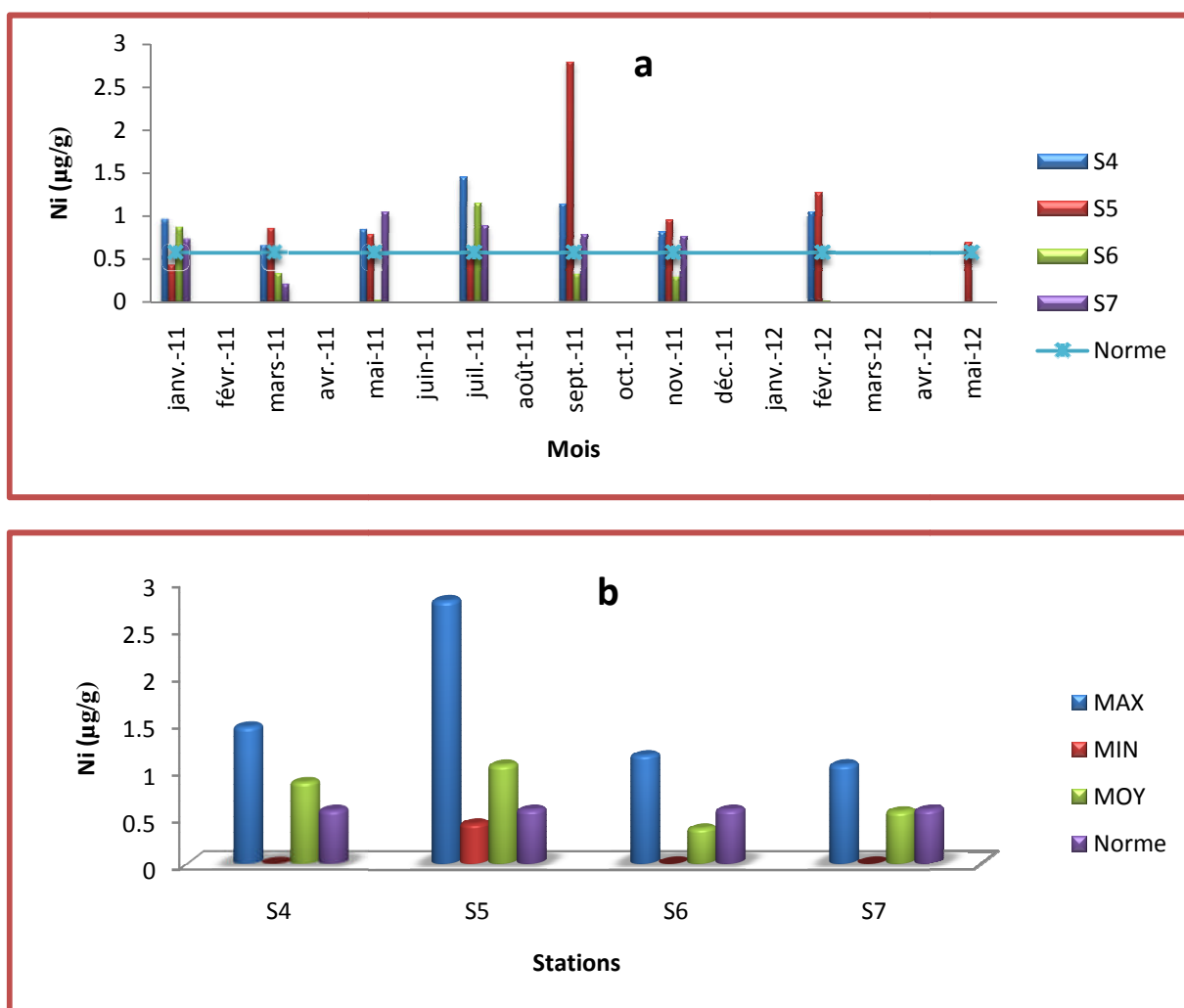


Figure VI. 29: **a.** Variation spatiotemporelle des teneurs en Ni dans l'algue rouge *corallina elongata* au niveau des sites de prélèvement. **b.** Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.

V. 1.6. Teneurs en Cobalt (Co) :

Les résultats de l'évolution spatiotemporelle des teneurs en cobalt, montrent que le taux le plus élevé (0.914 $\mu\text{g/g}$) a été constaté au niveau du site S4, tandis que les valeurs minimales en Co atteignent des valeurs nulles (0 $\mu\text{g/g}$ de poids sec), et cela dans les sites S5, S6 et S7. D'autre part, Les valeurs moyennes des teneurs en cobalt varient entre 0,219 $\mu\text{g/g}$ notée au niveau du S5 et 0,485 $\mu\text{g/g}$ marquée en S4, de plus les concentrations moyennes du nickel sur les sites S5, S6 et S7 sont presque identiques (Figure VI. 30). Par ailleurs, les concentrations de cet élément restent inférieures à la valeur limite de 3.33 $\mu\text{g/g}$ recommandée par l'AIEA.

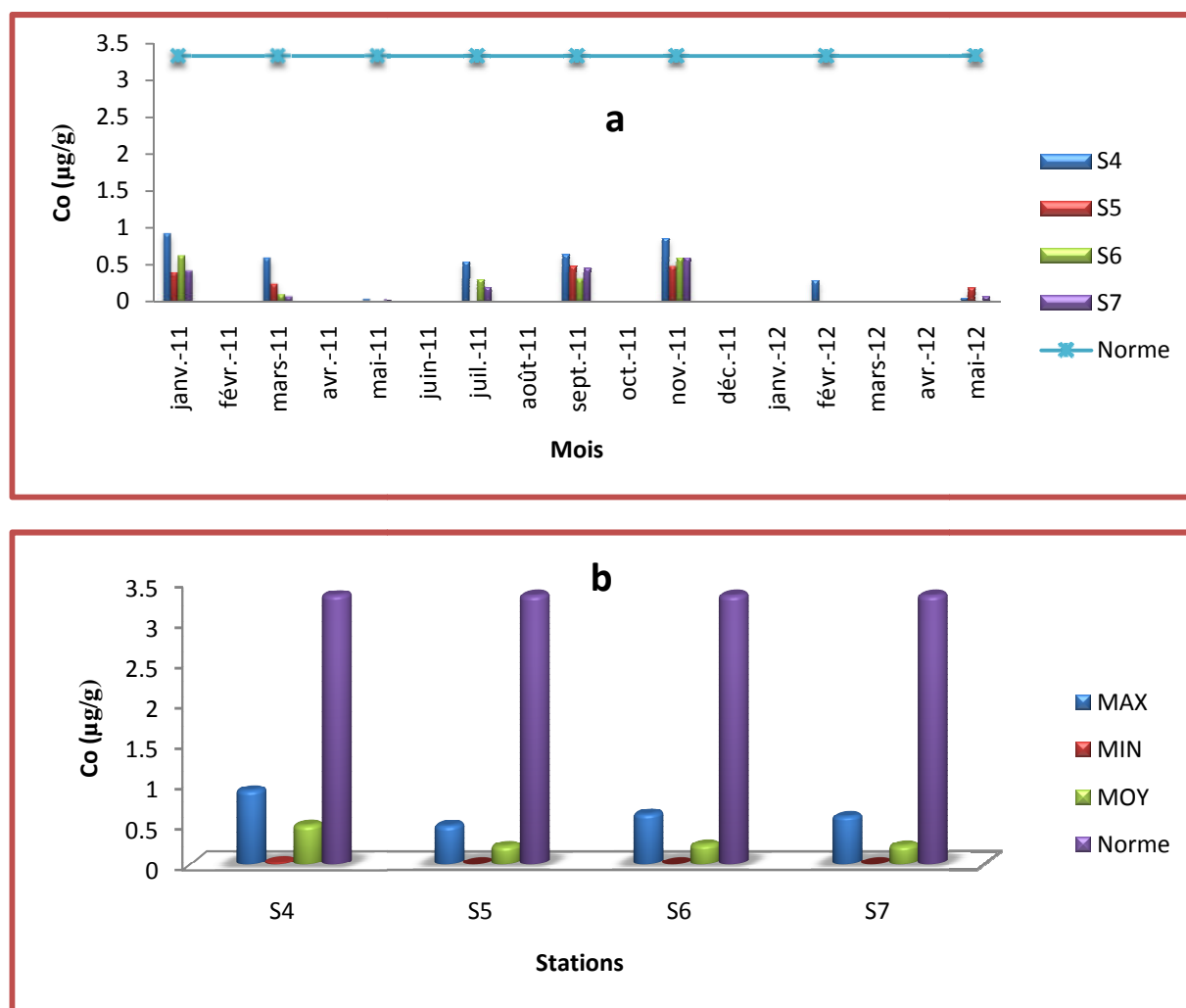


Figure VI. 30: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Co dans l'algue rouge *corallina elongata* au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.

V. 1.7. Teneurs en Manganèse (Mn) :

La variation spatiotemporelle du manganèse (Mn) est presque similaire à celle du fer, la plus forte concentration de cet élément (115.815 $\mu\text{g/g}$, en juillet 2011) a été observée au niveau du site S4 (PLage de Sidi Boucif). Alors que la concentration la plus faible (7.899 $\mu\text{g/g}$, en janvier 2011) est enregistrée au niveau du site S7 (Plage de Rechgoun). En effet, les teneurs moyennes en Mn varient entre 31.438 $\mu\text{g/g}$ en S6 et 57,189 $\mu\text{g/g}$ au site S4 (Figure VI. 31). Mise à part quelques valeurs maximales, les concentrations moyennes restent au-dessous de la norme (67.5 $\mu\text{g/g}$). (AIEA, 2005).

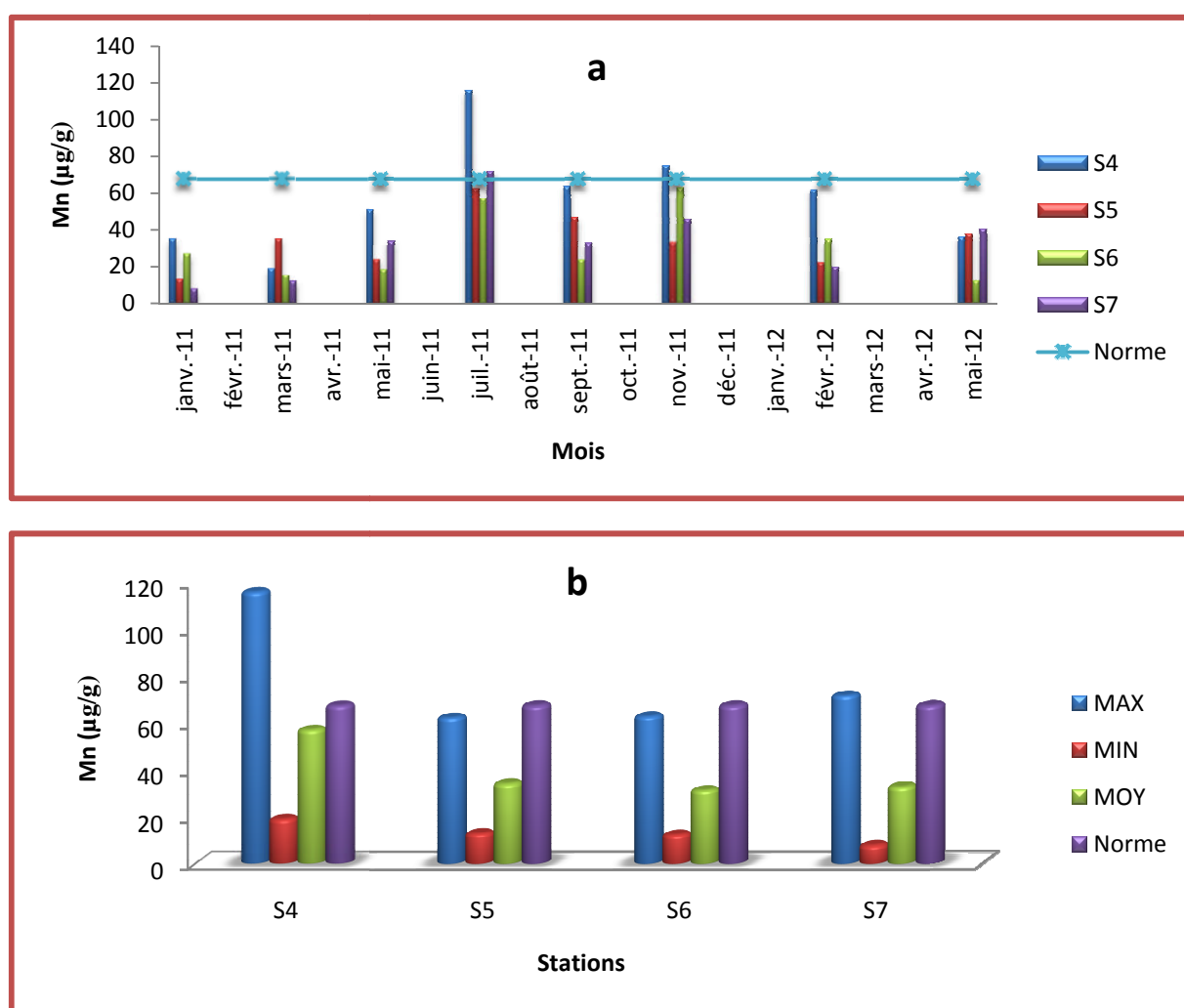


Figure VI. 31: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Mn dans l'algue rouge *corallina elongata* au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.

V. 1.8. Teneurs en Vanadium (V) :

Nos résultats mettent en évidence des variations notables des concentrations en vanadium. La teneur de cet élément varie en général de 0 à 16.059 µg/g, avec un maximum marqué en été (juillet 2011) en S4. Les valeurs minimales sont notées en hiver (janvier 2011, février 2012) au niveau du S5. Les valeurs moyennes du vanadium sont notablement beaucoup plus importantes en S4 atteignant la valeur de 9,265 µg/g et elles sont minimales en S5 (2,211 µg/g) (Figure VI. 32).

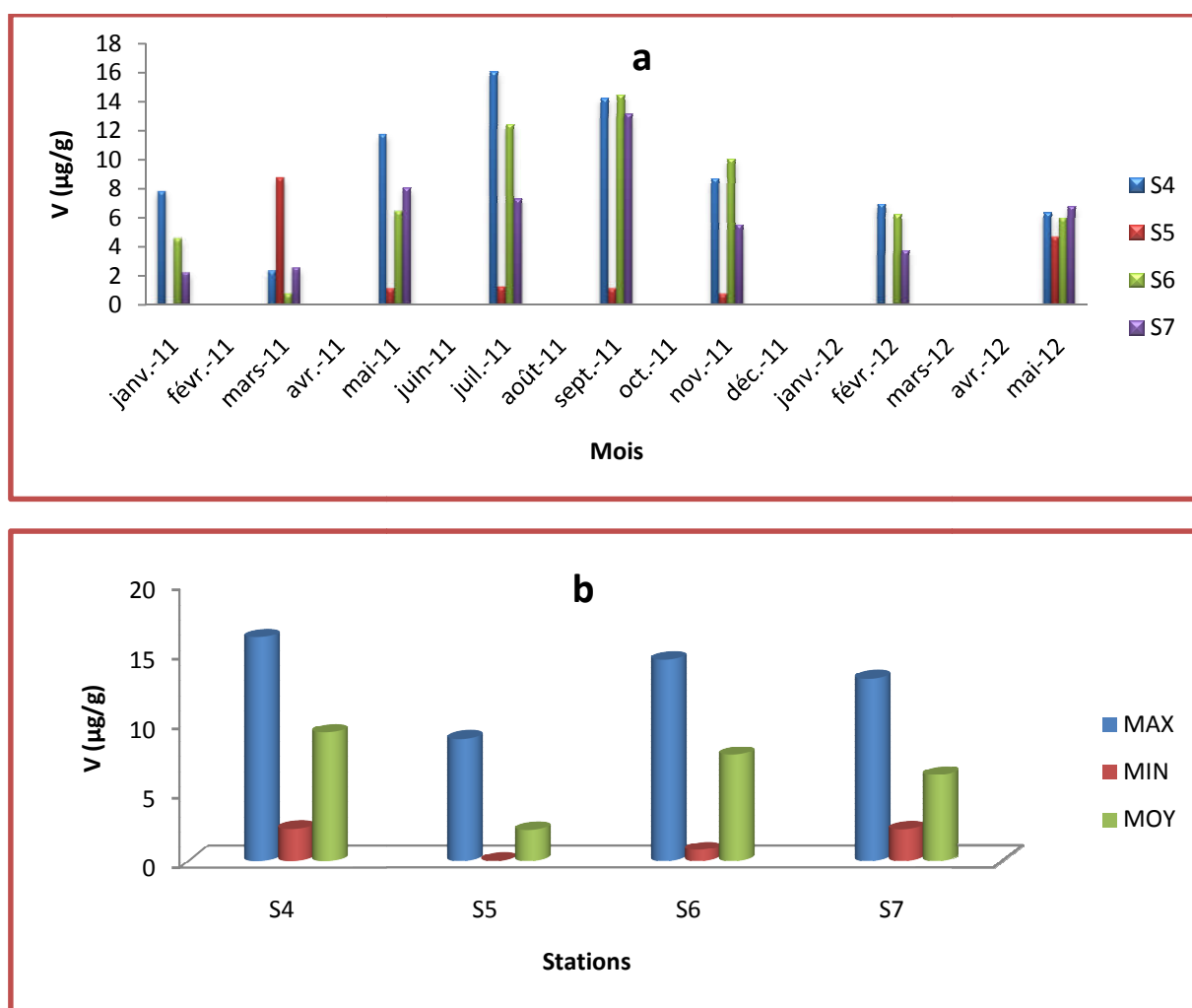


Figure VI. 32: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en V dans l'algue rouge *corralina elongata* au niveau des sites de prélèvement. **b.** Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.

Classe des éléments B :

V. 1.9. Teneurs en plomb (Pb) :

Les teneurs en plomb relevées dans les algues sont présentes uniquement au niveau des sites S4 (plage de sidi Boucif) et S5 (plage de puits), avec une valeur maximale qui est de l'ordre de 13,318 µg/g enregistrée en S5 au mois de mai 2011. Alors qu'en S6 et S7 aucune trace de Pb n'a été remarquée durant la période d'échantillonnage (voir figure VI.33).

En effet, les sites S4 et S5, présentent des teneurs élevées dépassent les normes limitées par l'AIEA (0,574 µg/g) ce qui traduit qu'il y a une contamination par le plomb.

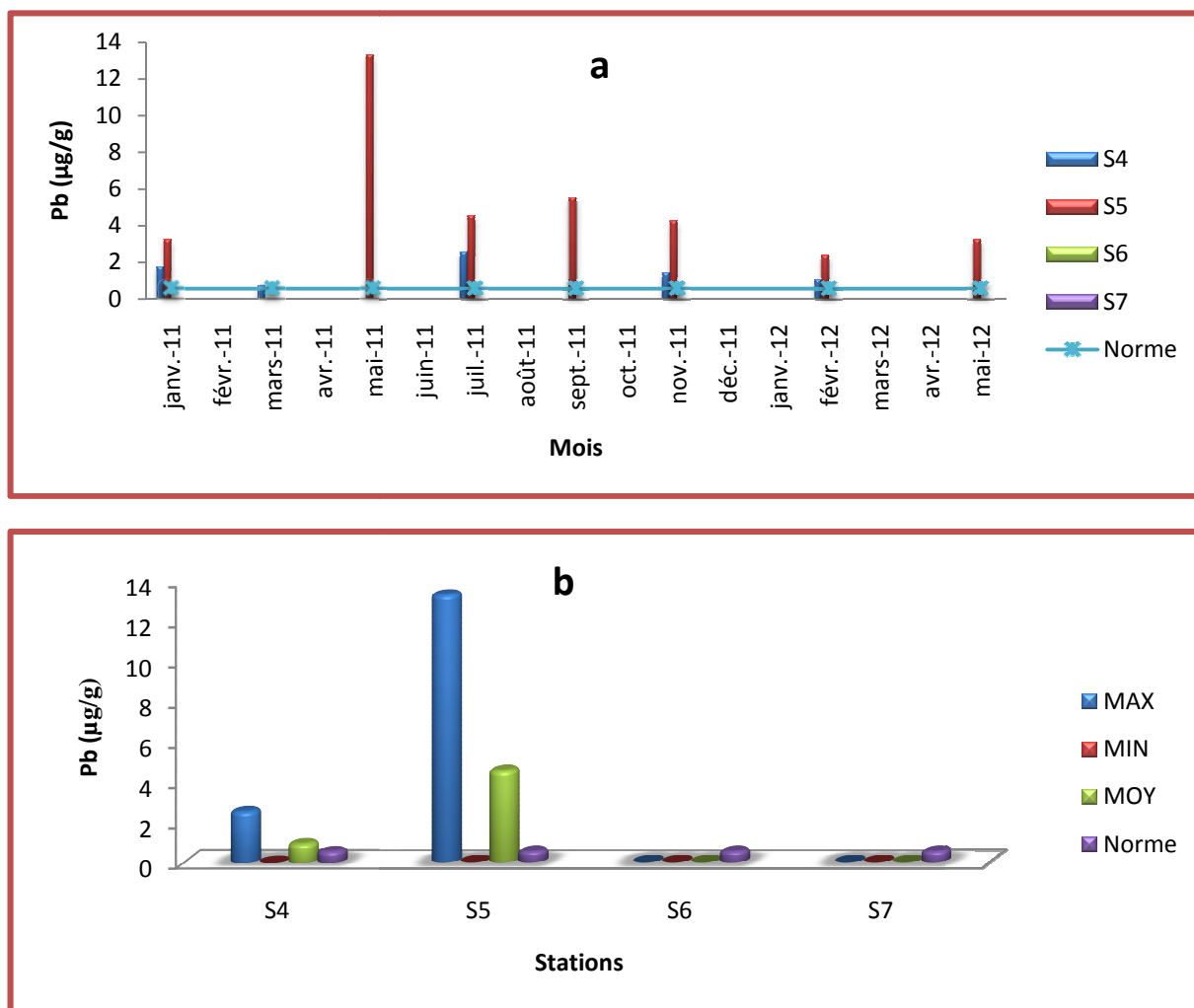


Figure VI. 33: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en **Pb** dans l'algue rouge *corralina elongata* au niveau des sites de prélèvement. **b.** Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.

V. 1.10. Teneurs en cadmium (Cd) :

La distribution spatiotemporelle du cadmium montre des concentrations maximales obtenues au mois de mars 2011 au niveau des sites S5 et S6, soit 0.170 $\mu\text{g/g}$ et 0.191 $\mu\text{g/g}$ respectivement. En effet, une autre augmentation a été observée sur ce dernier site (0.154 $\mu\text{g/g}$, en septembre 2011), tandis qu'une diminution remarquable des valeurs des concentrations signalée pendant le mois de juillet 2011, février 2012 et mai 2012 au niveau des quatre sites et qui atteignent des valeurs nulles. De ce fait, le cadmium présente des teneurs moyennes proches et significatives au niveau de toutes les stations de prélèvement qui sont supérieurs aux normes (0.0173 $\mu\text{g/g}$).

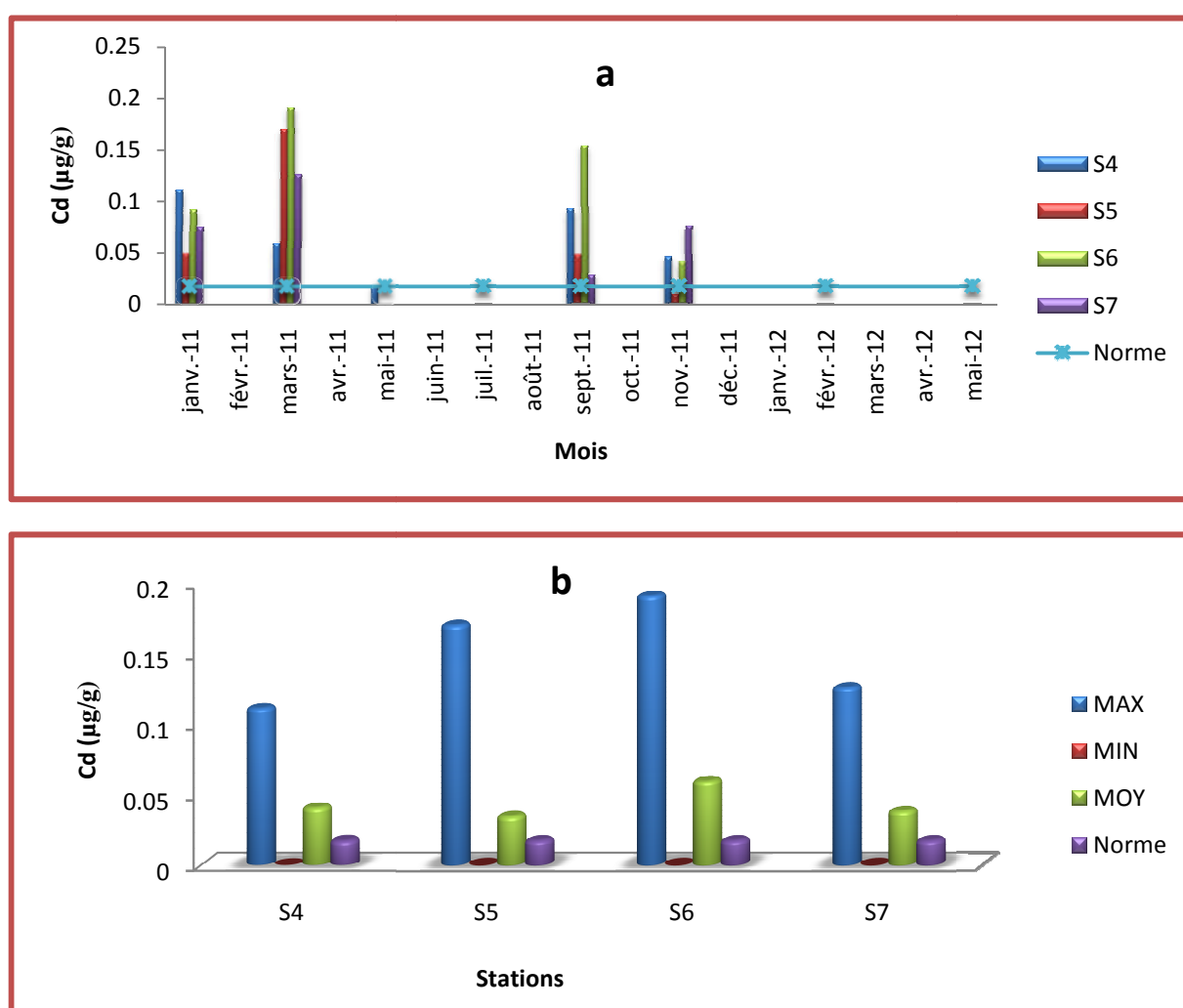


Figure VI. 34: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Cd dans l'algue rouge *Corallina elongata* au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.

V. 1.11. Teneurs en Arsenic (As):

Les algues rouges présentent généralement des concentrations en arsenic assez variables selon la période et le site de prélèvement (Figure VI. 32). Ces variations ne fluctuent pas toujours dans le même sens. Les valeurs limites oscillent entre 0 et 5,491 $\mu\text{g/g}$. le maximum est au niveau du site S6 et le minimum a été relevé en S4, S5, et S6. Aussi, les teneurs en As présentent d'autres pics importants qui sont présents en S4 (5,100 $\mu\text{g/g}$ en janvier 2011), en S7 (4,589 $\mu\text{g/g}$ pendant mars 2011) et en S5 (4.262 $\mu\text{g/g}$ durant mars 2011). En effet, les teneurs moyennes en As varient entre 2.167 $\mu\text{g/g}$ et 3.071 $\mu\text{g/g}$ et présentent une faible différence entre les sites d'études, particulièrement au niveau du site S5, S6 et S7 (voir Figure VI. 35).

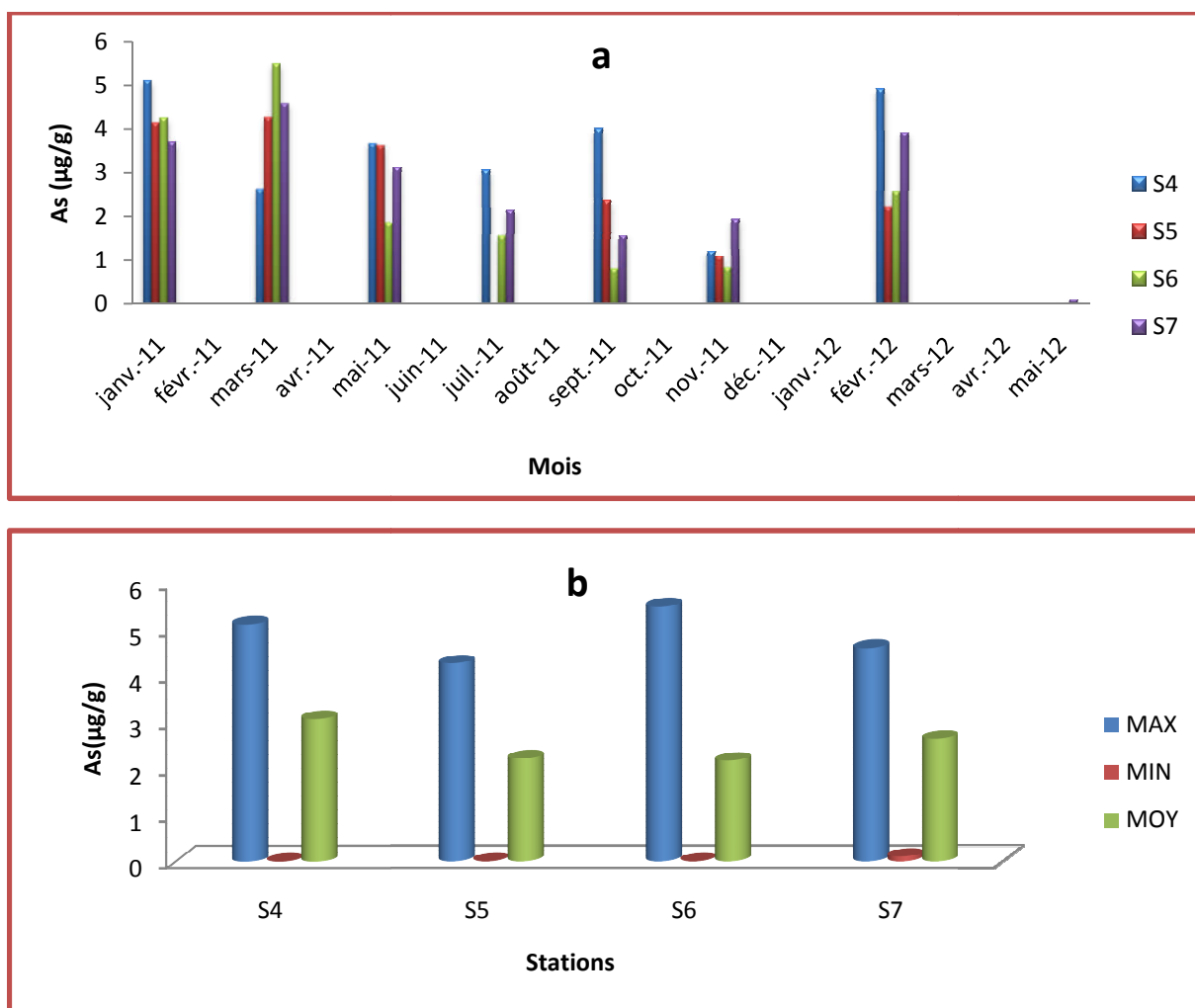


Figure VI. 35: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en As dans l'algue rouge *corralina elongata* au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.

Classe des éléments C :

V. 1.12. Teneurs en Aluminium (Al) :

La gamme des valeurs de concentration en Aluminium est très variable d'un site à l'autre, elle se situe entre 184,422 $\mu\text{g/g}$ et 3806,441 $\mu\text{g/g}$ de PS. Le maximum à été enregistré au site S5 pendant le mois de mai 2012 et le minimum est relevé au niveau du site S7 durant le mois janvier 2011. Les valeurs moyennes sont presque comparables et varient entre 1203.171 $\mu\text{g/g}$ (en S6) et 1941 $\mu\text{g/g}$ (en S4) (Figure VI.36).

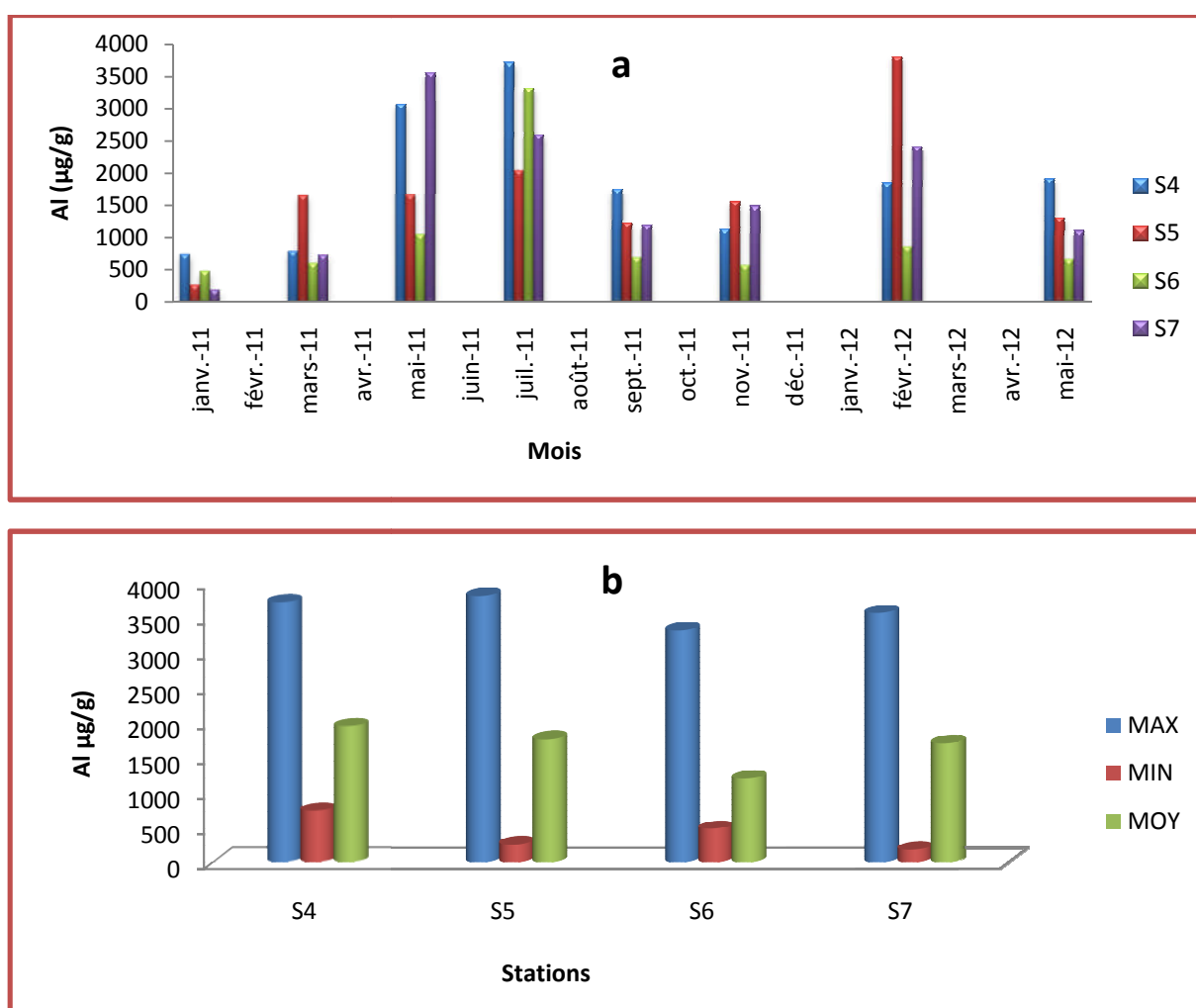


Figure VI. 36: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Al dans l'algue rouge *corralina elongata* au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.

V. 1.13. Teneurs en Bore (B):

La variation temporelle des concentrations en Bore montre des variabilités plus ou moins différentes entre les sites d'étude. Les valeurs maximales et minimales sont respectivement de 89,730 $\mu\text{g/g}$ et 25,393 $\mu\text{g/g}$ pour S7 et S4 respectivement. Dans une moindre mesure, les concentrations moyennes du Bore révèlent des variabilités similaires. La teneur la plus importante est observée au site S7 avec une valeur de 66,143 $\mu\text{g/g}$, alors que les valeurs moyennes au niveau des sites S4, S5 et S6 sont respectivement 52,491 $\mu\text{g/g}$, 54,926 $\mu\text{g/g}$ et 63,918 $\mu\text{g/g}$ (Figure VI. 37).

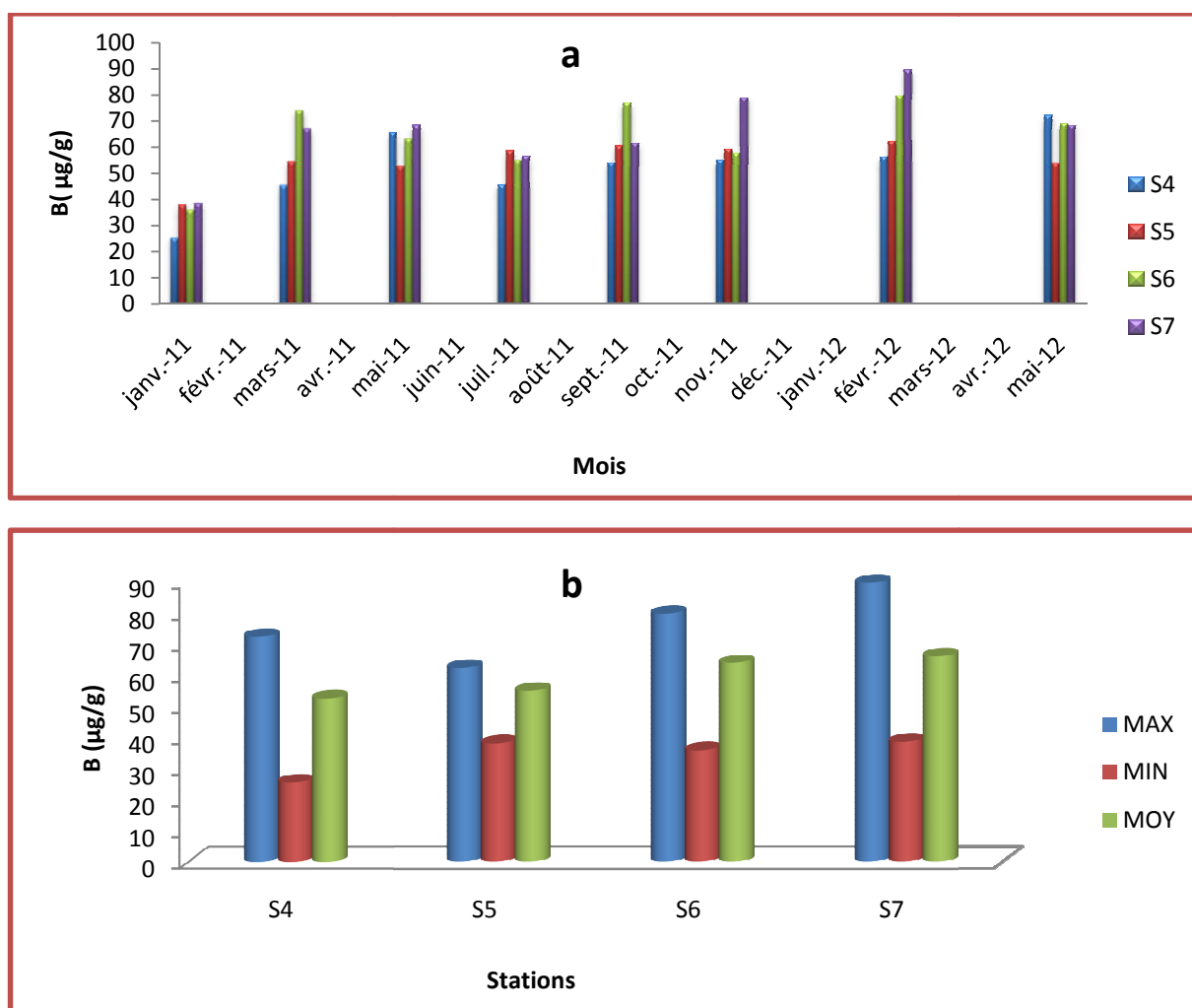


Figure VI. 37: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en B dans l'algue rouge *corralina elongata* au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.

V.1.14. Teneurs en Baryum (Ba) :

Mis à part la campagne de mai 2012, les concentrations en Ba sont les plus élevées au niveau du Site S4. La forte teneur (20,757 µg/g) a été enregistrée en S4 durant le mois de juillet 2011 et la plus faible (4.726 µg/g) est notée au niveau du site S7 en janvier 2011 (figure VI. 38).

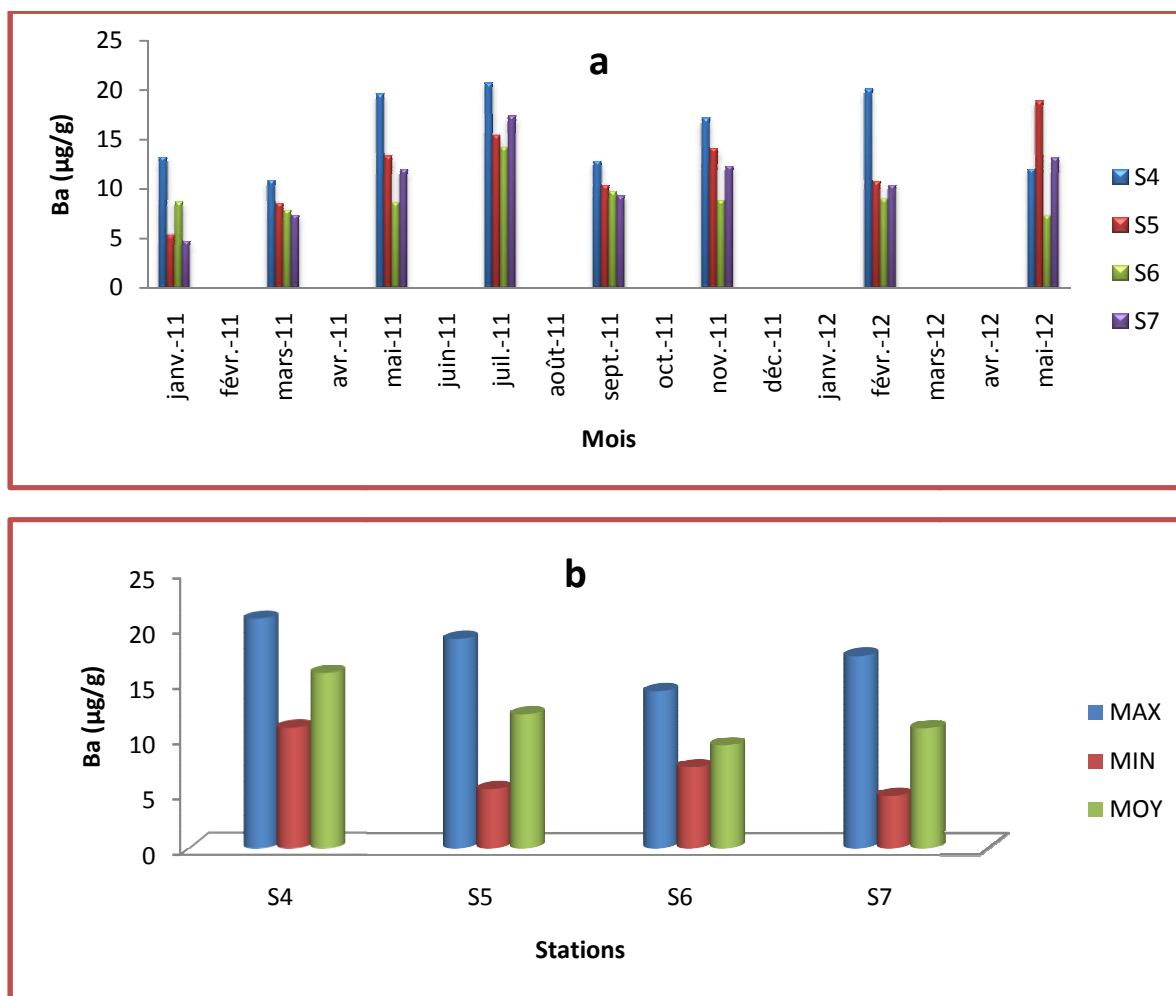


Figure VI. 38: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en **Ba** dans l'algue rouge *corralina elongata* au niveau des sites de prélèvement. **b.** Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.

En revanche, les concentrations en Ba au niveau des sites échantillonnés atteignent leurs maximum en été ; en S4 (20,757 µg/g), S6 (14,202 µg/g) et S7 (17,377 82 µg/g) en juillet 2011 et en S5 (18,913 µg/g) en mai 2012. Par ailleurs, les teneurs

moyennes en Ba sont entre 9.268 $\mu\text{g/g}$ et 15,826 $\mu\text{g/g}$. Ces valeurs se révèlent plus élevées en S4 (15,826 $\mu\text{g/g}$).

V. 1.15. Teneurs en Béryllium (Be):

L'évolution spatiotemporelle du Be au niveau des sites d'étude chez l'algue rouge, montre que les concentrations de cet élément ont été remarquées uniquement en S5 et S7 et cela durant janvier 2011. Les teneurs qui ont été enregistrée au niveau des stations S5 et S7 sont respectivement 0.021 et 0.024 $\mu\text{g/g}$ (Figure VI. 39).

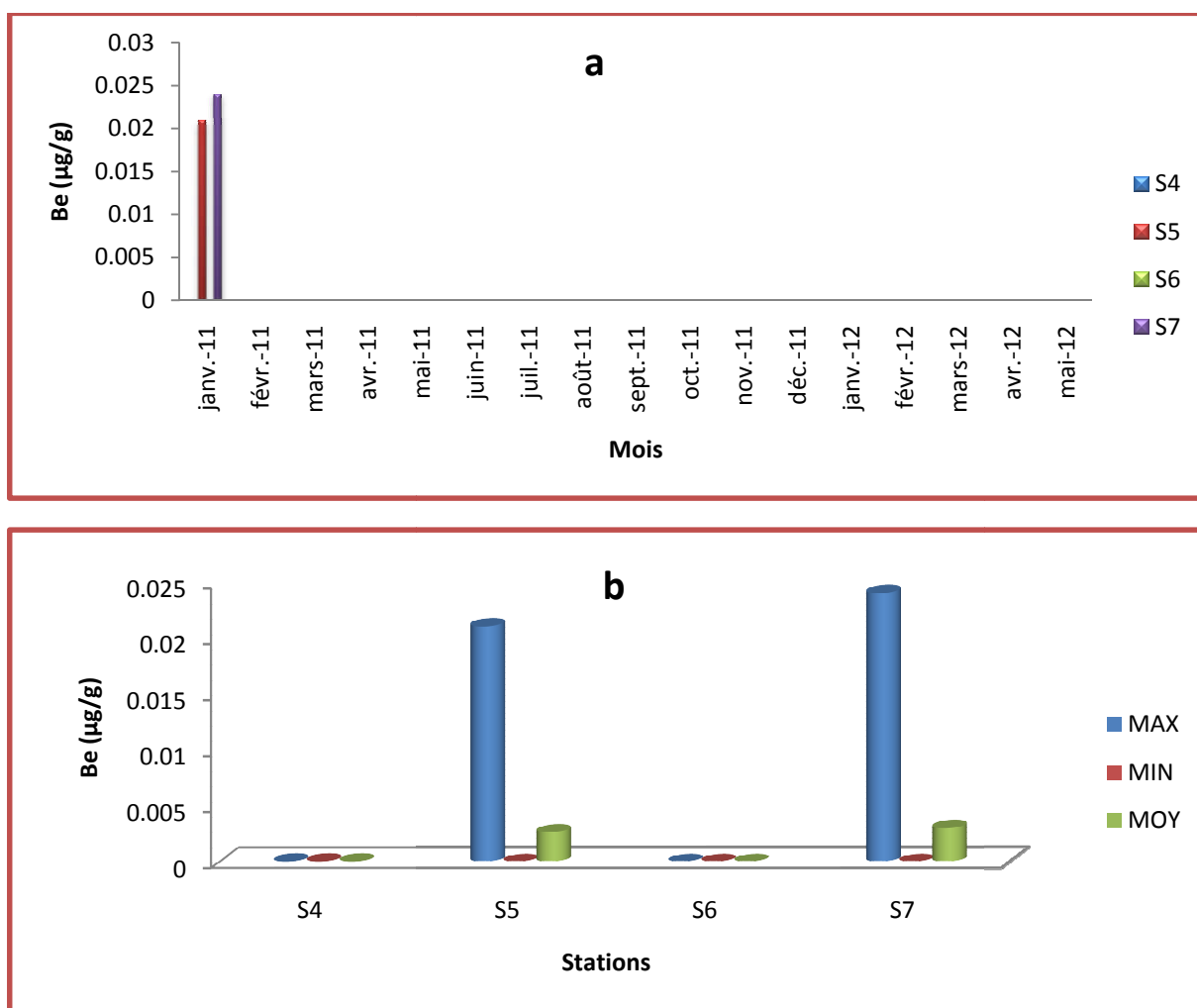


Figure VI. 39: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en Be dans l'algue rouge *Corallina elongata* au niveau des sites de prélèvement. b. Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.

V. 1.16. Teneurs en Lithium (Li):

Les teneurs de Li mesurées dans cette espèce d'algue sont relativement uniformes. La variabilité spatiale à l'inverse de la variabilité temporelle est faible. Pour chaque campagne de prélèvement, pratiquement le même aspect de distribution au niveau de tous les sites échantillonnés est observé. La concentration maximale qui est de l'ordre de (6,827 $\mu\text{g/g}$) a été enregistrée en S4 en juillet 2011 contre un minimum de (2,248 $\mu\text{g/g}$) relevé au mois de janvier 2011 au niveau du même site. En effet, les valeurs moyennes des teneurs du Li sont généralement assez homogènes et varient entre 4,274 $\mu\text{g/g}$ à 4,734 $\mu\text{g/g}$ (Figure VI. 40).

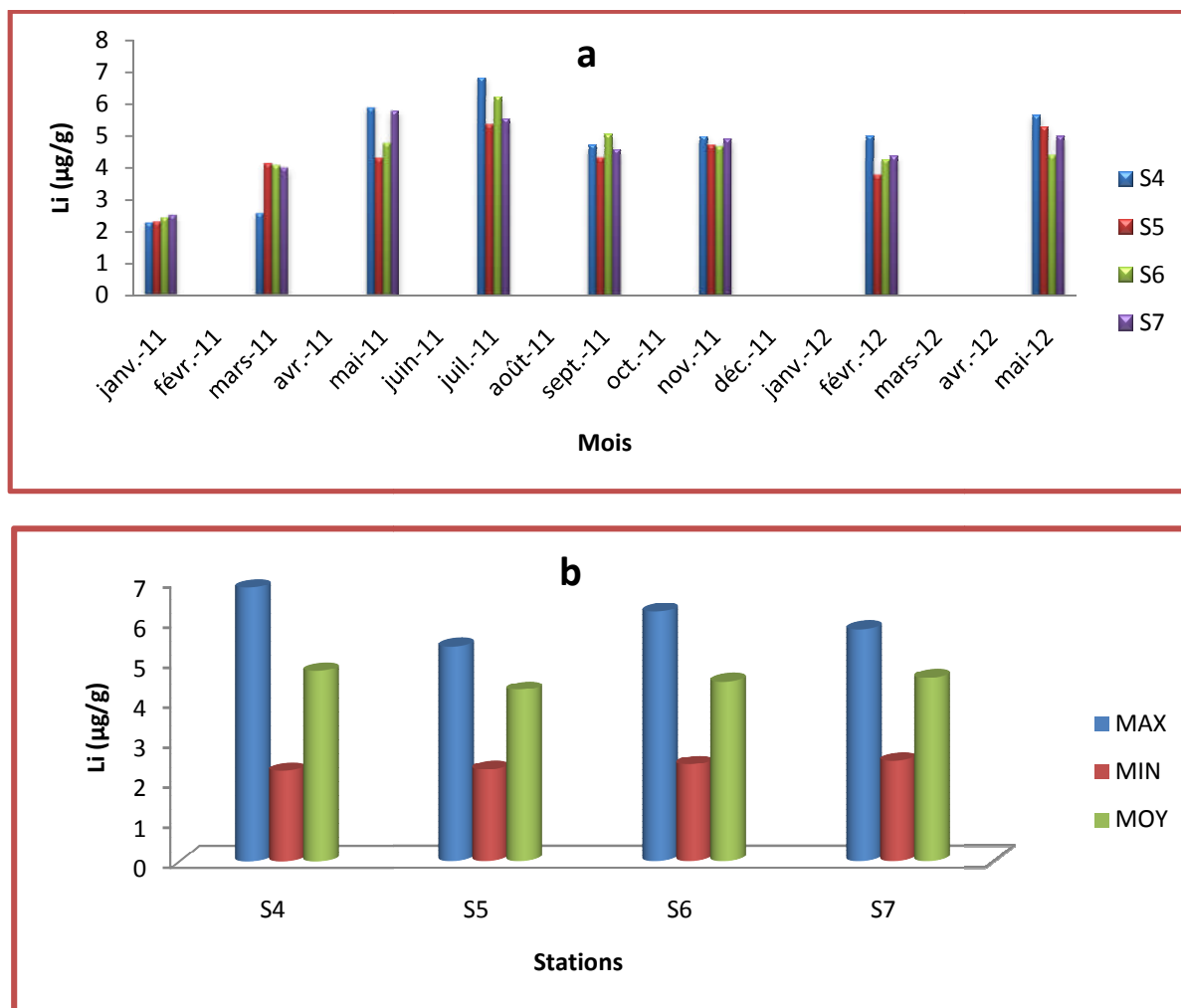


Figure VI. 40: a. Variation spatiotemporelle des teneurs en **Li** dans l'algue rouge *Corallina elongata* au niveau des sites de prélèvement. **b.** Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.

V. 1.17. Teneurs en Titane (Ti) :

Globalement, l'évolution temporelle de la concentration en Titane (Ti) montre une nette variabilité au niveau des sites d'étude et sont le plus souvent très significatives notamment au niveau du site S4. Le maximum est de 118,236 $\mu\text{g/g}$ en PS a été enregistré en S4 pendant le mois de juillet 2011, et le minimum qui est de l'ordre de 3,494 $\mu\text{g/g}$ relevé au niveau du site S7 durant janvier 2011. Par conséquent, les valeurs moyennes des différents sites sont comprises entre 24,520 $\mu\text{g/g}$ et 75,020 $\mu\text{g/g}$ (Figure VI. 41).

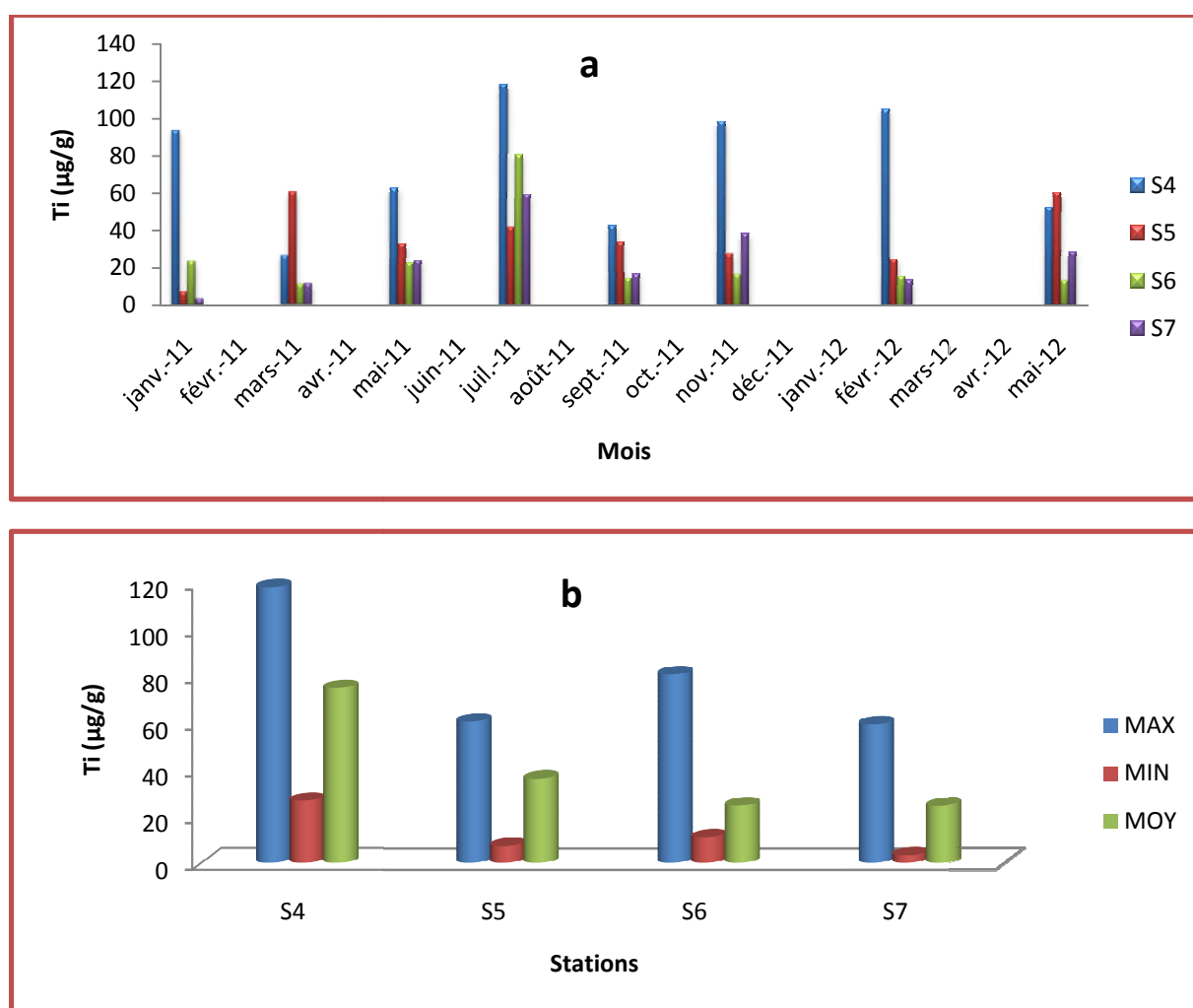


Figure VI. 41: **a.** Variation spatiotemporelle des teneurs en **Ti** dans l'algue rouge *Corallina elongata* au niveau des sites de prélèvement. **b.** Teneurs minimales, maximales et moyennes du même élément.

VI. Discussion de l'accumulation métallique dans l'algue rouge *Corallina elongata* :

Afin, d'évaluer le flux de pollution accumulés dans les algues rouges, nous avons présenté dans le tableau VI.4, les valeurs maximales, minimales et les moyennes des teneurs en éléments traces dans chaque site de prélèvement.

Issu de ces résultats, il apparaît que les métaux analysés (Al, As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, Ti, V et Zn) dans les tissus des espèces collectées ont été détectés dans les échantillons d'algues mais à des degrés de contamination différents, dépendamment du site de prélèvement et de la saison d'échantillonnage. Par conséquent, l'interaction entre le site et la saison d'échantillonnage affecte significativement les teneurs et l'accumulation métallique chez l'algue rouge. Les métaux tels que Fe, Cu, Zn et Mn, sont essentiels puisqu'ils jouent un rôle important dans les systèmes biologiques mais peuvent aussi produire des effets toxiques lorsque l'apport du métal est excessivement élevé (**Türkmen *et al.*, 2005**), en revanche Pb, Ni, Cd et Co sont des métaux toxiques, même à l'état de traces. En effet, dans le cas de Fe, les concentrations obtenues sont très significatives et dépassent la norme de l'AIEA, relative à la méthode d'analyse par ICP (**International Atomic Energy Agency, 2005**) préconisée pour le fer dans les algues (soit 497 µg/g en PS). Les teneurs les plus élevées ont été détectées dans les échantillons collectés au niveau du site S4, soit un maximum enregistré de 2608,839 µg/g de PS. Les plus faibles teneurs en Fe ont été observées dans les échantillons d'algues rouges collectées au niveau du site S7 (plage Rechgoun). Toutefois, les valeurs observées (maximale et moyenne) dans cette station restent au dessus du seuil préconisé pour le Fe chez les algues. Les concentrations en Zn enregistrées chez l'algue rouge, au niveau de tous les sites, restent bien en dessous de la norme établie par l'AIEA (2005) (soit 128 µg/g de PS) pour l'accumulation du zinc chez l'algue. Néanmoins, les algues recueillies au niveau du site S5 sont les plus enrichies en Zn et cela durant presque toute la période d'échantillonnage.

Quant au plomb Pb, les variations spatio-temporelles des teneurs sont significatives et dépassent les normes limitées par l'AIEA (0,574 µg/g) notamment pour le site S5 (site

Ferphos au niveau du port de Beni Saf), où une très forte contamination (13,318 µg/g déterminée au mois de mai 2011) a été observée chez l'algue recueillie au niveau de ce site. Cependant, aucune trace de Pb n'a été détectée au niveau des sites S6 et S7. Cela pourrait s'expliquer par le fait que les sites S4 et S5 se trouvent à proximité des collecteurs drainant les effluents, alors que S6 et S7 sont des sites balnéaires. De plus, ces fortes teneurs en Pb peuvent s'expliquer, au niveau de S5, par l'impact de l'activité portuaire.

D'autre part, les teneurs observées en Cu sont très faibles. Pour la quasi-totalité des échantillons, les concentrations les plus élevées ont été notées au niveau du Site S5, avec un pic de 4,824 µg/g en PS. Des échantillons issus de plusieurs campagnes d'échantillonnage, au niveau des sites S4, S6 et S7, ne contenaient aucune trace de Cu.

Au vue des observations précédentes, Il apparait que, comme dans le cas du Pb et Zn, les valeurs maximales et moyennes des concentrations de Cu en S5 sont plus élevées que celles observées dans les autres sites. Ceci serait peut être en relation avec le déversement des effluents urbains au niveau du port et aussi à l'activité portuaire. D'autre part, les valeurs limites des teneurs en Cr s'échelonnent entre 0.312 et 4.515 µg/g en PS, relevées dans les algues recueillies dans les stations S6 et S4 respectivement. Les pics enregistrés en Cr chez l'algue rouge *Corallina élongata* sont à la limite du seuil recommandé par l'AIEA. Quant aux teneurs en Ni, nous avons relevé des variations significatives au cours des campagnes de prélèvement. Les concentrations maximales observées dans tous les sites dépassent la norme AIEA (0,571 µg/g en PS). Toutefois, la plus grande teneur en Ni a été enregistrée chez les algues recueillies au niveau du port (S5). Alors que pour le Cobalt, les teneurs enregistrées ne sont pas significatives. Le maximum déterminé est de 0,914 µg/g en PS au niveau du site S4. A l'inverse, les teneurs moyennes en Cd étaient très significatives chez l'algue *Corallina élongata* recueillie au niveau des quatre stations et dépassaient le seuil préconisé par l'AIEA (soit 0.0173 µg/g en PS). Dans le cas du Mn, d'importantes fluctuations de la teneur ont été observés d'un site à un autre. Malgré que les teneurs moyennes ne dépassent pas le seuil admissible pour le Mn, il n'en est pas de même pour l'accumulation maximale enregistrée au niveau de S4, avec

un pic de 115.815 µg/g. Quant au vanadium, il a été détecté dans tous les échantillons d'algues, avec un maximum de 16.059 µg/g remarquée dans l'algue collectée dans le site S4.

Enfin, si nous nous référons aux normes établies par l'IAEA (2005), nous pouvons constater que les concentrations des éléments métalliques contenus dans les échantillons d'algue rouge *Corallina elongata*, reflètent une nette contamination par le Fe, Pb, Cd, Mn et le Ni, tandis que les concentrations de Zn, le Cu, le Co, le Cr restent au dessous des valeurs recommandées par IAEA. Il est possible que l'accumulation de ces derniers chez l'algue ne soit pas influencée par le milieu environnant, ou que la biodisponibilité de ces éléments soit plus faible. Par conséquent, il semble que la bioaccumulation de ces métaux par *Corallina elongata* soit influencée par d'autres facteurs. En effet, des auteurs (Ho, 1990a ; Carlson et Erlandsson, 1991 ; Karez et al., 1994 ; Villares et al., 2002 ; Suzuki et al., 1995; Gledhill et al., 1997) ont rapporté que de nombreux facteurs peuvent influencer la capacité de la biodisponibilité des métaux dans les algues. Hormis les propriétés des paramètres physico-chimiques, dont les principaux facteurs sont le pH, la salinité, la température, la lumière, les particules et matières organiques, d'autres facteurs tels que les conditions de l'eau, le stade de développement et la variation dans la croissance et la composition chimique des algues peuvent influencer le modèle d'accumulation.

VI.1.Variation saisonnière de l'accumulation des métaux chez l'algue rouge:

Issus des résultats donnés dans le tableau VI.4 et des observations qui en ressortent, il apparaît que les concentrations des métaux trouvées chez *Corallina elongata* sont généralement assez variables selon les sites, selon les campagnes de prélèvement (saisons) et selon la nature du métal.

La variation saisonnière du Fe est importante et la station S4 présente la teneur la plus élevée durant toute la période d'échantillonnage (à l'exception de deux prélèvements mars 2011 et mai 2012). Un pic de concentration est observé au mois de juillet 2011.

La teneur en Mn augmente significativement en été et atteint un maximum de 115.8 µg/g enregistré au niveau de S4 en juillet 2011.

L'évolution des teneurs en Zn montre des fluctuations saisonnières, accentuées en été. La teneur la plus élevée (93,160 µg/g en PS) a été observée au site S5 (au niveau du port) au mois de juillet, alors que des valeurs minimales sont enregistrées au printemps au niveau des sites S2, S3 et S4.

Les variations saisonnières dans le cas de Pb et Cu sont similaires et prononcées, dans l'ensemble. Une nette augmentation est observée du printemps à l'été 2011 et une nette diminution de l'été au printemps au courant de l'année suivante. La valeur maximale relevée est de 13,31 µg/g en Pb déterminée au mois de mai 2011 et de 4.824 µg/g en Cu détectée au mois de juillet 2011 observée chez l'algue recueillie au site S5 (au niveau du port).

Par ailleurs, une augmentation significative de la concentration de Ni est observée de l'hiver à l'été de la première année d'échantillonnage, préférentiellement dans le site S4, en outre une nette diminution est observée, préférentiellement dans le site S5.

En revanche, la variation saisonnière de Co et Cd est fluctuante et différente de celle des autres métaux étudiés. Les plus fortes concentrations ne sont pas détectées en été. Le plus grand enrichissement en Cd chez l'algue rouge a été observé en mars, au niveau de la station S6, alors qu'en Co il est détecté en janvier 2011, au niveau de la station S4.

Dans une certaine mesure, le vanadium marque une variation saisonnière régulière au niveau de certains sites étudiés (S4 et S6); une augmentation progressive des teneurs en V à partir du mois de janvier jusqu'au juillet, puis une diminution observée à partir de septembre.

Nos résultats montrent que l'accumulation des métaux : Fe, Zn, Cu, Cr, Pb, dans l'algue *Corallina elongata* est plus forte en été et diminue en hiver. Il en est de même pour les concentrations des éléments tels que (Al, Ba, Li et Ti) qui augmentent pendant la saison sèche correspondant à la période estivale, et diminuent durant la saison humide correspondant à la période hivernale et printanière. En revanche, les concentrations en Co, Cd ont tendance à s'accumuler dans l'algue, en période hivernale. Le même ordre a été signalé pour le As et Be. Or, pour le B la répartition

des concentrations est presque uniforme durant toute la période du suivi, elles se sont révélées avec aucun modèle saisonnier clair.

Ces variations peuvent s'expliquer par le taux élevé de photosynthèse au cours de cette saison, ce qui favoriserait l'assimilation des métaux. Toutefois, la mobilisation des métaux dans les sédiments dans les zones couvertes par de grandes quantités de macro-algues pourraient contribuer à cette accumulation (**Catsiki et Papathanassiou, 1993**).

La variation saisonnière des concentrations des métaux dans l'algue a été rapportée dans d'autres travaux antérieurs (**G.W. Bryan et al., 1973 ;R. Fuge., 1973 ;O. Rönnberg., 1990 ;V.A. Catsiki., 1991 ;P. Miramand., 1992 ;Kaimoussi., et al., 2005**), mais à des différences observées d'une étude à une autre, du point de vue de la saison d'accumulation maximale du métal, dépendamment du type d'algue, tandis que d'autres auteurs ont noté l'absence d'une telle variation (**Young et Langille, 1958 ; Haug et al., 1974; Shiber, 1980**).

Nos observations sont en accord avec celles de travaux de **Kaimoussi., et al (2005)**, où la concentration de cinq métaux traces (Cd, Cu, Fe, Mn et Zn) chez l'espèce d'algue *Fucus spiralis* de la ville d'El Jadida augmentent généralement de l'hiver à l'été, en fonction du site de prélèvement. À l'exception du Cd, où la concentration la plus élevée a été détectée en janvier. Des résultats similaires ont été rapportés par **Catsiki et Papathanassiou (1993), Villares et al. (2002) et Merceron et al. (2007)** et qui montrent que l'accumulation des métaux chez l'Ulve est à son maximum en été (mai-juillet).

VI.2.Rôle des interactions métalliques dans l'algue rouge :

Les interactions métalliques dans l'algue rouge sont présentées par une matrice de corrélation, illustrée dans le tableau VI.5. Il apparaît que Fe et Ti soit significativement et positivement corrélés (**0,940**, $p < 0.0001$). Ainsi que le Fe soit significativement et positivement corrélé avec Mn (**0,733**, $p < 0.0001$) ce qui est en accord avec le fait que manganèse et le fer présentent une grande similitude des rôles biochimiques dans l'environnement marin.

D'autres corrélations sont aussi significatives telle que Fe- Cr (0,855, $p < 0.0001$), Fe-Ba (0,835) et Fe-Al (0,685) de même que Mn-Cr (0,717, $p < 0.0001$), Mn-V (0,566) et Zn-Pb (0,674) et Zn-Cu (0,776, $p < 0.0001$),

Ces différentes corrélations montrent que le Fer influencent la bioaccumulation des autres oligo-éléments tels que Ti, Mn, Ni, Li et V mais aussi Al, Ba, Cr et Pb (à un degré très faible). En revanche, des corrélations négatives sont observées entre le Cd et les autres métaux.

Le Tableau VI.5: Matrice de corrélation entre les ETM analysés chez l'algue rouge *Coralina elongata* du littoral de Ain Temouchent

	Al	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	Ti	V	Zn
Al	1																
As	-0,238	1															
B	0,058	-0,292	1														
Ba	0,762	-0,149	-0,072	1													
Be	-0,340	0,216	-0,397	-0,429	1												
Cd	-0,473	0,483	-0,115	-0,430	0,090	1											
Co	-0,231	0,155	-0,587	0,078	0,111	0,334	1										
Cr	0,898	-0,181	-0,168	0,862	-0,324	-0,362	0,119	1									
Cu	0,160	-0,028	-0,405	0,222	0,059	-0,134	-0,040	0,244	1								
Fe	0,685	0,038	-0,399	0,835	-0,304	-0,243	0,279	0,855	0,236	1							
Li	0,779	-0,442	0,464	0,642	-0,485	-0,431	-0,317	0,651	-0,172	0,431	1						
Mn	0,575	-0,156	-0,135	0,753	-0,321	-0,278	0,331	0,717	-0,172	0,733	0,639	1					
Ni	0,287	0,197	-0,373	0,324	-0,054	-0,005	0,400	0,458	0,349	0,468	0,079	0,411	1				
Pb	0,084	-0,005	-0,243	0,199	0,013	-0,241	-0,062	0,156	0,688	0,109	-0,040	0,022	0,342	1			
Ti	0,559	0,064	-0,338	0,810	-0,295	-0,169	0,349	0,763	0,069	0,940	0,432	0,759	0,395	0,070	1		
V	0,386	-0,112	0,029	0,348	-0,292	0,027	0,257	0,418	-0,448	0,395	0,532	0,566	0,045	-0,409	0,449	1	
Zn	0,271	-0,165	-0,019	0,332	-0,109	-0,203	-0,232	0,327	0,776	0,203	0,191	0,140	0,390	0,674	0,098	-0,431	1

VI.3. Rôle des propriétés physico-chimiques du milieu marin sur l'accumulation des métaux traces dans l'algue rouge:

L'effet des propriétés physico-chimiques du milieu marin sur l'accumulation des métaux traces dans l'algue rouge a été évalué par une matrice de corrélations, illustrée dans le tableau VI.6, entre les principales caractéristiques du milieu marin et les teneurs métalliques.

A l'issue de cette matrice, il apparaît que, les corrélations entre pH, qui caractérise l'acidité du milieu, et les teneurs métalliques ne sont pas significatives. En effet, les coefficients de corrélation sont soit très faibles ou négatifs.

La salinité et la conductivité sont corrélées chacune d'une manière similaire à tous les métaux étudiés. En effet, des corrélations positives et moins significatives entre la salinité/conductivité et As, Cd, Co, Mn, Ni et Ti alors que des corrélations positives mais très faibles sont observées entre la salinité/ conductivité Be, Fe et Ti.

D'autres corrélations positives et moyennement significatives sont observées entre les orthophosphates et Cu. Elles sont moins significatives avec Be, Co, Ni et Pb.

La corrélation entre orthophosphates et Ni est positive mais très peu significative (0,008), alors qu'avec Cd, Zn, Cr elle est très faible et négative, ce qui n'est pas en accord avec des travaux antérieurs (**Yu et Wang, 2004; Lee et Wang, 2001; Wang et al., 2007**) qui ont rapporté que les concentrations élevées des éléments nutritifs facilitent généralement la biosorption de Cd, Zn, Cr et Ni par les algues.

Les nitrites sont fortement et positivement corrélés à Pb mais faiblement à Cu, Mn, Ni et Zn, alors qu'ils sont faiblement et négativement corrélés aux autres métaux.

Les chlorures sont faiblement et positivement corrélés au Be, Cd et Co et très faiblement à B, Mn, Ni et Ti, alors qu'ils sont anti-corrélés avec tout le reste des métaux.

Le Tableau VI.6 : Matrice de corrélation entre les éléments métalliques et les paramètres hydrologiques de l'eau de mer chez l'algue rouge *Corallina elongata*, du littoral de la région de Ain Temouchent.

	Al	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	Ti	V	Zn
pH	0,136	-0,083	0,031	0,040	0,037	-0,074	-0,269	0,021	-0,137	0,142	0,119	0,129	-0,414	-0,353	0,119	0,022	-0,268
T(°C)	0,483	-0,506	0,081	0,330	-0,263	-0,224	-0,042	0,438	0,069	0,259	0,621	0,483	0,257	0,074	0,193	0,539	0,199
CE (ms/cm) à 25°C	-0,101	0,261	-0,044	-0,044	0,055	0,238	0,174	-0,084	-0,097	0,042	-0,090	0,101	0,102	-0,030	0,082	-0,153	-0,157
Salinité	-0,103	0,262	-0,039	-0,038	0,051	0,241	0,179	-0,082	-0,094	0,045	-0,089	0,103	0,101	-0,030	0,082	-0,159	-0,153
P₂O₅ (mg/l)	-0,103	-0,044	-0,233	-0,040	0,014	-0,025	0,069	-0,069	0,460	-0,055	-0,332	-0,181	0,008	0,115	-0,118	-0,303	-0,303
NO₂⁻ (µg/l)	-0,096	-0,0058	-0,066	-0,035	-0,086	-0,100	-0,029	-0,098	0,311	-0,169	-0,004	0,017	0,078	0,724	-0,141	-0,182	0,289
Cl⁻ (g/l)	-0,138	-0,0058	0,056	-0,120	0,103	0,320	0,174	-0,145	-0,281	-0,097	-0,034	0,034	0,047	-0,074	0,019	-0,052	-0,258

VII. Résultats de l'accumulation des métaux chez l'algue Brune *Dictyota dichotoma*:

VII.1. Evaluation de la variation temporelle des teneurs métalliques chez l'algue Brune *Dictyota dichotoma*:

L'algue brune a été recueillie au niveau de Chatt El Hillel lors de l'année 2011(du mois de janvier au mois de novembre). Cette espèce a été choisie comme espèce cible pour évaluer l'accumulation des éléments traces métalliques : Al, As, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sc, Ti, V, Zn.

Les résultats des analyses des éléments traces métalliques réalisés dans les échantillons d'algue brune lors des différentes campagnes de prélèvement sont représentés dans le tableau VI.7

Tableau VI.7 : Teneurs métalliques ($\mu\text{g/g}$ de PS) accumulées dans l'algue brune *Dictyota dichotoma*, collectée au niveau de Chatt El Hillel (côte de Ain Témouchent).

Métal	Moyenne	Max	Min	Normes <i>AIEA, 2005</i>
Al	1466.20	3790.274	312.706	-
As	36.011	47.579	18.228	-
B	194.20	238.081	151.714	-
Ba	24.57	38.139	12.832	-
Cd	1.18	1.551	0.378	0.0173
Co	0.59	1.705	0	3.33
Cr	1.89	4.955	0.272	4.57
Cu	10.18	21.819	3.228	23.2
Fe	1812.67	4178.758	883.453	497
Li	1.51	3.490	0.689	-
Mn	60.73	154.016	27.650	67.5

Mo	0.041	0.110	0	-
Ni	3.33	5.185	1.749	0.571
Pb	3.16	5.873	2.133	0.574
Sc	0.151	0.408	0	-
Ti	82.58	226.494	19.421	-
V	3.68	12.038	0	-
Zn	56.87	103.685	30.439	128

Classe des éléments A :

VII.1.1. Teneurs en Fer (Fe) :

Les résultats obtenus montrent que le fer est présent dans les algues de cette station à des concentrations élevées pour l'ensemble de l'année étudiée. Par ailleurs, les teneurs de cet élément métallique sont variables, fluctuent entre 883.453 et 4178.758 $\mu\text{g/g}$. La plus forte concentration est observée en juillet 2011, tandis que la plus faible a été marquée en janvier 2011 avec la valeur moyenne de Fe est de l'ordre de 1812.67 $\mu\text{g/g}$. (Figure VI. 42). Les teneurs issues de cette station dépassent largement la valeur limite de 497 $\mu\text{g/g}$ préconisée par l'AIEA(2005).

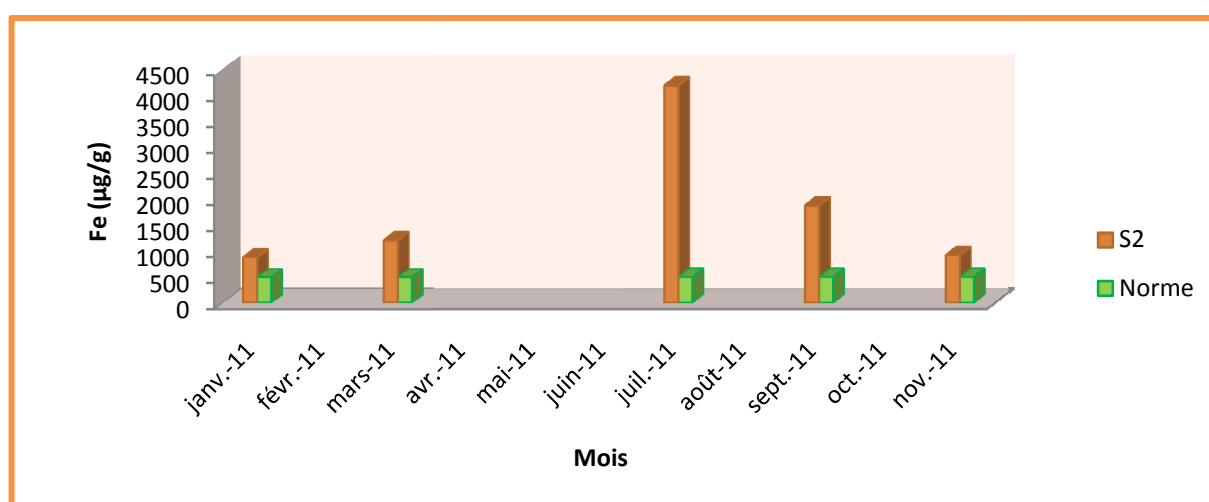


Figure VI. 42 : Variation temporelle des teneurs en Fe dans l'algue brune *Dictyota dichotoma* collectée au niveau de Chatt El Hillel.

VII.1.2. Teneurs en Zinc (Zn):

Les teneurs relevées en zinc varient de 30.439 $\mu\text{g/g}$ à 103.685 $\mu\text{g/g}$, enregistrées en mars 2011 et janvier 2011, respectivement (voir Figure VI. 43).

Les concentrations moyennes en Zn indiquent 56.87 $\mu\text{g/g}$ relevée au niveau du site Chatt El Hillel. Toutefois, la teneur maximale en ce métal enregistrée pendant cette période (103.68 $\mu\text{g/g}$) n'atteint pas la valeur maximale admissible qui est fixée à 128 $\mu\text{g/g}$.

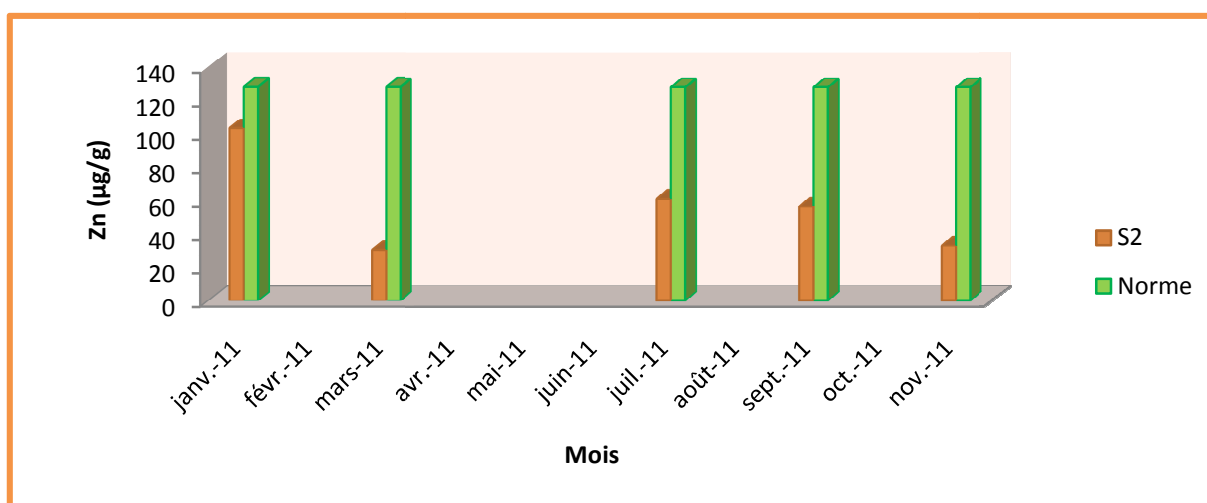


Figure VI. 43 : Variation temporelle des teneurs en Zn dans l'algue brune *Dictyota dichotoma* collectée au niveau de Chatt El Hillel.

VII.1.3. Teneurs en Cuivre (Cu) :

La variation de la concentration en cuivre est représentée dans la figure VI. 44. Les teneurs en Cu sont comprises entre 3.228 $\mu\text{g/g}$ et 21.819 $\mu\text{g/g}$, avec une moyenne de 10.18 $\mu\text{g/g}$. La plus faible concentration est obtenue en septembre 2011 tandis que la plus forte concentration a été détectée au mois de mars 2011.

aucune différence significative n'a été remarquée pour le reste des campagnes qui a suivi ce pic (de mars 2011), de sorte que les concentrations ont demeuré, dans une certaine mesure, stables au voisinage de 3 $\mu\text{g/g}$, jusqu'au mois de novembre 2011 où une nette augmentation a été observée (18.588 $\mu\text{g/g}$). Toutefois, les teneurs en Cu

détectées dans les algues étudiées dans ce site restent au dessous de la limite maximale (23.2 µg/g) fixées par l'AIEA.

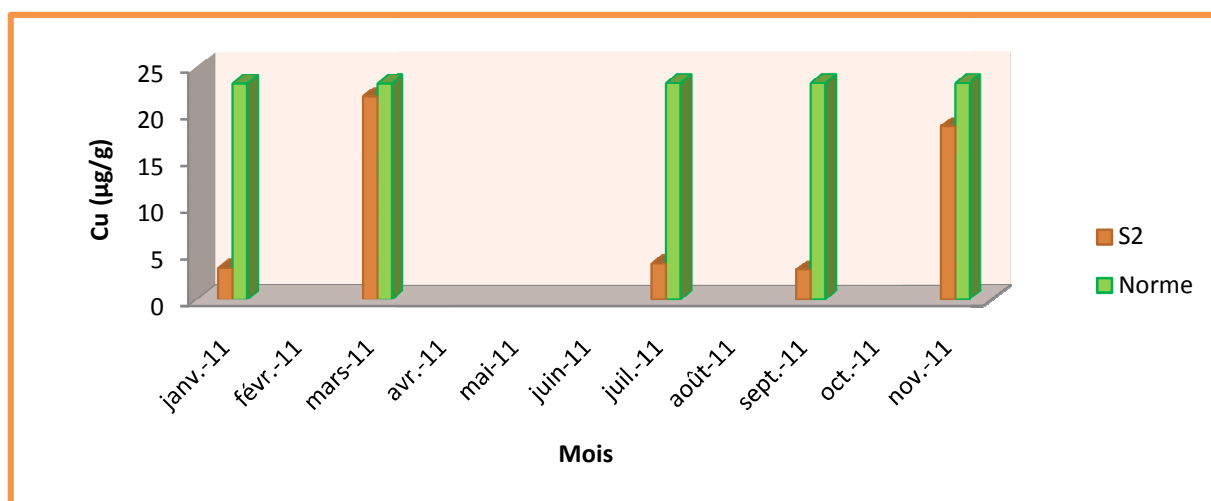


Figure VI. 44 : Variation temporelle des teneurs en Cu dans l'algue brune *Dictyota dichotoma* collectée au niveau de Chatt El Hillel.

VII.1.4. Teneurs en Chrome (Cr) :

L'histogramme des concentrations annuelles en chrome a montré une grande variabilité temporelle (voir figure VI. 45). Les teneurs s'échelonnent entre 0.272 µg/g valeur minimale obtenue en période printanière (novembre 2011) et 4.955 µg/g valeur maximale notée en période estivale (juillet 2011). La plus forte valeur notée durant la la période d'échantillonnage dépasse légèrement la norme de l'AIEA (4.57 µg/g).

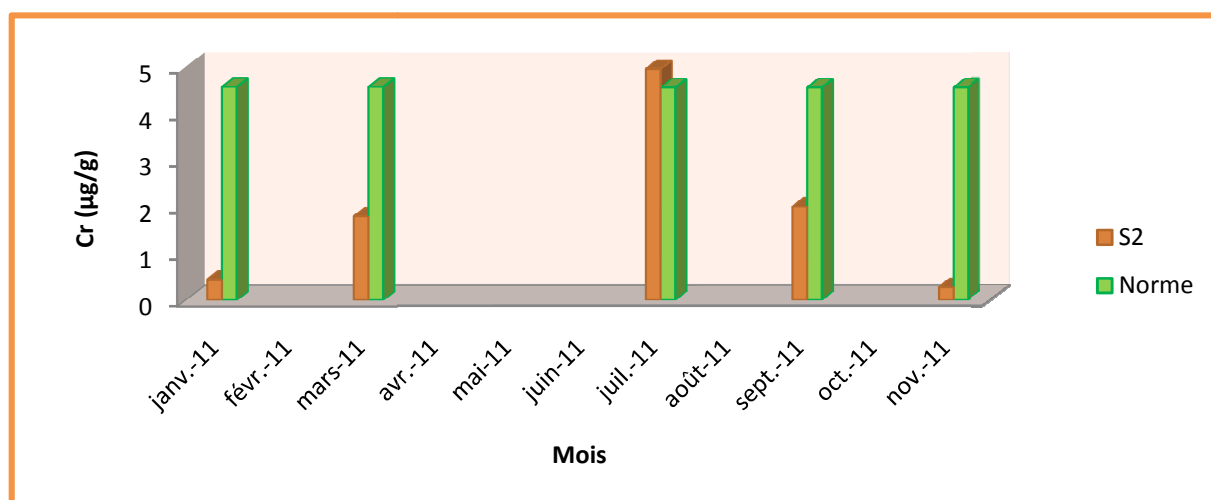


Figure VI. 45 : Variation temporelle des teneurs en Cr dans l'algue brune *Dictyota dichotoma* collectée au niveau de Chatt El Hillel.

VII.1.5. Teneurs en Nickel (Ni) :

La variation temporelle des teneurs en nickel montre une légère fluctuation des valeurs (voir figure VI.46). Ces dernières sont comprises entre une valeur minimale de 1.749 $\mu\text{g/g}$ enregistrée en novembre 2011 et une valeur maximale observée durant le mois de juillet 2011 (5.185 $\mu\text{g/g}$). Ces valeurs de concentrations restent largement inférieures aux lignes directrices appliquées par l'AIEA (23.2 $\mu\text{g/g}$).

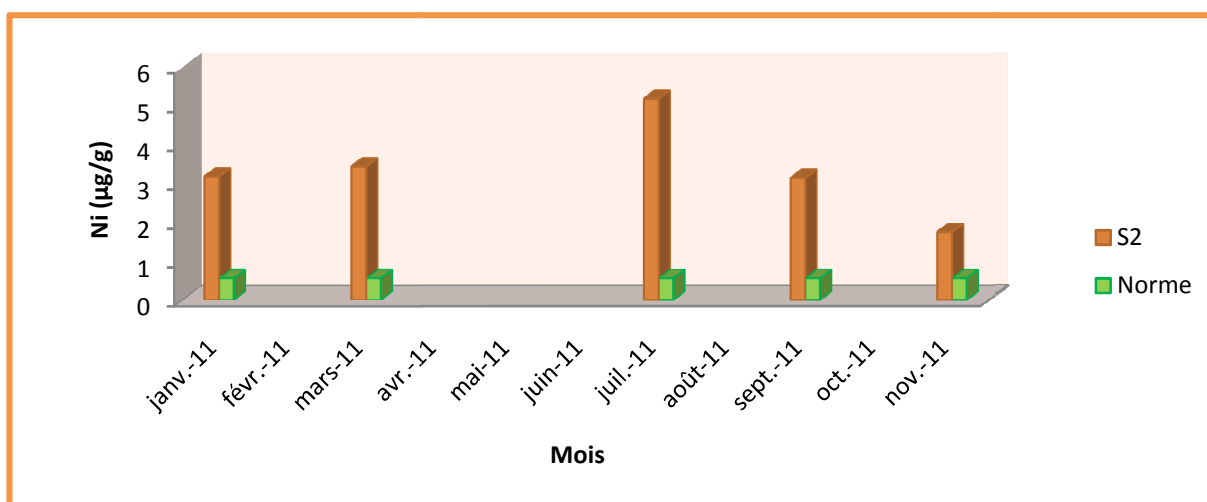


Figure VI. 46 : Variation temporelle des teneurs en Ni dans l'algue brune *Dictyota dichotoma* collectée au niveau de Chatt El Hillel.

VII.1.6. Teneurs en Cobalt (Co) :

Les valeurs des concentrations en cobalt dans les algues brunes varient de 0 à 1.705 $\mu\text{g/g}$ de poids sec (voir Figure VI. 47). La concentration la plus élevée est observée au mois de juillet 2011 et la plus faible teneur a été marquée au mois de novembre. Les valeurs médianes des teneurs en Co se situent autour de 0.6 $\mu\text{g/g}$. Les teneurs observées pour cet élément, sont toutes inférieures à la norme de l'AIEA (3.33 $\mu\text{g/g}$).

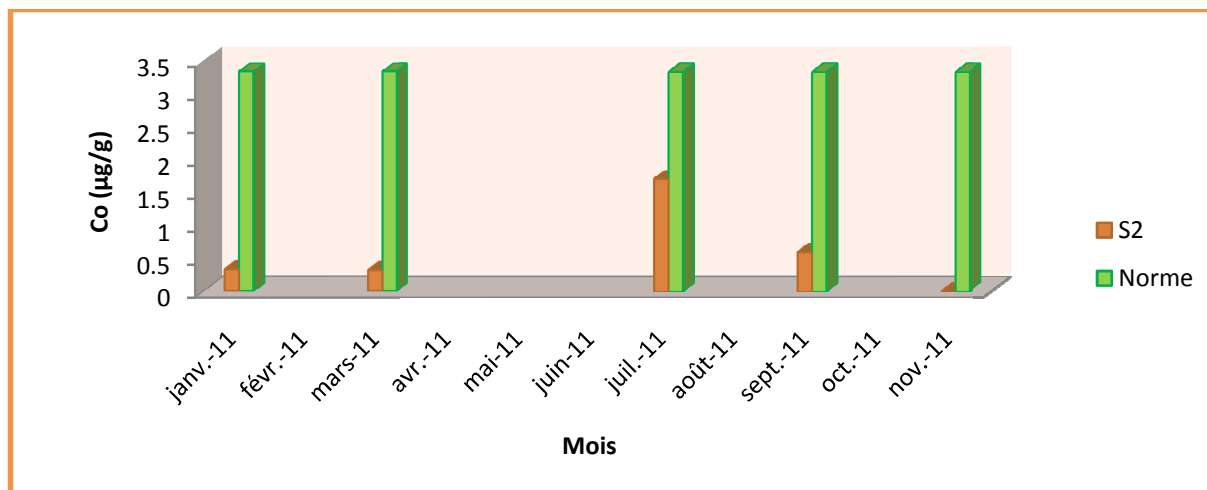


Figure VI. 47 : Variation temporelle des teneurs en Co dans l'algue brune *Dictyota dichotoma* collectée au niveau de Chatt El Hillel.

VII.1.7. Teneurs en Manganèse (Mn) :

La figure VI. 48, illustrant la variation temporelle des teneurs en Manganèse révèle une forte concentration qui est de l'ordre de 154.016 µg/g enregistrée durant la saison estivale (juillet 2011), dépassant la norme (67.5 µg/g) préconisée par l'AIEA. Les teneurs en Mn des autres prélèvements sont restées en dessous de la norme. La concentration moyenne en Mn est de 60.73 µg/g.

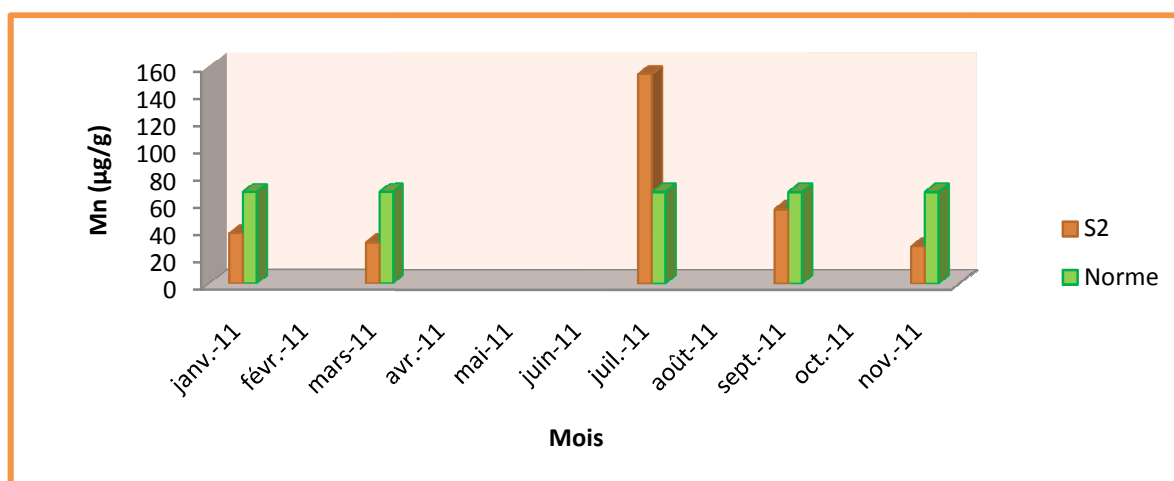


Figure VI. 48 : Variation temporelle des teneurs en Mn dans l'algue brune *Dictyota dichotoma* collectée au niveau de Chatt El Hillel.

VII.1.8. Teneurs en Vanadium (V) :

Les valeurs mensuelles en vanadium subissent des fluctuations temporelles importantes, comme l'illustre la figure VI.49. Les fortes teneurs notées au mois de juillet 2011 (12.038 $\mu\text{g/g}$) restent les plus élevées. Certains prélèvements ne contenaient aucune trace de V.

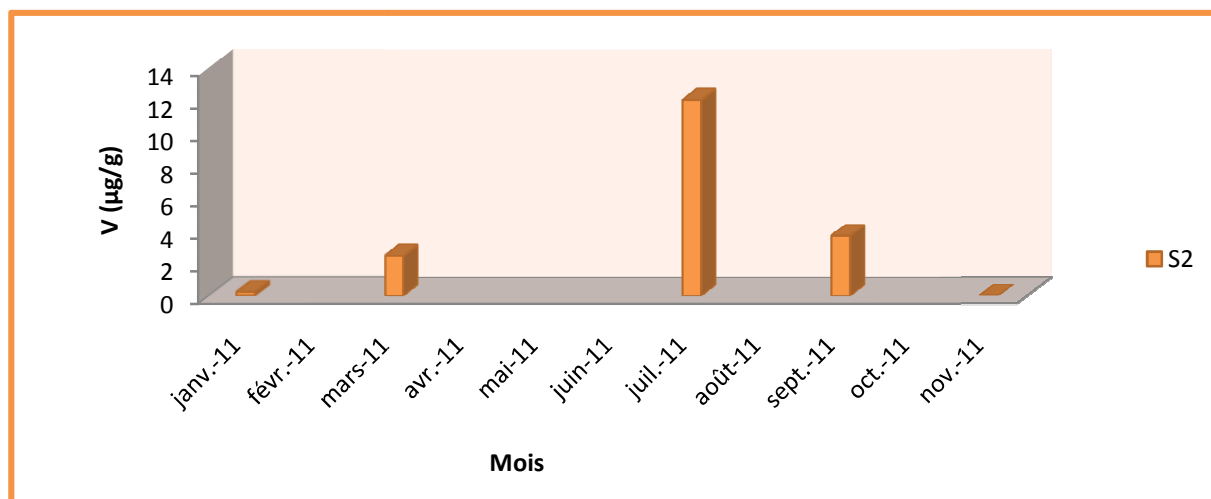


Figure VI. 49 : Variation temporelle des teneurs en V dans l'algue brune *Dictyota dichotoma* collectée au niveau de Chatt El Hillel

VII.1.9. Teneurs en Molybdène (Mo) :

Selon les résultats obtenus, le Molybdène marque sa présence chez l'algue brune au niveau de la station d'étude avec des concentrations très variables durant toute la période du suivi (voir figure VI.50). L'accumulation de cet élément par les algues est très significative en période hivernale, atteignant la valeur de 0.110 $\mu\text{g/g}$ en mars 2011 et nulle pendant le mois de juillet et novembre 2011. La valeur moyenne des teneurs en Mo est au voisinage de 0.041 $\mu\text{g/g}$.

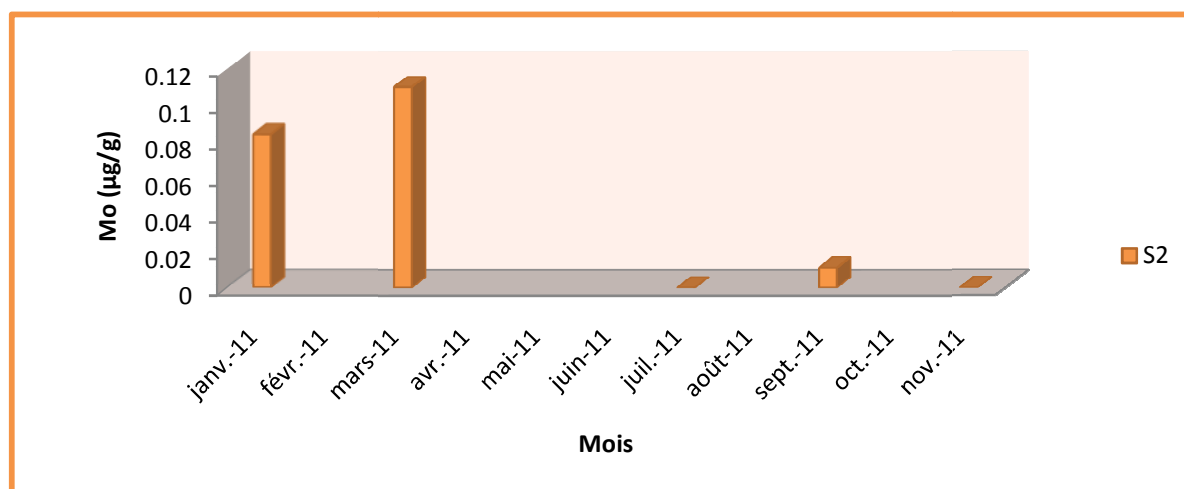


Figure VI. 50: Variation temporelle des teneurs en **Mo** dans l'algue brune *Dictyota dichotoma* collectée au niveau de Chatt El Hillel.

Classe des éléments B :

VII.1.10. Teneurs en plomb (Pb) :

Les teneurs en plomb mesurées dans les espèces d'algues brunes sont en général très fortes (voir figure VI.51). La concentration maximale de l'ordre de (5.873 µg/g) observée en juillet 2011 contre un minimum de (2.133 µg/g) marquée en janvier 2011. Il apparaît que les valeurs en Pb qui sont enregistrées au niveau de cette station dépassent nettement la norme du plomb dans les algues qui est fixé à 0.574 µg/g, ce qui témoigne d'un enrichissement des algues au Pb et par conséquent un problème de pollution au niveau de cette station.

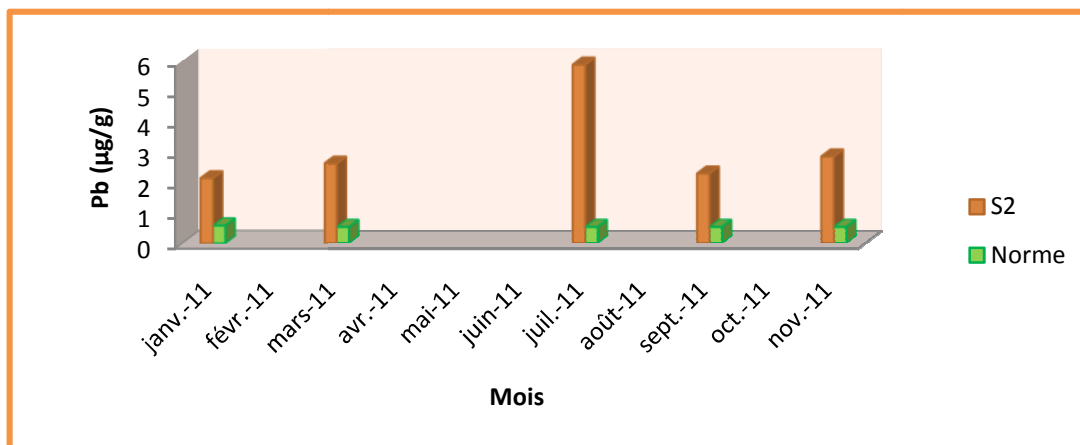


Figure VI. 51 : Variation temporelle des teneurs en **Pb** dans l'algue brune *Dictyota dichotoma* collectée au niveau de Chatt El Hillel.

VII.1.11. Teneurs en Cadmium (Cd) :

Les teneurs en cadmium obtenus pour les échantillons d'algues montrent des valeurs plus au moins variables, allant de 0,378 à 1,551 µg/g. La teneur la plus élevée est observée au mois de mars 2011 (1,551 µg/g) et la plus faible a été détectée en juillet 2011 (0,378 µg/g). Il apparaît aussi que les teneurs en Cd présentent deux autres pics importants qui sont enregistrées (1.496 µg/g déterminé en janvier 2011) et (1.479 µg/g noté au mois de septembre 2011) et un troisième pic (1.005 µg/g) est marqué au mois de novembre 2011 (voir figure VI.52). De plus, les teneurs en cadmium dans les algues atteignent des valeurs moyennes de 1.18 µg/g. Ces valeurs dépassent largement les normes établies par l'AIEA (0.0173 µg/g). Ces teneurs montrent une accumulation excessive de Cd chez les algues.

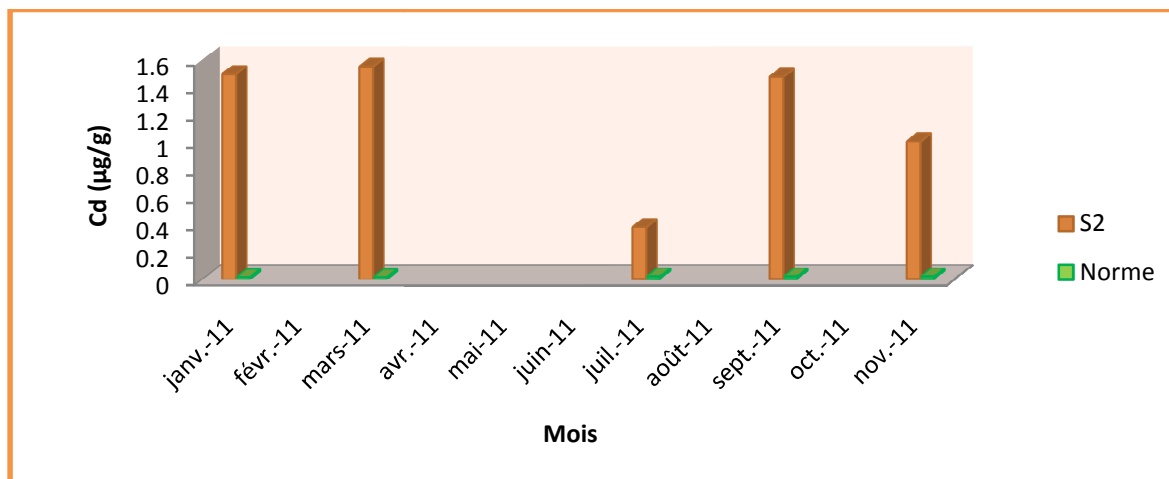


Figure VI. 52 : Variation temporelle des teneurs en Cd dans l'algue brune *Dictyota dichotoma* collectée au niveau de Chatt El Hillel.

VII.1.12. Teneurs en Arsenic (As):

Excepté celle relevée en été, les teneurs en Arsenic notées durant la période d'étude, présentent une certaine homogénéité autour d'une moyenne de l'ordre de 36.011 µg/g. Par ailleurs, les concentrations oscillent entre un minimum de 18.228 enregistré au mois de juillet 2011 et un maximum de 47.579 µg/g noté en mars 2011 (Voir figure VI.53).

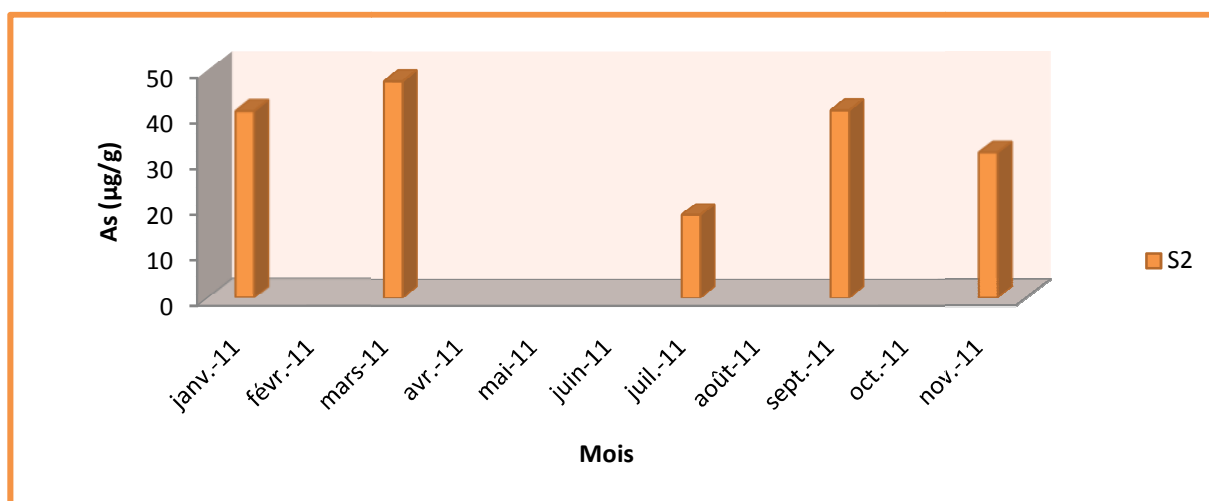


Figure VI. 53 : Variation temporelle des teneurs en As dans l'algue brune *Dictyota dichotoma* collectée au niveau de Chatt El Hillel.

Classe des éléments C :

VII.1.13. Teneurs en Aluminium (Al) :

La figure VI.54 montre que les teneurs en aluminium présentent une grande variation d'une période à une autre avec un minimum de 312.706 $\mu\text{g/g}$ noté en novembre 2011 et un maximum 3790.274 $\mu\text{g/g}$ observé au mois de juillet 2011 (soit 10 fois plus élevée). La teneur moyenne en Al est de 1466.20 $\mu\text{g/g}$.

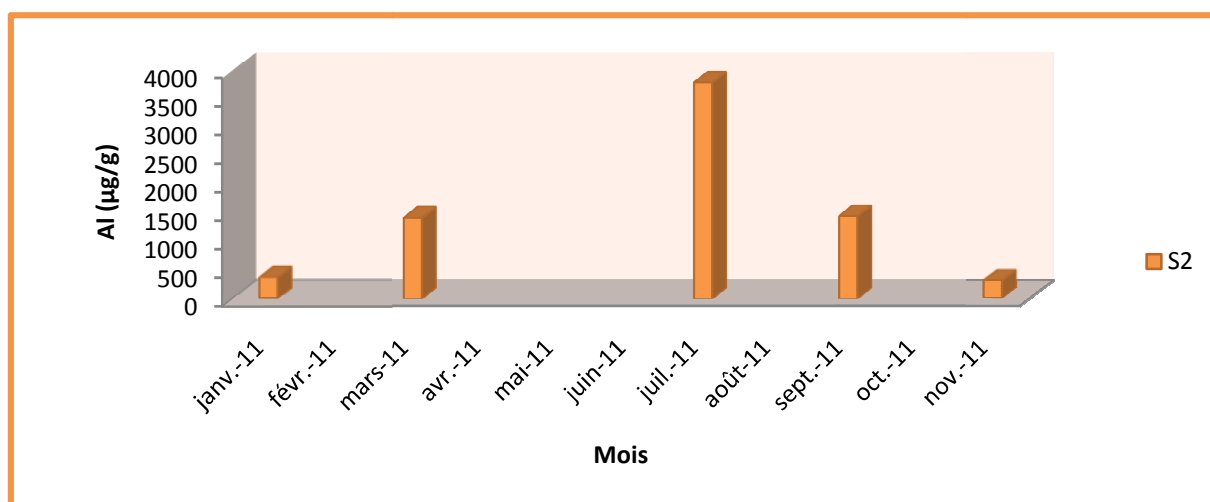


Figure VI. 54 : Variation temporelle des teneurs en Al dans l'algue brune *Dictyota dichotoma* collectée au niveau de Chatt El Hillel

VII.1.14. Teneurs en Bore (B):

L'évolution de la concentration en Bore dans l'algue brune (voir figure VI.55) montre, dans une certaine mesure, l'existence d'un gradient décroissant. Les valeurs sont élevées durant septembre 2011 et peuvent atteindre 238.081 $\mu\text{g/g}$ à l'inverse du mois de juillet où des teneurs faibles sont enregistrées avec seulement 151.714 $\mu\text{g/g}$. Toutefois, cette différence est statistiquement non significative. La valeur moyenne est de l'ordre de 194.20 $\mu\text{g/g}$.

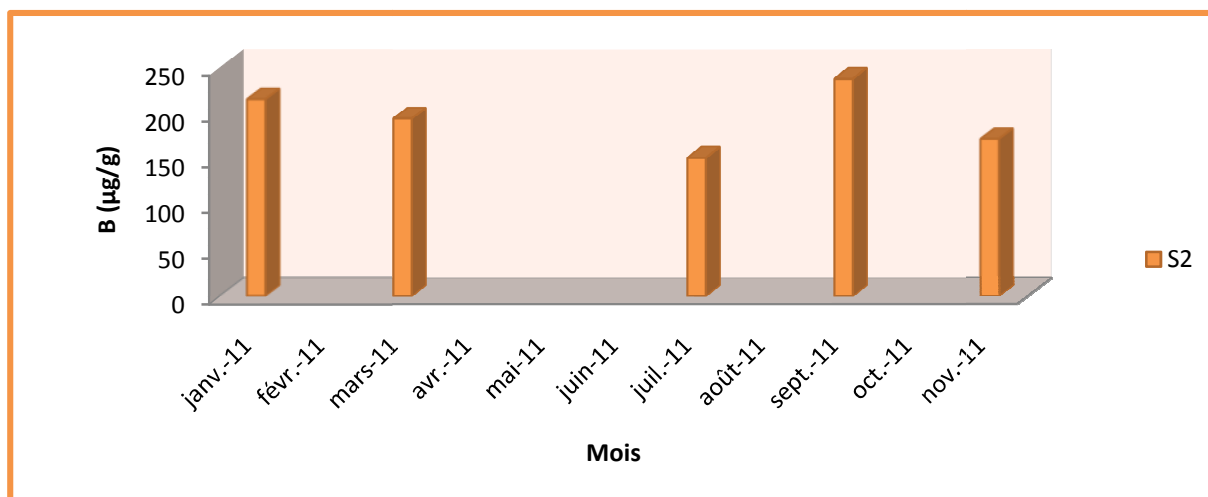


Figure VI. 55 : Variation temporelle des teneurs en B dans l'algue brune *Dictyota dichotoma* collectée au niveau de Chatt El Hillel

VII.1.15. Teneurs en Baryum (Ba) :

Le suivi annuel des teneurs en Baryum au niveau du site d'étude a révélé leur importante variabilité (voir figure VI.56). La plus élevée accumulation de Ba chez l'algue a été observée en été (38.139 µg/g), alors que la plus faible (12.832 µg/g) a été déterminée en mars et novembre.

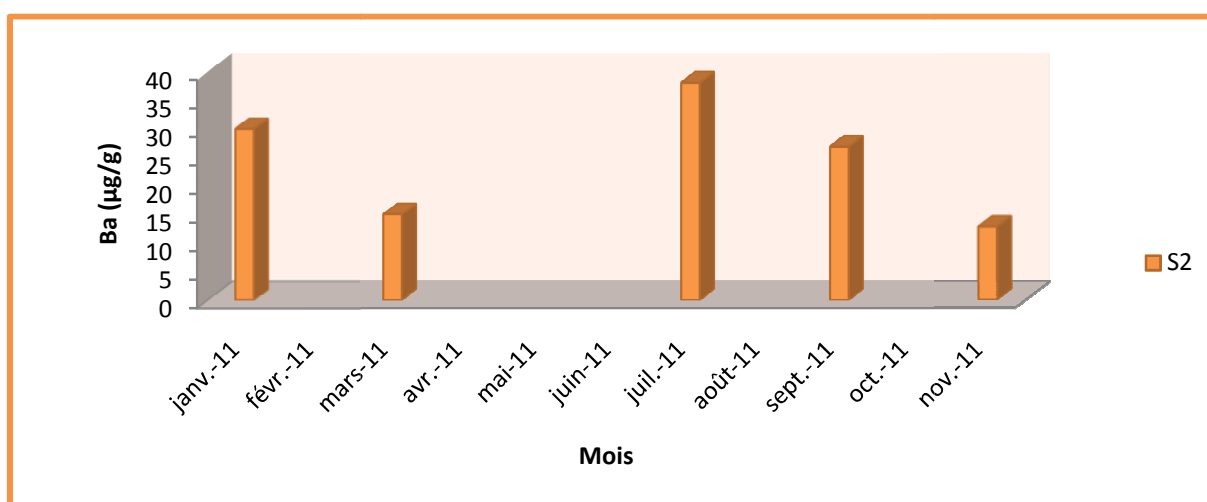


Figure VI. 56 : Variation temporelle des teneurs en Ba dans l'algue brune *Dictyota dichotoma* collectée au niveau de Chatt El Hillel

VII.1.16. Teneurs en Lithium (Li):

La variation des concentrations du Li mesurées dans les algues brunes, est similaire à celle de Fe (voir figure VI.57).

La plus faible teneur en Li dans cette station a été obtenue en janvier 2011, tandis que la concentration la plus élevée a été détectée au mois de juillet 2011. Cette valeur montre une large différence entre les autres campagnes d'échantillonnage. Par ailleurs, ce site enregistre une concentration moyenne importante qui atteint 1.51 µg/g.

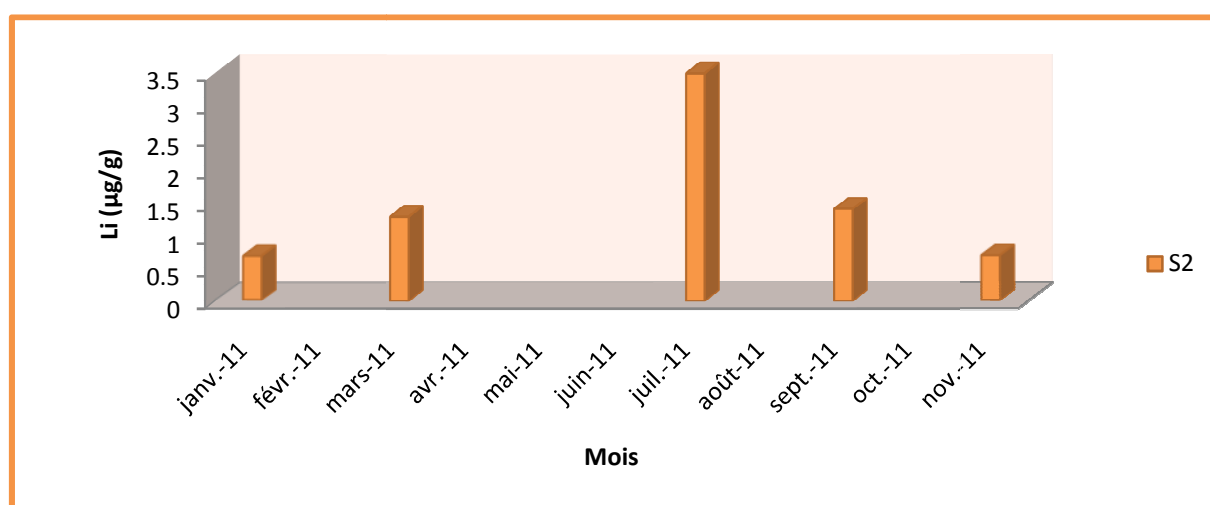


Figure VI. 57 : Variation temporelle des teneurs en Li dans l'algue brune *Dictyota dichotoma* collectée au niveau de Chatt El Hillel

VII.1.17. Teneurs en Titane (Ti) :

L'évolution des concentrations en Titane permet de déceler des différences significatives entre les saisons. Les teneurs sont plus élevées en été avec un maximum de 226.494 µg/g au mois du juillet 2011 et elles sont moins élevées pendant les saisons froides avec un minimum de 19.421 µg/g au mois de novembre 2011 (voir figure VI.58). La variation temporelle montre une teneur moyenne de 82.58 µg/g.

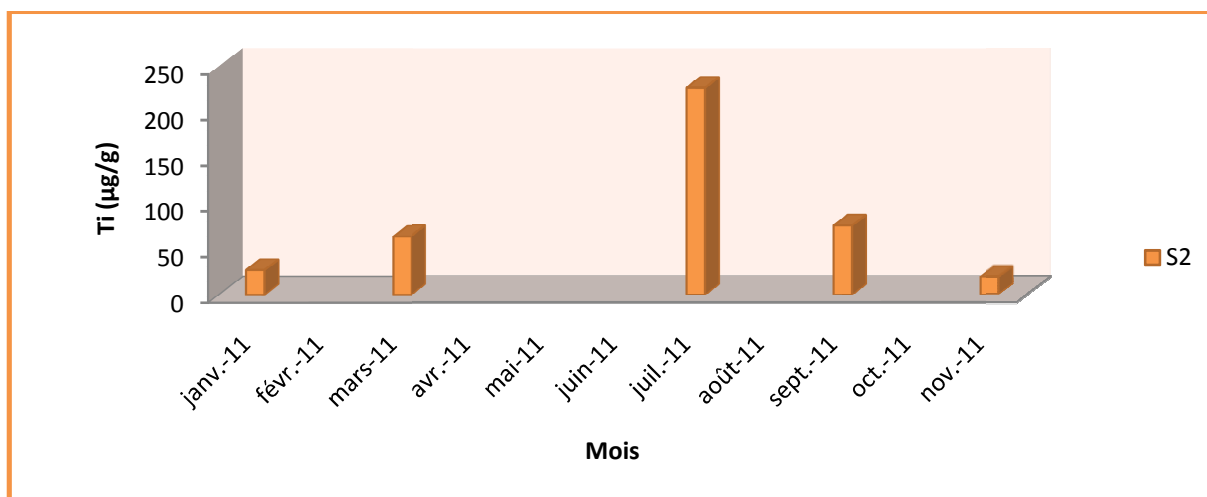


Figure VI. 58: Variation temporelle des teneurs en Ti dans l'algue brune *Dictyota dichotoma* collectée au niveau de Chatt El Hillel.

VII.1.18. Teneurs en Scandium (Sc):

L'évolution des teneurs en Scandium durant toute la période d'étude, représentée dans la figure VI.59, a montré que les algues du site étudié sont relativement fluctuantes avec une valeur moyenne de 0.151 µg/g et des valeurs extrêmes de 0 µg/g (marquées en juillet et novembre 2011) à 0.408 µg/g (mentionnée en janvier 2011).

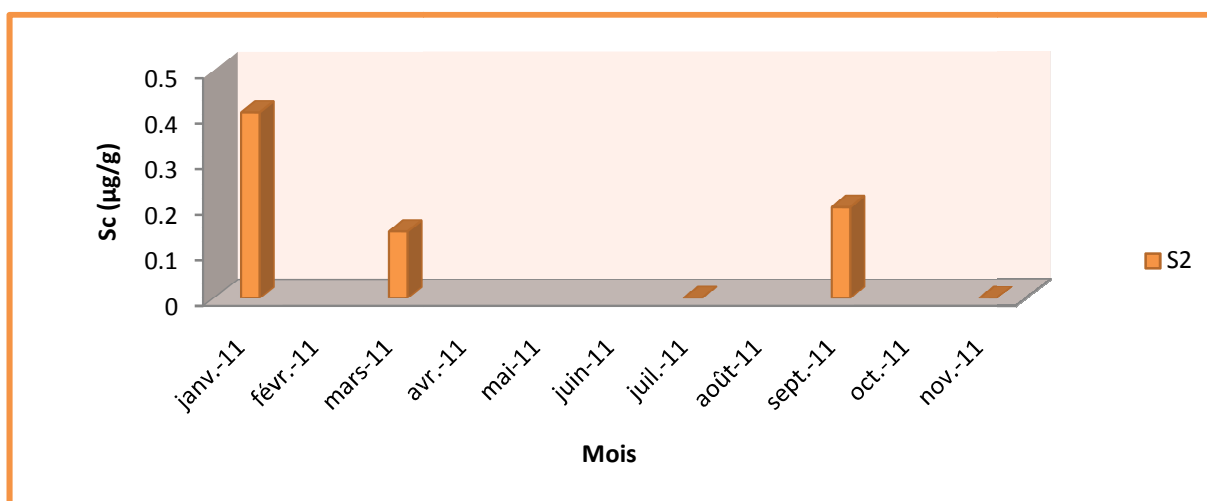


Figure VI. 59 : Variation temporelle des teneurs en Sc dans l'algue brune *Dictyota dichotoma* collectée au niveau de Chatt El Hillel

VIII. Discussion de l'accumulation métallique d'algue Brune :

Les algues brunes sont un assemblage important d'algues qui sont classés dans environ 265 genres, avec plus de 1500 espèces (Conti et al., 2007). Elles s'épanouissent dans les régions tempérées à subpolaires où elles présentent la plus grande diversité d'espèces et d'expression morphologique (Lee, 1989).

Elles ont souvent été utilisées comme bio-indicateurs pour la pollution métallique de l'eau de mer, en raison de leur forte capacité d'accumulation.

Il a été rapporté que les algues brunes ont tendance à avoir une plus grande affinité pour l'accumulation des métaux que l'algue verte et rouge (Markham et al. 1980), principalement en raison des substances polyphénoliques et des polysaccharides qui constituent leurs parois cellulaires (Forsberg et al., 1988).

Bryan (1983) a examiné l'accumulation des métaux dans *Fucus vesiculosus* et conclu que l'algue semble être un bon indicateur de biodisponibilité de As, Cd, Cu, Pb, Zn et probablement plusieurs autres métaux dans l'eau de mer.

Cependant, les algues brunes ont été considérées comme des bons indicateurs de métaux biodisponibles, en raison de la forte capacité de liaison de leurs polysaccharides pour les espèces métalliques divalents (par exemple Haug, 1961, Giusti, 2001).

A la lumière de nos résultats, il apparaît que l'algue brune *Dictyota dichotoma*, présente globalement un fort potentiel d'accumulation pour certains éléments métalliques.

Les teneurs des éléments étudiés montrent la prépondérance du Fe et de Al chez l'algue brune par rapport aux autres métaux. En effet, parmi les éléments essentiels, la concentration la plus élevée a été mise en évidence par le fer. L'importance des teneurs en Fe implique une origine multiple du métal.

En effet, le manganèse est parmi les éléments les plus prédominants dans cette espèce d'algue où la concentration moyenne est de l'ordre de 60.73 µg/g. Les teneur de Mn montrent des valeurs plus élevées en été, tandis que les plus faibles ont été détecté en

hiver (Figure VI. 48) et cela peut être lié à des rejets anthropiques, y compris les rejets domestiques, industriels et agricoles (**Rybak et al., 2013**) d'une part et d'autre part à l'essentialité de cette élément pour les algues.

Pour le zinc, les résultats indiquent que la concentration la plus élevée de Zn a été enregistrée au mois de janvier, qui est de l'ordre de 13.685 µg/g de poids sec.

Les teneurs de Cu qui sont présents dans cette espèce d'algue sont comparables entre les saisons. Les valeurs des concentrations diminuent en hiver et en été et augmente au printemps et en automne (Figure VI. 44). **Favero et al., (1996)** ont mentionné que les teneurs du métal essentiel de (Cu) diminuent progressivement du printemps à l'été. Ce métal serait activement absorbé par les tissus algaux dans la prolifération du printemps.

Le Mn, Fe, Zn et Cu sont des micronutriments essentiels qui peuvent limiter la croissance des algues (**Lobban et al., 1985**). Dans les régions tempérées, l'absorption de Zn est moindre en raison de la réduction de la photosynthèse due à la courte durée du jour et la faible intensité lumineuse (**Bryan, 1969; Farias et al., 2002**).

Pour les éléments essentiels, l'ordre de sélectivité par l'espèce d'algue brune *Dictyota dichotoma* est le suivant: **Fe > Mn > Zn > Cu**. La présence de fortes concentrations de Fe, Mn, Zn et Cu dans cette espèce peut être attribuée au fait que ces éléments soient des micronutriments indispensables pour les fonctions métaboliques des algues.

En plus du Fe, Al, Mn, Zn, et Cu, le Pb a été détecté avec une concentration élevée de 5.873 µg/ g de poids sec. Ces fortes teneurs de Pb sont plus élevées que la normale.

Pour les éléments non essentiels (du classe B), l'ordre d'accumulation est comme suit : **As > Pb > Cd**

La compétition entre les métaux pour les sites d'algues pourrait diminuer l'accumulation de Cd et Pb qui présentent des niveaux de concentration plus faibles dans l'eau ou qui sont présents dans des formes moins disponibles (par exemple Cd) (**Dadollahi et al., 2011**). **Foster (1976)** a signalé que des concentrations élevées de Zn ont inhibé l'absorption de Cd par les algues en raison des sites de liaison.

En effet, le **Al, Ba, Co, Cr, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, Ti et V** se sont révélés être, en général, plus concentrés dans les échantillons d'algues durant la saison sèche. (Mois de juillet).

En revanche, autres métaux lourds présentent des concentrations faibles durant ce mois, et par conséquent, leur bioaccumulation n'est pas si importante pendant cette période.

Plusieurs auteurs ont annoncé que la paroi cellulaire des polysaccharides « carragenan » peut agir sur l'accumulation des métaux lourds (**Hurlburt et al., 1976 ; veroy et al., 1980**). Une autre étude de **Burdin et Bird (1994)** a montré effectivement qu'il ya une relation entre l'accumulation de métal par les algues avec les différents types de carrageenans et agars. **Karez et Periera, (1995)** ont examiné le contenu de métal dans les fractions polyphénoliques de l'algue brune rassemblée d'un secteur contaminé dans la cote brésilienne du sud-est. Les résultats révèlent une haute capacité de chélation de métaux lourds (Cd, Cr, Cu, Pb, Zn) par les polyphénols des algues brunes. Ils ont conclu que les polyphénols sont responsables des hautes concentrations de métaux dans quelques espèces d'algues.

VIII.1. Variation saisonnière de l'accumulation des métaux chez l'algue brune:

La variation saisonnière de l'accumulation du métal est expliquée par la disponibilité du métal dans l'eau (**Phillips, 1994**), par le temps de submersion de l'algue et par les paramètres hydrologiques de l'eau (**Akcali et Kucuksezgin, 2011**). Il a été signalé que les concentrations des éléments dans les algues sont généralement faibles dans les mois les plus chauds, c'est-à-dire le moment de la plus forte activité métabolique des algues entraînent une dilution des métaux accumulés alors qu'en hiver après ralentissement des processus métaboliques le contenu de l'élément est plus élevé (**Bojanowski, 1973, Brix et Lyngby, 1983, Malea, 1994; Hou et Yan, 1998; Villares et al., 2002**). Cependant, l'accumulation de métaux essentiels est également augmentée pendant les périodes de croissance rapide (**riz et Lapointe, 1981**).

Au niveau de la plage de Chat el Hillel, des variations saisonnières des éléments traces sont bien observées chez l'algue brune. Pour le Co, Cr, Fe, Li, Ni, Pb, V, Al, Ba, Mn et Ti leur mode de variation saisonnière est similaire. Elles présentent une augmentation de concentration lors du passage de la saison humide à la saison sèche.

En outre, les teneurs de ces éléments augmentent considérablement de janvier à juillet, pour atteindre une valeur maximale en période d'été. Puis elles diminuent largement pendant la saison automnale (septembre-novembre) surtout pour certains éléments. Par ailleurs, les valeurs maximales sont significativement supérieures en été (juillet 2011), en comparaison avec l'hiver alors qu'elles sont minimales durant la saison automnale pour quelques métaux.

Or, pendant l'été, les plus fortes concentrations en Fe, Li et Mn dans la zone étudiée, sont cinq fois plus supérieures aux faibles concentrations mesurées au cours de la période automne-hiver. Mais encore, les teneurs maximales de Al et Ti sont presque dix fois supérieures. Ensuite, pour le Cr, la valeur la plus élevée qui a été détectée en été est environ vingt fois plus supérieure à celle mesurée au cours de la période humide (novembre 2011). D'autre part, pour le V, la forte concentration qui a été enregistrée pendant l'été, est autour de cinquante fois plus importante que la valeur minimale notée durant la saison d'hiver (janvier 2011).

Pour les concentrations de Cr, Fe, Li, Ni, V, Al et Ti, il y a également une forte augmentation des teneurs de janvier jusqu'au mois de juillet, mais cette augmentation est beaucoup moins marquée pour le Co, Ba et Mn.

Toutefois, un profil identique des variations saisonnières pour la valeur maximale et la valeur minimale a été observé pour certains métaux.

En effet, Li, Al et Ti et dans une moindre mesure le Ba, montrent une tendance similaire, avec des concentrations plus élevées en période sèche (été) et les plus faibles sont présentes en période humide (l'automne-hiver). En revanche, As, B et en particulier Sc et Mo, montrent des concentrations les plus faibles en été.

Cependant, des concentrations plus élevées en métaux ont été observées pendant la saison des pluies, particulièrement pour Zn, Cu, Cd, As, B, Mo et Sc. Cette tendance est notablement accentuée pour Sc.

En effet, le Cd, Cu, Sc, As et le B présente une variation de concentrations de deux ordres de grandeur plus importante lors du passage de la saison hivernale sèche à la saison estivale humide. Pour les concentrations en Cd, Zn et As, excepté certaines valeurs, elles n'évoluent pas sensiblement au cours de l'année.

En fait, le caractère saisonnier d'accumulation des métaux dans cette espèce d'algue, ne peut pas seulement être attribué à la variation des concentrations des ces éléments dans l'eau de mer mais aussi à d'autres facteurs.

Bryan et Hummerstone (1973) ont étudié algue brune dans les estuaires sud-ouest de l'Angleterre et ont trouvé des concentrations plus élevées de Al, Fe, Zn et Mn, mais aussi Cd et Pb, dans les parties plus anciennes du thalle. Ces auteurs ont suggéré que ces différences pourraient être dues à la lente accumulation de métaux, ou au poids sec plus élevé des pièces plus anciennes (et donc plus nombreux sites de liaison), et peut-être à certaines contaminations des parties les plus anciennes par de fines particules.

VIII.2. Rôle des interactions métalliques d'algue brune :

Concernant les résultats des corrélations des éléments traces pour l'algue brune illustrés dans le tableau VI.8, nous déduisons une parfaite corrélation positive ($r \geq 0.95$) entre un certain nombre d'ETM pour cette espèce d'algue. Ces hautes corrélations se remarque particulièrement pour (Al/Co, Cr, Fe, Li, Ti, V), (As/Cd), (Co/Fe, Li, Mn, Ti), (Cr/Fe, Li, Ti, V), (Fe/Li, Mn, Ti, V), (Li/Mn, Ti, V), (Mn/Ti, V) et Ti/V. De même que nous observons de fortes anti-corrélations (Cd-Pb, Mn)

En comparant les trois espèces d'algues étudiées, il a été constaté que les corrélations observées entre les ETM étudiés reflètent des comportements distincts entre ces éléments qui nécessitent des analyses plus approfondies. Par exemple, la forte corrélation de Fe-Mn dans les trois espèces d'algues reflète la similitude du comportement de ces éléments, comme elle permet d'envisager l'essentialité de ces deux éléments pour la croissance des algues. Tandis que les corrélations négatives observées, chez l'algue rouge et brune, entre certains élément non essentiels (par exemple le Cd) et autres éléments essentiels (tels que le Cr, Cu, Fe, Li, Mn, et Zn)

CHAPITRE VI : Évaluation de la biodisponibilité des ETM contenus dans quelques espèces d'algues marines

suggèrent une inhibition de l'accumulation du Cd par les algues pour ces derniers éléments en tant qu'éléments essentiels.

Tableau VI.8: Matrice de corrélation entre les métaux analysés chez l'algue brune *Dictyota dichotoma*, collectée au niveau de Chatt El Hillel (Ain Temouchent).

	Al	As	B	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Mo	Ni	Pb	Sc	Ti	V	Zn
Al	1																	
As	-0,667	1																
B	-0,502	0,761	1															
Ba	0,664	-0,549	-0,071	1														
Cd	-0,722	0,983	0,846	-0,471	1													
Co	0,962	-0,727	-0,439	0,835	-0,737	1												
Cr	0,998	-0,650	-0,461	0,679	-0,700	0,965	1											
Cu	-0,332	0,336	-0,288	-0,891	0,198	-0,550	-0,361	1										
Fe	0,974	-0,790	-0,515	0,744	-0,810	0,981	0,973	-0,461	1									
Li	0,993	-0,744	-0,555	0,693	-0,788	0,975	0,990	-0,365	0,989	1								
Mn	0,943	-0,836	-0,549	0,800	-0,842	0,984	0,940	-0,516	0,987	0,97194	1							
Mo	-0,333	0,737	0,317	-0,259	0,673	-0,371	-0,336	0,328	-0,498	-0,396	-0,486	1						
Ni	0,912	-0,484	-0,324	0,800	-0,519	0,935	0,915	-0,474	0,867	0,898	0,870	-0,020	1					
Pb	0,900	-0,893	-0,795	0,578	-0,940	0,888	0,882	-0,223	0,928	0,936	0,940	-0,480	0,760	1				
Sc	-0,482	0,623	0,748	0,176	0,715	-0,323	-0,459	-0,394	-0,488	-0,503	-0,427	0,615	-0,108	-0,643	1			
Ti	0,992	-0,740	-0,537	0,720	-0,779	0,982	0,989	-0,395	0,990	0,999	0,976	-0,386	0,910	0,930	-0,470	1		
V	0,992	-0,735	-0,511	0,718	-0,771	0,981	0,992	-0,408	0,993	0,998	0,974	-0,412	0,901	0,920	-0,477	0,998	1	
Zn	-0,077	-0,034	0,325	0,673	0,098	0,177	-0,062	-0,781	0,020	-0,038	0,137	0,165	0,245	-0,088	0,759	-0,003	-0,013	1

VIII.3. Rôle des propriétés physico-chimiques du milieu marin sur l'accumulation des métaux traces dans l'algue brune:

D'après le **tableau VI.9**, les paramètres hydrologiques de l'eau de mer sont fortement corrélés avec les concentrations de certains métaux dans l'algue brune, suggérant leur forte influence sur l'accumulation des métaux par cette espèce d'algue. En fait, le pH a une action directe sur la disponibilité des ions métalliques dans l'environnement marin et donc sur le taux de leur accumulation par les organismes tout en modifiant la forme du métal et en agissant sur la physiologie des organismes (**Bryan, 1979**). En effet, des corrélations significatives que nous avons relevées ($r > 0.8$) entre le pH et un certain nombre de métaux (pH/ Al, Co, Cr, Li, Ni et Ti). Egalement, des fortes corrélations ($r > 0.7$) ont été observées entre la salinité et certains éléments métalliques (S/Al, Ba, Co, Cr, Fe, Ni, Ti et V). Ainsi, une forte anti-corrélation ($r > -0.7$) a été observée entre la salinité et le Cu, suggérant que la bioaccumulation de ce dernier soit d'origine continentale, dûe probablement à la présence d'affluent (Oued El Hallouf). Certains auteurs font remarquer que le flux métallique apporté par les eaux pluviales en saison humide augmenterait la disponibilité des métaux aux organismes (**Rolley et al., 1984**). En plus, une corrélation positive et moyenne ($r = 0.520$) a été observée avec les nitrites et le Cu. En outre, la concentration du Cu varie en fonction des caractéristiques physiques et chimiques de l'eau et dépend en particulier de la température, de la concentration en oxygène dissous, de la dureté, de la quantité de CO₂ libre et la présence d'autres sels (**Bremond et Perrodon, 1979**).

Tableau VI.9 : Matrice de corrélation entre les métaux détectés chez l'algue brune *Dictyota dichotoma* et les paramètres hydrologiques de l'eau de mer de Chatt El Hillel

	Al	As	B	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Mo	Ni	Pb	Sc	Ti	V	Zn
PH	0,832	-0,333	-0,395	0,595	-0,415	0,802	0,826	-0,201	0,729	0,803	0,726	0,225	0,946	0,691	-0,113	0,810	0,790	0,111
T(°C)	0,790	-0,725	-0,289	0,582	-0,707	0,790	0,802	-0,486	0,867	0,808	0,819	-0,795	0,560	0,726	-0,566	0,803	0,829	-0,127
CE(ms/cm) à25°C	0,768	-0,347	0,116	0,867	-0,309	0,840	0,795	-0,770	0,779	0,748	0,757	-0,237	0,831	0,504	0,069	0,766	0,782	0,362
Salinité	0,732	-0,222	0,208	0,780	-0,197	0,775	0,763	-0,701	0,718	0,696	0,675	-0,171	0,792	0,417	0,086	0,712	0,731	0,280
P ₂ O ₅ (mg/l)	-0,528	0,936	0,891	-0,227	0,959	-0,520	-0,499	-0,003	-0,626	-0,603	-0,657	0,706	-0,269	-0,826	0,803	-0,587	-0,579	0,244
NO ₂ ⁻ (µg/l)	-0,475	-0,179	-0,357	-0,633	-0,178	-0,521	-0,501	0,520	-0,382	-0,415	-0,367	-0,419	-0,737	-0,125	-0,484	-0,439	-0,438	-0,451
Cl ⁻ (g/l)	0,577	0,154	-0,073	0,010	0,015	0,384	0,581	0,262	0,385	0,486	0,276	0,315	0,552	0,282	-0,253	0,475	0,478	-0,472

IX. Présentation des résultats de l'accumulation métallique chez les trois espèces d'algues du littoral de Ain Temouchent.

Dans le but d'évaluer le potentiel bioindicateur pour chacune des algues choisies et d'apprécier les niveaux et les tendances de la concentration métallique, nous présentons les valeurs des concentrations des métaux analysés dans un tableau récapitulatif (tableau VI. 10)

Tableau VI. 10 : Tableau récapitulatif des teneurs métalliques ($\mu\text{g/g}$ de PS) accumulées dans les trois algues au niveau de six stations d'échantillonnage dans le littoral d'Ain Temouchent.

<i>Espèce d'algue</i>	Chlorophycée (algue verte)	Rhodophycée (algue rouge)	Phéophycée (algue brune)	<i>Normes AIEA, 2005</i>
Sites/Métal	S2, S4, S6, S7 et S8	S4, S5, S6 et S7	S2	
	Valeurs limites (moy)	Valeurs limites (moy)	Valeurs limites (moy)	
Al	37.303-1555.585 (544.120)	184.422-3806.441 (1650.949)	312.706-3790.274 (1466.20)	-
As	1.636-22.595 (5.699)	0-5.491 (2.521)	18.228-47.579 (36.011)	-
B	28.256-205.810 (72.292)	25.393-89.730 (59.369)	151.714-238.081 (194.20)	-
Ba	1.741-32.046 (7.836)	4.726-20.757 (12.007)	12.832-38.139 (24.57)	-
Be	0-0.0073 (00)	0-0.024 (0.001)	/	-
Cd	0-0.298 (0.046)	0-0.191 (0.0433)	0.378-1.551 (1.18)	0.0173
Co	0-0.586 (0.136)	0-0.914 (0.291)	0-1.705 (0.59)	3.33
Cr	0-2.525 (0.625)	0.312-4.515 (1.676)	0.272-4.955 (1.89)	4.57
Cu	2.346-26.268 (7.122)	0-4.824 (1.043)	3.228-21.819 (10.18)	23.2
Fe	48.817-2033.561(701.581)	173.839-2608.839 (998.217)	883.453-4178.758 (1812.67)	497
Li	0.297-1.647 (0.763)	2.248-6.827 (4.518)	0.689-3.490 (1.51)	-
Mn	4.659-61.279 (26.148)	7.899-115.815 (38.982)	27.650-154.016 (60.73)	67.5
Mo	0-0.567 (0.101)	/	0-0.110 (0.041)	-
Ni	0.453-6.559 (2.320)	0-2.793 (0.708)	1.749-5.185 (3.33)	0.571
Pb	0-251.342(9.677)	0-13.318(1.380)	2.133-5.873 (3.16)	0.574
Sc	0-0.634 (0.105)	/	0-0.408 (0.151)	-
Sr	65.434-336.769 (130.009)	/	/	-

CHAPITRE VI : Évaluation de la biodisponibilité des ETM contenus dans quelques espèces d'algue marines

Ti	0.994-69.600 (21.196)	3.494-118.236 (40.095)	19.421-226.494 (82.58)	-
Tl	0-0.238 (0.033)	/	/	-
V	0-37.469 (9.742)	0-16.059(6.315)	0-12.038 (3.68)	-
Zn	7.995-312.547(74.628)	22.835-93.160 (38.985)	30.439-103.685 (56.87)	128

Les trois espèces d'algues étudiées présentent différentes variations de concentration en métaux. Cette différence peut être attribuée à l'écologie et la morphologie de la plante (tissu structural, sites de fixation et l'interaction des métaux pour la fixation dans les sites anioniques) (**Wahbeh, 1985**), comme elle est aussi attribuée au site de prélèvement et de la saison d'échantillonnage. En plus, il apparait, que la capacité de bioaccumulation des algues dépend de la nature du métal et de la proximité du flux de pollution.

En ce qui concerne les résultats mentionnés dans le Tableau VI. 1, en particulier ceux rapportés à la chlorophycée (algue verte), les concentrations des éléments de classe A, tel que le Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, V et Zn varient entre (0-0.586) ; (0-2.525) ; (2.346-26.268) ; (48.817-2033.561) ; (4.659-61.279) ; (0.453-6.559) ; (0-37.469) et (7.995-312.547) µg/g, alors que pour les éléments de classe B (Pb, Cd et As), les valeurs de concentrations sont (0-251.342); (0-0.298) et (1.636-22.595) µg/g respectivement. Quand aux métaux de classe C, ils ont des teneurs qui s'étendent comme suit : Al (37.303-1555.585) ; B (28.256-205.810) ; Ti (0.994-69.600) ; Ba (1.741-32.046) ; Be (0-0.0073) ; Li (0.297-1.80) ; Sc (0-0.634) ; Mo (0-0.567) ; Sr (65.434-336.769) et Tl (0-0.238) µg/g de poids sec.

De plus, les teneurs des éléments tels que le Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, V et Zn dans le cas de rhodophycée (l'algue rouge) varient de (0-0.914) ; (0.312-4.515) ; (0-4.824) ; (173.839-2608.839) ; (7.899-115.815) ; (0-2.793), (0-16.059) et de (22.835-93.160) µg/g de poids sec respectivement. Pour le Cd, Pb et le As, les concentrations s'étalent de (0-0.191) ; (0-13.318) et de (0-5.491), et pour les Al, B, Ti, Ba et Li les concentrations enregistrées sont de (184.422-3806.441) ; (25.393-89.730) ; (3.494-118.236) ; (4.726-20.757) et (2.248-6.827) µg/g de poids sec respectivement.

Pour la phéophycée (l'algue brune), elle présentent des teneurs très importantes en métaux, notamment en fer et en aluminium, pour le Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, V et Zn, elles varient de (0-1.705) ; (0.272-4.955) ; (3.228-21.819) ; (883.453-4178.758) ; (27.650-154.016) ; (1.749-5.185), (0-12.038) et de (30.439-103.685) µg/g de poids sec respectivement. Tandis que les teneurs en métaux de 2^{ème} classe (Cd, Pb, As) elles s'échelonnent entre (0.378-1.551) ; (2.133-5.873) et (18.228-47.579) µg/g de poids sec, respectivement. Alors que pour la 3^{ème} classe des éléments choisis, les valeurs de concentrations sont variables et montrent des valeurs fluctueuses Al (312.706-3790.274) ; B (151.714-238.081) ; Ti (19.421-226.494) ; Ba (12.832-38.139) ; Li (0.689-3.490) ; Sc (0-0.408) et Mo (0-0.110) µg/g de poids sec.

IX.1. Bilan de la bioaccumulation métallique chez les trois espèces d'algues

Les concentrations de certains éléments sont plus importantes dans l'algue brune que dans les algues verte et rouge. *Dictyota dichotoma* présente les plus hautes valeurs en Fe au niveau du site de prélèvement (Chatt el Hillel) avec une valeur maximale de l'ordre de 4178.758 µg/g de poids sec. Elle présente aussi des valeurs importantes en As, B et Ba (voir Tableau VI. 10). Comme elle montre aussi des teneurs significatives en Cd, Co et en Cr avec des teneurs maximales qui sont respectivement 1.551, 1.705 et 4.955 µg/g.

Le Mn et le Ti présentent également des valeurs significatives chez l'espèce d'algue brune et rouge. En effet, pour le Pb la plus forte teneur a été attribuée à l'algue verte (251.342 µg/g).

L'Aluminium marque des valeurs importantes dans l'espèce de rhodophycée (l'algue rouge) (3806.441 µg/g) et dans l'espèce de phéophycée (l'algue brune) (3790.274 µg/g) (Tableau VI. 10). Les plus faibles valeurs en Al sont enregistrées dans la chlorophycée en particulier au niveau du site de S8 (Malous) avec une valeur minimal de l'ordre de 37.303 µg/g.

Dans les trois espèces étudiées, les teneurs les plus élevées en Cu et Ni sont notées dans l'algue verte et brune. Pour le Li, la plus forte valeur a été obtenue chez l'algue rouge (Tableau VI. 10). Par ailleurs, aucune trace n'a été examinée pour le Sr, Tl, Sc et Mo dans l'algue rouge. Excepté ces deux derniers éléments, la même constatation a été faite pour l'algue brune. En revanche l'algue verte a montré un certain pouvoir d'accumulation pour ces quatre éléments (Mo, Sc, Sr et Tl) contrairement aux deux autres espèces d'algues étudiées.

En effet, les concentrations en Cu sont importantes dans les algues vertes que dans les algues rouges. A cet égard, les plus petites quantités de Cu ont été enregistrées dans l'algue rouge (4.824 µg/g ; comme valeur maximale) pendant la période d'étude. Tandis que, les plus fortes concentrations ont été mesurées dans l'algue verte (26.268 µg/g) et l'algue brune (21.819 µg/g) (Tableau VI.10). Les résultats de la présente étude concordent bien avec ceux présentés par **Sawidis et Voulgaropoulos (1986)**, qui ont montré que la bioaccumulation de Fe et Cu est importante aussi bien dans l'algue verte que dans l'algue rouge. Le cuivre est essentiel pour le métabolisme algal (**Ral et al., 1981**).

Nous pouvons constater aussi que, les concentrations de Mn varient dans une large gamme, de 4.659 µg/g (algue verte) à 154.016 µg/g (algue brune) (Tableau VI. 10). Dans des études concernant des espèces d'algues de Turquie et bulgarie dans la côte de la mer noire, il a été rapporté des niveaux élevés de Mn (12.8-296.4 µg/g) (**opcuoglu et al., 2001 ; Strezov et Nonova., 2009**).

Les algues brunes ont accumulé le taux le plus élevé de Ti (226.494 µg/g), tandis que l'algue verte a montré la plus faible capacité d'absorption de Ti (69.600 µg/g).

Les teneurs en Zn dans les macroalgues analysées varient entre (7.995-312.54 µg /g), chez l'algue verte *ulva*, entre (22.835-93.160 µg /g) chez l'algue rouge *corallina* et entre (30.439-103.685 µg /g) chez l'algue brune *Dictyota*. En effet, ces espèces ont des affinités différentes pour l'accumulation des métaux, bien qu'elles soient présentes dans les mêmes conditions environnementales.

D'autre part, concernant les métaux lourds tels que le Cd et le Pb, ils ont des rôles inconnus dans la vie des organismes et sont toxiques même à de faibles concentrations (Nies, 1999; Ward, 1987).

La lumière des résultats obtenus, les teneurs de ces éléments ne sont pas toujours marquées pendant toute la période d'étude. Cependant, le Cd a été détecté chez l'algue verte uniquement durant deux campagnes de prélèvement (janvier et mars 2012), contrairement à l'algue brune, où la bioaccumulation de cet élément est plus accentuée et elle est présente pendant toute la période d'échantillonnage avec des concentrations variant de 0.378 à 1.551 µg/g dans cette espèce d'algue. En effet, les faibles accumulations de cadmium semblent être une caractéristique typique de toutes les espèces d'*Ulva* (Rybak et al., 2012). Il est connu que le cadmium ne soit pas dégradé car il a une longue demi-vie notamment dans les écosystèmes marins (Frazier, 1979)

Les teneurs en Pb dans les algues étudiées varient entre 0 et 251.342 µg/g, chez *ulva* et de 2.133 à 5.873 µg/g dans l'algue brune *Dictyota* et entre 0 et 13.318 µg/g chez *corallina*. Un excès de Pb provoque l'inhibition de la croissance, la mitose, la photosynthèse et l'absorption d'eau et modifie l'activité des enzymes ainsi qu'il perturbe la nutrition minérale (Eisler., 2001)

En effet, en 1980, Stromgen rapporte que le plomb a des effets négatifs sur la croissance de trois algues *Fucus spiralis*, *Fucus serratus* et *Ascophylum nodosum*, à partir de concentration à 2 mg/l.

L'accumulation de plomb dans les algues peut être expliquée par la présence d'un grand potentiel de fixation rapide et complet de Pb qui est absorbé à la surface membranaire vers le cytoplasme cellulaire de l'algue (Veselina et Stancheva, 2013).

En outre, une contamination potentielle des particules sédimentaires semble théoriquement possible pour le Pb (Giusti, 2001).

La teneur moyenne en Ni varie significativement dans les trois échantillons étudiés et sont dans la fourchette de (0 -6,559 µg/g) (Tableau VI. 10). La gamme de

concentrations de Ni dans les algues des zones vierges de la côte de l'Antarctique a été trouvée entre 1,8-8,8 µg/g (**Farias et al., 2007**), alors que pour les sites pollués des côtes atlantiques du Ghana, les concentrations moyennes de Ni sont supérieures à cette intervalle: 14,0-30,4 µg/g (**Serfor-Armah et al., 2001**) .

Pour cette étude, les concentrations en Cr, varient de 0 à 2.525 µg/g dans l'algue verte, entre 0.272-4.955 µg/g dans l'algue brune et entre 0.312-4.515 dans l'algue rouge. Des concentrations presque similaires à celles trouvées dans la phéophycée de notre étude ont été signalées pour *Padina pavonia*, une algue brune récoltée dans la Côte égyptienne (1.0–5.9 µg/g) (**Abdallah et al., 2005**).

Les éléments Li, V, As et Ba en particulier, ont montré des teneurs plus ou moins comparables à celles trouvées dans d'autres zones. Toutefois, les gammes de As qui ont été obtenues principalement dans l'algue rouge dans la présente étude (0-5.491 µg/g) sont semblables à celles trouvées dans le golf de San Jorge dans les travaux de **Pérez et al. (2007)** (2.98-5.61 µg/g). Des valeurs au-dessous de cette gamme ont été déterminées chez l'espèce d'algue de *Sargassum spp* collectées dans la Côte de Chine (65.3-182.8 µg/g) (**Hou et Yan., 1998**).

Les teneurs en V (0-37.469 µg/g) détectées chez les *ulves* dans la présente étude sont proches à celles qui ont été rapportées par **Farias et al. (2002)** dans l'Antarctique (0.1– 38.4 µg/g) et sont supérieures à celles rapportées par **Pérez et al (2007)** au niveau du golf de San Jorge (2.24-5.57 µg/g).

De la présente étude, il en ressort, que l'analyse des ETM dans les échantillons d'algues a révélé que le mode de variation des teneurs en métaux est compliqué ; l'observation de ces résultats montre que chaque élément présente un modèle spécifique d'évolution. Les concentrations métalliques varient considérablement dans les trois classes d'algues tant entre les sites de prélèvement qu'entre les saisons et ceci peut être attribué à plusieurs facteurs.

Des comparaisons directes des concentrations des métaux contenues dans les trois espèces d'algues étudiées avec la littérature seront difficiles pour certains métaux, en

particulier le Co, Al, B, Ti, Be, Sc, Mo, Sr, Tl, car elles n'ont pas été largement interprétées.

Les relations entre les métaux accumulés et les algues ont été discutées par de nombreux auteurs. Différentes espèces d'algues peuvent avoir des affinités différentes pour différents métaux (**Sawidis et al., 2001**). Nous pouvons attribuer des variations inter-espèces dans l'accumulation de métal aux différences dans la morphologie des algues (**Sawidis et al., 2001; Stengel et al., 2004**). Les besoins nutritionnels des algues varient également selon les espèces (**Lobban et Harrison, 1997**).

Les résultats de l'étude actuelle ainsi que d'autres, indiquent clairement que les concentrations des métaux lourds dans les algues n'ont pas une tendance bien définie, elles varient considérablement d'une espèce à une autre. Elles présentent aussi des fluctuations dans l'espace et dans le temps, ce qui donne une indication que différentes espèces d'algues sont capables d'accumuler les métaux différemment.

IX.2. Comparaison des données avec les travaux de la littérature:

Le tableau VI.11 présente des comparaisons entre les concentrations des ETM enregistrées dans des espèces d'algues de quelques travaux publiées à l'échelle mondiale. Ces résultats sont exprimés sous forme de moyenne ou d'intervalle de valeurs.

Tableau VI. 11 : Teneurs des ETM ($\mu\text{g/g}$ en poids sec) chez différentes macroalgues de divers écosystèmes côtiers.

Algue	Espèce	Zone géographique	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Références
Algue vertes (chlorophycées)	<i>Ulva lactuca</i>	Rabta Bay, Algérie	-	0.041	-	0.979	2.372	-	-	-	1.001	5.400	Laib et Leghouchi (2012)
	<i>Ulva lactuca</i>	Delmarva Peninsula, USA	3.70– 6.00	-	2.30– 7.54	6.43– 9.35	0.65– 0.69	-	22.40– 50.45	0.68– 1.60	1.63– 5.05	6.86– 12.95	Chaudhuri et al. (2007)
	<i>Ulva lactuca</i>	Côte égyptienne	-	0.8–5.3	4.5– 6.8	6.8– 9.2	3.5–8.3	-	12.5– 16.9	2.9– 11.5	11.3– 37.2	12.4– 40.7	Abdallah et al. (2005)
	<i>Ulva rigida</i>	Lagune de Venise, Italie	-	0.1–0.6	-	0.1–14	2.11-21	-	-	-	0.5- 7.01	8-110	Favero et al. (1996)
	<i>Ulva rigida</i>	Lagune de Venise, Italie	7	0.2	-	4.6	13	1033	-	2.6	7.3	64	Caliceti et al. (2002)
	<i>Ulva lactuca</i>	Region d'el jadida	-	0.46- 6.93	-	-	2.6-24.5	52- 708	3.49- 34	-	1.24- 3.63	96- 360	Kaimoussi, 2002
Algues rouges (rhodophycées)	<i>F. vesiculosus</i>	côte ouest de la Norvège	-	4.20	-	-	7.40	-	-	9.20	2.50	541.0	Pedersen, 1984
	<i>Jania rubens</i>	Rabta Bay, Algérie	-	0.082	-	0.888	3.007	-	-	-	1.254	4.878	Laib et Leghouchi (2012)
	<i>Gelidium sesquipedale</i>	Region d'el jadida	-	0.73- 1.31	-	-	3.5-10.4	115- 450	19- 34.9	-	19- 34.9	0.3- 4.25	Kaimoussi, 2002
Algues brunes (phéophycées)	Turbinaria, Sargassum, Cystoseira, Padina and Cystoseira	Côte soudanais de la mer Rouge	-	0.03- 0.15	-	4.95- 16.95	0.83- 14.10	-	2.93- 257.3	1.35- 7.43	0.45- 2.18	4.13- 19.13	Abuagla et al (2017)
	<i>Dictyota dichotoma</i>	Rabta Bay, Algérie	-	0.133	-	0.800	3.135	-	-	-	1.478	4.929	Laib et Leghouchi (2012)
	<i>Fucus spiralis</i>	Region d'el jadida	-	0.91- 5.77	-	-	2.1-12.7	37- 441	14-136	-	0.15- 1.67	61- 240	Kaimoussi, 2002

La comparaison de ces données peut présenter un certain facteur de difficulté, car les résultats obtenus par la littérature sont fournis par des espèces prélevées dans des zones contaminées ou non contaminées. En plus, les concentrations des éléments comparées ne sont pas toujours données par des espèces identiques, elles sont parfois fournies par des espèces voisines. D'autre part, le manque d'informations concernant la période de prélèvement et l'utilisation de différentes procédures analytiques rend la comparaison plus difficile.

Selon le tableau IV.11, les résultats des différents travaux, fait apparaitre que les données pour certains éléments sont peu nombreuses, spécialement pour le As.

Malgré ces difficultés, dans l'ensemble, les niveaux de plusieurs éléments traces métalliques trouvés dans les algues de notre zone d'étude, ne sont pas toujours comparables à ceux relevés dans d'autres régions du monde.

En fait, la comparaison des données actuelles (Tableau VI. 10) avec celles qui a été étudiées précédemment par de nombreux auteurs (Tableau VI. 11) a révélé que les concentrations de Cu de notre présente étude (Tableau VI.10) sont largement au-dessus de celles rapportées pour les algues vertes *Ulva lactuca* collectées au niveau de Delmarva Peninsula aux USA (0.65–0.69 µg/g) (**Chaudhuri et al. 2007**). Tandis que, des teneurs semblables en Cu (2.11-21 µg/g) ont été déterminés pour l'algue *Ulva rigida* collectée dans la zone de Venise en Italie (**Favero et al., 1996**)

Des fortes concentrations pour le Cd observées dans notre étude (Tableau VI.10), ont été aussi déterminées par **Abdallah et al (2005)** (gamme de concentration: 0.8-5.3 µg/g) dans des espèces d'algues vertes collectées dans la côte égyptienne (Abdallah et al., 2005).

Abuagla et al (2017) ont signalé des faibles teneurs de Zn pour les algues provenant de la mer rouge de la côte soudanaise (4.13-19.13 µg /g) (**Abuagla et al., 2017**). Ces données ne sont pas compatibles avec notre présente étude (Tableau VI.10). Selon les travaux de Pedersen (1984) qui examinent des algues collectées à partir des stations d'un détroit sur la côte ouest de la Norvège, ont révélé des concentrations de Zn considérablement plus élevés, jusqu'à 541.0 µg/g.

Aussi, dans l'algue brune, les concentrations de certains éléments traces métalliques, relevées sur la côte de notre zone d'étude (mer méditerranée), plus précisément les niveaux de As, Co, Cu, Fe et Pb, sont plus élevées que dans d'autres régions du monde. Cependant, la côte atlantique de la région d'El jadida au Maroc (**Kaimoussi,2002**) a enregistré des niveaux plus élevés de Cd et Zn que ceux de la présente étude, ainsi que dans les algues brunes d'une étude plus récente de la côte soudanaise (**Abuagla Y. A. Ali et al 2017**) les niveaux de Cr, Mn et Ni sont plus élevés.

Les concentrations de tous les métaux, avec quelques d'exceptions prés, pour l'algue rouge *corallina elongata* de la présente étude accusent des valeurs plus élevées, mais des niveaux plus faibles de Cd, Cu et de Pb que celui rapporté par **kaimoussi,2002** le long de la cote atlantique marocaine. En plus, il semble que le taux d'As de notre étude soit aussi plus élevé que celui des échantillons provenant des régions mentionnées dans le tableau ci-dessus.

Enfin, à l'appui de ce qui a été rapporté dans les résultats d'une étude relevée de la côte orientale algérienne, il a été constaté que les concentrations de Cd, Cr, Cu et Pb dans la zone de Rabtat el bay à jijel, (**Laib et Leghouchi 2012**), se situent dans les fourchettes de celles trouvées dans la présente étude.

IX.3. Comparaison des concentrations moyennes des métaux lourds dans les espèces d'algues avec ceux de la littérature de la même région.

Tableau VI.12 : Teneurs métalliques moyennes ($\mu\text{g/g}$ en poids sec) chez différentes algues de la même région.

algue	Espèces	Cd	Cu	Fe	Pb	Zn	Stations	Références
<i>Algues rouges</i>	<i>Corallina officinalis</i>	14,15	67,22	50725	153,82	296,9	Béni saf	AbiAyad L.,2008
	<i>Corallina elongata</i>	1,6	11,94	-	22,13	43,86	Rechgoun	Berrayah N., 2001
	<i>Corallina elongata</i>	0.0597	2.599	1592.557	4.576	60.076	Béni Saf	Présente étude
	<i>Corallina elongata</i>	0.0382	0.120	679.429	00	28.146	Rechgoun	Présente étude
<i>Algues vertes</i>	<i>Ulva lactuca</i>	10,025	20,405	19.10	56,03	152,015	Béni Saf	AbiAyad L.,2008
	<i>Ulva lactuca</i>	0,21	0,79	50550	58,55	0,118	Rechgoun	Dahaoui L., 2003
	<i>Ulva rigida</i>	0.080	11.677	959.217	44.205	99.103	Béni Saf	Présente étude
	<i>Ulva rigida</i>	0.019	4.420	442.463	0.706	44.327	Rechgoun	Présente étude

L'ensemble des données du tableau précédent, montre que nos résultats présentent des concentrations plus faibles, dans l'algue rouge pour la même espèce prélevée, au niveau du site de Rechgoun et Beni saf. Aussi, concernant les algues vertes, la présente étude a enregistré des concentrations métalliques plus faibles pour l'ensemble des éléments présentés dans le Tableau VI.12 (excepté le Fer) que celles rapportées par **Abi Ayad.L (2008)** au niveau de la baie de Beni Saf. Néanmoins, *ulva*

rigida dans le présent travail, a enregistré des teneurs plus élevées pour Cu et Zn mais des valeurs plus faibles de Cd, Fe et Pb pour les algues collectés à Rechgoun, dans une étude qui a été rapportée par **Dahaoui. L. (2003)**.

IX.4. Estimation de l'évolution de la contamination métallique chez les algues

IX.4. 1. L'Indice de Sélectivité Métallique (ISM)

L'indice de sélectivité des métaux représente le pourcentage d'accumulation des ETM dans une espèce d'algue. En se référant aux travaux de (**Anu Gopinath et al, 2011**), le calcul de l'indice de sélectivité des métaux a été réalisé en utilisant l'équation suivante :

$$MSI_{ij} (\%) = \left[\frac{X_{ij} \times 100}{\sum_{j=1}^s X_{ij}} \right] \quad (Gopinath \text{ et al, } 2011)$$

où : **MSI_{ij} (%)** : Indice de sélectivité des métaux (%)

X_{ij} était la concentration du jème oligo-métal dans la ième espèce.

Les valeurs des indices de sélectivité métallique sont repportées dans le tableau VI.13

CHAPITRE VI : Évaluation de la biodisponibilité des ETM contenus dans quelques espèces d'algue marines

Tableau VI. 13 : Indice de sélectivité des métaux (ISM (%)) pour chaque espèce (%)

ISM %	S2 (chatt el Hillel)		S4 (Sidi Boucif)		S5 (port)	S6 (Plage de puits)		S7 (Rachgoue)		S8 (Malouse)
	Algue brune	Algue verte	Algue rouge	Algue verte	Algue rouge	Algue rouge	Algue verte	Algue rouge	Algue verte	Algue verte
Al	38.986	30,923	51.162	28.932	58.812	57.670	35.341	66.488	40.795	35.306
As	0.957	0,400	0.080	0.378	0.074	0.103	0.413	0.102	0.294	0.201
B	5.163	4,133	1.380	3..788	1.838	3.063	3.829	2.583	5.06	6.844
Ba	0.653	0,489	0.416	0.560	0.405	0.444	0.406	0.422	0.438	0.530
Be	/	00	/	00	/	/	00	/	0.0001	00
Cd	0.031	0,003	0.001	0.003	0.0011	0.0028	0.004	0.0014	0.0016	0.0011
Co	0.015	0,009	0.012	0.009	0.007	0.011	0.006	0.008	0.0096	0.007
Cr	0.050	0,020	0.063	0.051	0.061	0.044	0.0397	0.058	0.034	0.045
Cu	0.270	0,544	0.025	0.593	0.086	0.022	0.350	0.004	0.368	0.270
Fe	48.198	44,291	41.884	48.728	33.940	33.870	44.113	26.539	36.857	38.892
Li	0.040	0,047	0.124	0.036	0.143	0.214	0.050	0.178	0.055	0.050
Mn	1.614	1,831	1.504	1.730	1.147	1.506	1.562	1.289	1.648	1.203
Mo	0.001	0,0049	/	0.010	/	/	0.0058	/	0.007	0.0008
Ni	0.088	0,153	0.022	0.163	0.034	0.017	1.121	0.021	0.172	0.106
Pb	0.084	0.092	0.024	2.245	0.153	00	0.078	00	0.058	0.028
Sc	0.004	0,0065	/	0.004	/	/	0.0035	/	0.014	0.006
Sr	/	9,612	/	6.107	/	/	7.739	/	9.154	8.405
Ti	2.195	1,699	1.973	1.495	1.209	1.183	1.067	0.957	1.009	1.175
Tl	/	0,0020	/	0.002	/	/	00	/	0.004	0.0019
V	0.098	0.993	0.243	0.106	0.073	0.365	0.399	0.240	0.645	1.153
Zn	1.512	4.731	0.970	5.034	2.010	1.476	4.398	1.099	3.692	5.688

IX.4. 2. L'Indice de sélectivité des espèces (ISE)

L'affinité pour un métal à s'accumuler dans une espèce d'algue particulière, appelée Indice de sélectivité des espèces (ISE ij (%)), est calculé comme suit :

$$i=r$$

$$\text{Indice de sélectivité des espèces (ISE}_{ij} \text{ (%))} = [(X_{ij} \times 100) / \sum_{i=1} (X_{ij})]$$

où X_{ij} est la concentration du jème oligo-métal dans la ième espèce.

Tableau VI.14: Indice de sélectivité des espèces (ISE (%)) pour chaque métal (%) :

Sites/ ETM	S2 (Chatt El Hillel)		S4 (Sidi Boucif)		S6 (Plage de puits)		S7 (Rechgoun)	
	Algue brune	Algue verte	Algue rouge	Algue verte	Algue rouge	Algue verte	Algue rouge	Algue verte
Al	73.783	26.216	77.314	22.685	62.946	37.053	77.656	22.343
As	84.228	15.771	28.906	71.093	20.711	79.288	42.713	57.286
B	73.608	26.392	41.310	58.689	45.442	54.557	53.820	46.180
Ba	74.876	25.124	58.898	41.101	53.239	46.760	67.290	32.710
Be	00	100	00	100	00	00	00	100
Cd	95.624	04.376	38.166	61.833	42.673	57.327	66.204	33.795
Co	78.562	21.438	73.042	26.958	63.538	36.461	65.982	34.017
Cr	84.337	15.662	70.714	29.286	53.770	46.229	78.601	21.399
Cu	52.582	47.417	7.779	92.220	06.270	93.729	02.658	97.342
Fe	70.840	29.159	62.409	37.590	44.424	55.576	60.560	39.439
Li	65.566	34.433	86.687	13.312	81.49	18.50	87.309	12.690
Mn	66.312	33.688	62.673	37.326	50.099	49.900	62.520	37.479
Mo	33.117	66.882	00	100	00	100	00	100
Ni	54.91	43.683	21.155	78.844	13.342	86.657	21.115	78.885
Pb	56.316	33.036	2.093	97.907	00	100	00	100
Sc	57.854	42.145	00	100	00	100	00	100
Sr	00	100	00	100	00	100	00	100
Ti	74.250	25.749	71.820	28.179	53.580	46.420	66.914	33.085
Tl	00	100	00	100	00	100	00	100
V	18.170	81.829	81.543	18.456	48.723	51.276	44.336	55.663
Zn	41.636	58.363	27.135	72.865	25.904	74.095	38.836	61.163

L'indice « ISE » (Tableau VI.14) a montré que l'algue brune a la plus grande capacité pour accumuler l'ensemble des éléments traces métalliques (ISE > 50%), à l'exception de Be, Mo, Sr, Tl, V et Zn. Il est intéressant de noter également que l'algue rouge a une grande affinité d'accumuler les éléments (ISE > 50%) tels que Al, Ba, Co, Cr, Fe, Li, Mn, Ti et V. Nous avons trouvé aussi que l'algue verte est un bon bioindicateur d'un certain nombre de métaux et plus précisément le Cu (ISE > 92%), Mo (ISE > 66%), Ni (ISE > 78%), Pb (ISE > 97 %) et Zn (ISE > 74 %) et Sc (ISE de 42.14 à 100 %).

D'autre part, l'algue verte a montré aussi une grande affinité d'accumulation de Sr et Tl (Tableau VI. 14) contrairement aux autres qui n'ont aucun pouvoir d'accumulation de ces éléments.

Il en ressort aussi que les algues brunes ont montré la plus grande capacité à bioaccumuler les éléments métalliques, suivie par les algues rouges et vertes.

Généralement, la teneur en métal dans les macroalgues dépend de divers facteurs biologiques (par exemple phylogénie des espèces, morphologie du thalle, la stratégie de croissance, la génération) et facteurs environnementaux (par exemple la concentration et la disponibilité des éléments dans l'eau, les interactions entre les éléments chimiques, la température, la saison, la salinité, le pH, l'intensité lumineuse, la géologie de la zone) ou sur les interactions entre les deux types de facteurs (**Pinto et al., 2003; Ustunada et al., 2011 ; Wasi et al., 2013**).

Les algues brunes présentent des concentrations significativement plus élevées, pour certains éléments, que les espèces rouges et vertes. Ceci est conforme à une étude antérieure de **Tukai et al. (2002)** qui ont démontré que des concentrations plus élevées de As ont été trouvées dans les algues brunes par rapport aux espèces rouges et vertes. Ils ont conclu que ces variations sont dues à des différences physiologiques dans les espèces d'algues. Les différences physiologiques dans les algues comprennent la réponse photosynthétique, le taux de croissance et l'absorption des nutriments (**Peckol et Rivers, 1995**).

Il a également été suggéré que les algues brunes ne peuvent pas réguler leur absorption de métaux traces. Par conséquent, l'accumulation est principalement passive, ce qui entraîne des concentrations extrêmement élevées de tissus par rapport à l'eau de mer environnante (**Jayasekera et Rossbach, 1996**).

IX.4. 3. Ordre d'accumulation des algues en éléments métalliques

Nous avons établi les ordres d'accumulation de chaque métal en fonction du site de prélèvement. Les résultats obtenus sont illustrés dans le Tableau **VI.15**

Tableau VI.15 : Ordre d'accumulation des algues en éléments métalliques :

Eléments métalliques	ordres d'accumulation	
	Algue verte	Algue rouge
Al	S7 > S6 ≥ S8 > S2 > S4	S7 > S5 > S6 > S4
As	S6 > S2 > S4 > S7 > S8	S6 ≥ S7 > S4 > S5
B	S8 > S7 > S2 > S6 ≥ S4	S6 > S7 > S5 > S4
Ba	S4 > S8 > S2 > S7 > S6	S6 > S7 > S4 > S5
Cd	S6 > S2 = S4 > S7 > S8	S6 > S7 > S5 ≥ S4
Co	S7 ≥ S2 = S4 > S8 > S6	S7 > S5 > S4 > S6
Cr	S4 > S8 > S6 > S7 > S2	S4 > S5 > S7 > S6
Cu	S4 > S2 > S7 > S6 > S8	S5 > S4 > S6 > S7
Fe	S4 > S2 > S6 > S8 > S7	S4 > S5 > S6 > S7
Li	S7 > S6 = S8 > S2 > S4	S6 > S7 > S5 > S4
Mn	S2 > S4 > S7 > S6 > S8	S6 ≥ S4 > S7 > S5
Mo	S4 > S7 > S6 > S2 > S8	/
Ni	S7 > S4 > S2 > S6 > S8	S5 > S4 ≥ S7 > S6
Pb	S6 > S7 > S4 > S2 > S8	S5 > S4 ≥ S7 > S6
Sc	S7 > S2 ≥ S8 > S4 > S6	/
Sr	S2 > S7 > S8 > S6 > S4	/
Ti	S2 > S4 > S8 > S6 > S7	S4 > S5 > S6 > S7

Tl	$S7 > S2 = S4 \geq S8 > S6$	/
V	$S8 > S2 > S7 > S6 > S4$	$S6 > S4 \geq S7 > S5$
Zn	$S8 > S4 > S2 > S6 > S7$	$S5 > S6 > S7 > S4$

IX.4. 4. Ordre d'accumulation des éléments métalliques :

Dans le but d'effectuer une bonne interprétation des résultats, nous avons établi un ordre d'accumulation (d'enrichissement) des algues, pour chaque métal étudié au niveau de chaque site de prélèvement. En effet, les algues marines peuvent concentrer de manière sélective la majorité des éléments inorganiques, (**Hou et al, 1998 ; Yamamoto et al, 1979 ; Muse et al, 1995**). Cette partie du travail vise à fournir des informations sur la capacité des algues à agir en tant que bioindicateur des ETM.

Le calcul de l'ISM pour les trois espèces (résumé dans le **Tableau VI.14**) nous a permis d'établir l'ordre d'accumulation global résumé dans les tableaux VI.16 et VI.17 :

Tableau VI.16 : Ordre d'accumulation global des éléments métalliques dans les algues au niveau des sites d'étude :

Espèces	site	L'ordre d'accumulation
Algue brune	S2 (Chatt El Hillel)	S2: Fe > Al > B > Ti > Mn > Zn > As > Ba > Cu > V > Ni > Pb > Cr > Li > Cd > Co > Sc > Mo
Algue verte	S2 (Chatt El Hillel)	S2: Fe > Al > Sr > Zn > B > Mn > Ti > V > Cu > Ba > As > Ni > Pb > Li > Cr > Co > Sc > Mo > Cd > Tl > Be
	S4 (Sidi Boucif)	S4: Fe > Al > Sr > Zn > B > Pb > Mn > Ti > Cu > Ba > As > Ni > V > Cr > Li > Mo > Co > Sc > Cd > Tl > Be
	S6 (plage de puits)	S6: Fe > Al > Sr > Zn > B > Mn > Ti > As > Ba > V > Cu > Ni > Pb > Li > Cr > Co > Mo > Cd > Sc > Tl > Be
	S7 (Rechgoun)	S7: Al > Fe > Sr > Zn > B > Mn > Ti > V > Ba > Cu > As > Ni > Pb > Li > Cr > Sc > Co > Mo > Tl > Cd > Be
	S8 (Malouse)	S8: Fe > Al > Sr > B > Zn > Mn > Ti > V > Ba > Cu > As > Ni > Li > Cr > Pb > Co > Sc > Tl > Cd > Mo > Be.
Algue rouge	S4 (Sidi Boucif)	S4: Al > Fe > Ti > Mn > B > Zn > Ba > V > Li > As > Cr > Cu > Pb > Ni > Co > Cd > Be
	S5 (ports)	S5: Al > Fe > Zn > B > Ti > Mn > Ba > Pb > Li > Cu > As > V > Cr > Ni > Co > Cd > Be
	S6 (plage de puits)	S6: Al > Fe > B > Mn > Zn > Ti > Ba > V > Li > As > Cr > Cu > Ni > Co > Cd > Pb > Be
	S7 (Rechgoun)	S7: Al > Fe > B > Mn > Zn > Ti > Ba > V > Li > As > Cr > Ni > Co > Cu > Cd > Pb > Be

Tableau VI.17 : Ordre d'accumulation des éléments métalliques pour chaque classe dans les algues au niveau des sites d'étude :

Espèces	Sites	L'ordre d'accumulation		
		<i>Classe des éléments A</i>	<i>Classe des éléments B</i>	<i>Classe des éléments C</i>
Algue brune	S2 (Chatt El Hillel)	Fe>Mn>Zn>Cu>V>Ni>Cr>Co>Mo	As > Pb > Cd	Al > B > Ti > Ba > Li > Sc
Algue verte	S2 (Chatt El Hillel)	Fe > Zn>Mn > V > Cu > Ni >Cr>Co> Mo	As > Pb > Cd	Al > Sr > B >Ti > Ba > Li >Sc> Tl > Be
	S4 (Sidi Boucif)	Fe>Zn>Mn > Cu > Ni> V > Cr > Mo>Co	Pb >As > Cd	Al > Sr >B >Ti >Ba > Li > Sc >Tl > Be
	S6 (plage de puits)	Fe > Zn > Mn > V> Cu>Ni > Cr > Co > Mo	As > Pb >Cd	Al > Sr >B >Ti > Ba >Li > Sc > Tl > Be
	S7 (Rechgoun)	Fe> Zn >Mn >V > Cu > Ni > Cr > Co>Mo	As > Pb > Cd	Al > Sr > B >Ti >Ba >Li > Sc > Tl > Be
	S8 (Malouse)	Fe > Zn >Mn >V> Cu > Ni>Cr > Co > Mo	As >Pb > Cd	Al > Sr > B > Ti >Ba >Li >Sc>Tl > Be
Algue rouge	S4 (Sidi Boucif)	Fe > Mn > Zn > V > Cr> Cu > Ni > Co	As > Pb > Cd	Al >Ti > B > Ba > Li > Be
	S5 (ports)	Fe > Zn > Mn > Cu >V > Cr> Ni >Co	Pb > As >Cd	Al > B >Ti > Ba > Li > Be
	S6 (plage de puits)	Fe >Mn > Zn > V > Cr> Cu > Ni > Co	As> Cd > Pb	Al > B > Ti > Ba > Li > Be
	S7 (Rechgoun)	Fe >Mn > Zn> V > Cr> Ni > Co> Cu	As> Cd > Pb	Al > B > Ti > Ba > Li > Be

À l'issue des résultats obtenus, nous pouvons estimer que la biodisponibilité des ETMs dans les algues évolue dans un ordre bien déterminé, en allant du plus accumulé vers le moins accumulé. De ce fait, nous constatons que l'abondance relative des métaux dans les algues (brunes, vertes et rouges) (selon les valeurs de **ISM**) au niveau de chaque station d'échantillonnage et pour chaque classe d'éléments métalliques, a diminué dans l'ordre décrit dans le **Tableau VI.17**

Classe des éléments A

Il apparaît, au vu des résultats de cette étude, une tendance générale de concentrations métalliques décroissantes établie pour certains éléments de classe A.

Cependant, bien qu'il existe une large variation en contenu de chaque métal dans chaque espèce, une tendance dans la concentration des éléments essentiels ; Fe > Mn > Zn > Cu dans les algues brune et rouge (excepté le site S5) a été observée le long de la zone d'étude. En effet, cette affinité des algues pour certains métaux est en accord avec celle trouvée dans d'autres travaux montrant que les algues des régions tempérées accumulent ainsi plus de Fe > Mn > Zn > Cu (**Aulio 1983; Guimaraes et al. 1982; Rajendran et al. 1993**).

Les algues d'autres régions ont également marqué cet ordre d'accumulation, Mn, Zn et Cu (**KesavaRao et InduseKhar, 1986 ; Rajendran et al., 1993**).

Néanmoins, une exception significative a été observée dans l'algue verte. En effet, les concentrations des métaux diminuent dans l'ordre suivant ; Fe > Zn > Mn > Cu. Il apparaît un ordre d'abondance qui est analogue à celui de l'algue rouge et brune, excepté la teneur de Zn > Mn. Toutefois, la forte bioaccumulation de Zn par rapport à Mn fait cette différence.

Chez les trois espèces d'algues étudiées et au niveau de certains sites, les concentrations des éléments essentiels tels que Fe, Mn, Cu et Zn sont plus élevées que celles des autres éléments tel que Ni, Cr et Co.

Classe des éléments B

L'ordre d'abondance de l'ensemble des stations chez l'algue verte sont similaires excepté le site S4 (Tableau VI. 16) et l'abondance relative des métaux sont dans l'ordre suivant : As>Pb>Cd. Il semble que la tendance des algues vertes à bioaccumuler les éléments du classe B était exactement du même ordre dans tous les sites étudiés. La même constatation à été faite pour l'algue brune et l'algue rouge au niveau du site S4.

Classe des éléments C

Pour les éléments de Classe C, l'analyse des résultats obtenus, fait ressortir que l'ordre d'abondance des ETM de chaque station, prise individuellement, est identique à l'ordre d'abondance global (Al > Sr > B >Ti >Ba >Li > Sc > Tl > Be) chez l'algue verte et brune. Cependant, une différence remarquable est signée chez l'algue rouge en S4 au niveau des concentrations de Ti et B. La diminution de la concentration de l'un par rapport à l'autre fait l'exception. De ce fait, la bioaccumulation se distingue très nettement (notamment pour ; Ti >B).

Aussi, nos résultats ont montré d'une façon globale, une similitude entre la bioaccumulation de certains éléments dans les algues, au niveau de certaines stations, à l'exception de l'ordre d'abondance de quelques éléments qui présente une variabilité spatiale relativement différente.

En somme, quant aux métaux essentiels, l'ordre de concentration peut correspondre à leur rôle biologique dans les tissus algaires (**Munda et Hudnik, 1986; Dadolahi et al., 2011**). Dans une étude de **Garnham et al. (1992)**, il a été constaté que l'absorption de Mn dans la microalgue verte *Chlorella salina* a été inhibée par le Zn. Dans une étude du phytoplancton, une tendance similaire a été observée par **Sunda et Huntsman (1998)**, dans la diatomée *T. pseudonana*. Il est connu que les sites de coordination des ligands biologiques ne sont pas complètement spécifiques pour un seul métal. Par conséquent, les ligands biologiques conçus pour lier un métal nutritif prévu liera également des métaux concurrents similaires.

Pour les éléments de classe A, la concentration du fer est plus importante en comparaison à d'autres éléments dans l'algue brune et verte (à l'exception du site de Rechgoun). Cet élément métallique joue un rôle important dans les processus de la respiration des algues (**Wabbeh, 1984**).

En revanche, concernant les éléments de classe C, Al reste l'élément le plus prépondérant au niveau de toutes les stations étudiées.

La forte teneur de Fe trouvée dans ces espèces en comparaison avec les autres métaux traces, par ex. Mn, Zn et Cu, est probablement due à plusieurs facteurs: le besoin de la croissance normale de fer des algues, la capacité de la plupart des espèces algales à bioamplifier le fer dans l'environnement et la contamination provenant d'activité industrielles et autres activités anthropiques (**Eisler, 1981**)

Cependant, la présence de fortes concentrations de Mn, Zn et Cu dans les macroalgues peut être attribuée au fait que ces les éléments soient également des micronutriments importants pour les fonctions métaboliques des algues. (**Khan et al., 2015**)

Rice et Lapointe (1981) ont constaté que la teneur de Mn a augmenté avec le taux de croissance de l'algue verte *Ulva fasciata*, suggérant un règlement métabolique de la teneur de Mn.

En effet, la concentration du manganèse est parmi les concentrations les plus importantes, dans la série des éléments essentiels, en comparaison à d'autres éléments dans toutes les algues. La présence de forte concentration de Mn dans les plantes est une caractéristique commune pour l'équilibre osmotique, la régulation des ions et pour la catalyse enzymatique (**Clarkson et Hanson, 1980**). Mais d'autre auteurs expliquent l'accumulation du Mn dans les macroalgues par la nécessité de cet élément dans le processus de la photosynthèse II (**Hall et RAO, 1999**)

Pour les éléments essentiels, le Zn est le deuxième (dans l'algue verte) / le troisième (dans l'algue rouge et brune) métal de transition le plus abondant après Fe et Mn. Ce micronutriments essentiels agit comme un cofacteur pour de nombreuses enzymes et protéines redox, telles que ADN et ARN polymérase, anhydrase carbonique ou phosphatase alcaline. Les niveaux phytotoxiques de Zn sont caractérisés par un retard

de croissance et de développement, en raison de la diminution de la photosynthèse et du métabolisme de la plante (**Reichman, 2002**)

En effet, la paroi cellulaire des polysaccharides possède des groupes fonctionnels (hydroxyle, sulfate, carboxyle) qui agissent comme échangeurs d'ions et fixent les cations métalliques. (**Pinco et al., 2003**).

Les fluctuations des taux de croissance et l'activité métabolique entre les plantes collectées à différentes périodes de l'année et à des environnements différents peuvent conduire à une variation des concentrations de métaux tissulaires contrôlée par des facteurs autres que les concentrations biodisponibles dans l'eau de mer(**Stengel et al., 2005**).

Les métaux traces contenus dans les tissus d'algues dépendent également de la période d'immersion et l'exposition des algues (**Preston et al., 1972**). Comme elle peut être attribuée aux différences dans la quantité des rejets liquides et / ou des circulations d'eau.

Certaines espèces sont capables d'absorber les éléments directement des sédiments (à travers le thalle et les rhizoïdes, dans lesquels les concentrations métalliques sont beaucoup plus élevées que dans la colonne d'eau) (**Zbikowski et al., 2006**).

Abdallah et Abdallah (2008) ont montré que la variation de métal dans différents sites d'échantillonnage peuvent être liés à des facteurs tels que l'amplitude des marées, la température, la salinité, les nutriments dissous, le type de tissu, l'âge des algues, ses antécédents nutritionnels et structure géologique de la zone d'étude. **Forsberg et al. (1988)** a montré que les facteurs dynamiques pourraient affecter l'absorption des métaux dans les algues.

IX.4. 5. L'indice de pollution métallique (IPM)

Les teneurs globales des éléments métalliques pour chaque espèce d'algue prélevée aux différents sites, a été comparée en utilisant l'indice de pollution métallique (IPM), en utilisant l'équation suivante (Usero et al., 1996 ; Giusti, 2001 ; Dadolahi et al., 2006)

$$\text{IPM} = (\text{Cf1} \times \text{Cf2} \times \dots \times \text{RFC})^{1/n}$$

où RFC est la concentration de métaux (n) exprimée en µg. g-1 de poids sec

L'utilisation de cet indice a été utilisé avec succès dans un programme de biosurveillance impliquant les bivalves (Usero et al., 1996), mais n'a pas encore été largement utilisé pour les autres espèces d'algues (Giusti, 2001).

En effet, l'indice de pollution métallique (IPM) a été évalué pour comparer la teneur total des éléments métalliques dans différentes espèces d'algues, afin d'examiner l'état de la pollution de différentes stations. Selon le tableau VI. 18, l' IPM dans différentes espèces d'algues oscille entre 5.424 et 19.980.

Tableau VI.18 : L'indice de pollution métallique (IPM) de chaque site pour les trois espèces d'algues étudiées.

Espèces	Sites	IPM
Algue Brune (<i>Dictyota dichotoma</i>)	S2 (chatt el hillal)	19.980
Algue verte (<i>Ulva rigida</i>)	S2 (chatt el hillal)	8.583
	S4 (Sidi Boucif)	9.059
	S6 (plage de puits)	9.066
	S7 (Rechgoun)	5.424
	S8 (Malouse)	5.432
Algue rouge (<i>Corallina Elongata</i>)	S4 (Sidi Boucif)	10.539
	S5 (ports)	8.365
	S6 (plage de puits)	6.615
	S7 (Rechgoun)	6.387

L'IPM a été calculé sur la base des concentrations moyennes non nulles de (Al, As, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Ni, Ti, V et Zn). Les éléments qui ont des valeurs nulles ont été exclus.

La concentration et l'accumulation des métaux divalents chez les organismes aquatiques sont des processus assez complexes. Les degrés d'assimilation et de rétention des métaux traces varient entre les différents genres et espèces (**Eisler, 1981**) et dépendent des propriétés biochimiques de chaque élément (**Bowen, 1966**).

A la lumière des résultats résumés dans le **tableau VI. 18**, il apparaît que la plus faible valeur de **IPM** pour *ulva rigida* a été enregistrée à la station S7(Rechgoun), tandis que la valeur la plus élevée a été marquée au niveau de la station S4 (plage de Sidi Boucif) suivie de la station S6 (Plage du puits) et S2 (Plage el Hillel) puis S8 (Malouse), ce qui indique que la station S7, reste une zone faiblement chargée. Tandis que, les stations les plus fortement chargées en métaux chez l'algue verte, sont la station S4 suivie de la station S6 et S2. Cela est prévisible, en raison de leur emplacement à proximité des effluents urbains qui déversent en plein mer.

En terme de comparaison, les valeurs les plus élevées de **IPM** pour les trois types d'algues, ont été obtenus pour l'algue brune, *Dictyota dichotoma*.

La plus forte valeur de IPM qui a été observée dans *Dictyota* peut être due à la forte concentration de certains éléments dans les tissus d'algues. Par rapport à d'autres groupes, l'espèce *Dictyota* avait des concentrations considérablement plus élevées de tous les autres métaux. L'Algue brune montre généralement les plus fortes concentrations que les algues vertes et rouges.

En se basant sur l'indice de pollution métallique il apparaît que l'algue brune est l'espèce la plus accumulatrice de métaux (IPM =20).

Si nous comparons les valeurs de IPM pour *ulva* et *Dictyota* au niveau de la station S2 (plage el Hillel), le IPM pour *Dictyota* est presque 2 fois plus élevée que celui de

Ulva. Cette différence peut être expliquée probablement la haute bioaccumulation de l'algue brune vis à vis les éléments métalliques.

Les valeurs IPM pour les espèces étudiées, correspondent au degré de pollution au niveau de chaque site. Ceci donne la possibilité de contrôler la charge métallique de l'environnement marin par les valeurs IPM pour les algues.

L'algue brune montre généralement les plus fortes concentrations que les algues vertes et rouges. La même tendance a été observée pour le ISE (Indice de sélectivité des espèces).

CONCLUSION GENERALE

L'évaluation de la qualité des eaux littorales est un moyen pour prévenir tout risque pour la santé humaine, ainsi que pour les organismes marins. Elle permet de déterminer les impacts de divers rejets éventuels. Les méthodes d'évaluation de la qualité de l'environnement marin, en plus d'être très coûteuses, reposent presque exclusivement sur des analyses physico-chimiques traditionnelles de l'eau et des sédiments qui ne fournissent que des informations ponctuelles sur l'état du milieu. En effet, la détermination des concentrations des substances potentiellement toxiques dans l'eau de mer sont extrêmement faibles et varient considérablement dans l'espace et dans le temps. Cependant, les méthodes d'évaluation environnementale par la bioindication ont souvent l'avantage d'être peu coûteuses comparativement aux méthodes traditionnelles impliquant des mesures de polluants ou de composés chimiques. De plus, un autre aspect important de l'utilisation des indicateurs biologiques réside dans le fait qu'ils renferment de l'information sur l'exposition à l'ensemble des différents contaminants intégrée dans le temps contrairement aux mesures instrumentales (**Fränzle, 2003**). En raison de leur taux rapide d'accumulation du métal à partir des solutions aqueuses, les macroalgues sont parmi les organismes les plus fiables dans les études de la pollution des eaux marines par les métaux lourds.

Le littoral de Ain Temouchent a été choisi comme zone d'étude car il offre l'avantage de la disponibilité des algues dans un environnement où les activités anthropiques sont diversifiées.

Trois espèces d'algues ont été collectées durant toutes les saisons de l'année, au niveau de six stations d'échantillonnage, choisies dans le littoral de Ain Temouchent et Beni Saf : (Chatt El Hillel (oued el Hallouf), plage de Sidi Boucif (Beni Saf), port de Beni Saf, plage de puits (Beni Saf), plage de Rechgoun et celui de Malous) et ont été utilisées comme bioindicateurs: l'algue rouge (*Corallina Elongata*), l'algue verte (*Ulva Rigida*) et l'algue brune (*Dictyota dichotoma*).

Après préparation des échantillons suivie d'une minéralisation et un procédé d'extraction, le dosage par ICP Optical Emission Spectrometer des éléments métalliques, montrent qu'en se référant aux normes établies par l'International Atomic Energy Agency, les concentrations métalliques obtenues sont globalement significatives, mais à des degrés différents dépendamment de la nature du site de prélèvement, de la saison, de la nature de l'algue et du métal.

En effet, il apparaît que l'interaction entre le site et la saison d'échantillonnage affecte significativement les teneurs et l'accumulation métallique chez l'algue.

Dans le cas des trois espèces d'algues, les teneurs métalliques les plus significatives s'observent principalement au niveau des stations soumises directement aux influences continentales. Néanmoins, certains éléments métalliques tels que Zn, Cu, Co, Cr restent en dessous des valeurs recommandées par l'IAEA. Il est possible que l'accumulation ne soit pas influencée par le milieu environnant, ou que la biodisponibilité de ces éléments soit plus faible. L'évolution des teneurs des ETM, dans le cas des trois espèces d'algue, montre des fluctuations saisonnières, accentuée en été dans le cas de plusieurs métaux. En revanche, les concentrations en certains métaux ont tendance à s'accumuler dans l'algue, en période hivernale.

D'autre part, le pH alcalin, la salinité et les éléments nutritifs caractérisant le milieu marin semblent favoriser la bioaccumulation de certains métaux traces dans l'algue. Issus des différentes corrélations établies entre la salinité et les métaux, il apparaît, par exemple, que la bioaccumulation de Cu, Ni, Cd et Pb chez l'algue rouge, soit d'origine continentale, telle que les rejets d'effluents urbains ou ceux issus de l'activité portuaire. Le comportement de chaque métal, influencé par le rôle des autres métaux, montre que certains métaux influencent la bioaccumulation des autres oligo-éléments chez l'algue. Une très forte corrélation a été observée entre Fe et Mn, ce qui confirme une grande similitude des rôles biochimiques dans l'environnement marin.

Par ailleurs, l'algue brune a tendance à avoir une plus grande affinité pour l'accumulation des métaux que l'algue verte et rouge. En effet, le Co, Cr, Fe, Li, Mn, Ni, Pb et V se sont révélés en général être plus concentrés dans les échantillons d'algues brune, particulièrement durant la saison sèche (Mois de juillet). Cette

dernière observation confirme celle de travaux antérieurs (**Markham et al. 1980**). Il a été rapporté (**Forsberg et al., 1988 ; Haug, 1961, Giusti, 2001**) que cette forte bioaccumulation est due principalement aux substances polyphénoliques et des polysaccharides qui constituent les parois cellulaires de l'algue brune.

Il apparaît aussi, que la capacité de bioaccumulation des algues dépend de la nature du métal et de la proximité du flux de pollution. En effet, l'origine de plusieurs métaux lourds tel que le plomb dont la teneur est significative dans toutes les algues, soit d'origine continentale, telle que les rejets d'effluents urbains ou ceux issus de l'activité portuaire.

Les observations de bioaccumulation métallique chez l'algue ont été confirmées par la détermination de l'indice de sélectivité des espèces ISE (%) pour chaque métal qui a mis en évidence l'affinité de bioaccumulation de chaque espèce d'algue vis-à-vis de certains ETM. En effet, l'algue brune a la plus grande capacité pour accumuler l'ensemble des éléments traces métalliques (ISE > 50%), à l'exception de Be, Mo, Sr, Tl, V et Zn. Il est intéressant de noter également que l'algue rouge a une grande affinité d'accumuler les éléments (ISE > 50%) tels que Al, Ba, Co, Cr, Fe, Li, Mn, Ti et V. Nous avons trouvé aussi que l'algue verte est un bon bioindicateur d'un certain nombre de métaux et plus précisément le Cu (ISE > 92%), Mo (ISE > 66%), Ni (ISE > 78%), Pb (ISE > 97 %) et Zn (ISE > 74 %) et Sc (ISE de 42.14 à 100 %). D'autre part, l'algue verte a montré aussi une grande affinité d'accumulation de Sr et Tl contrairement aux autres qui n'ont aucun pouvoir d'accumulation de ces éléments.

Par ailleurs, nous avons pu montrer que l'Indice de sélectivité des espèces ISE permet de sélectionner l'espèce indicatrice de pollution telle que l'algue brune dans la présente étude et l'indice de pollution métallique qui correspond au degré de pollution métallique donne la possibilité de contrôler la charge métallique de l'environnement marin.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES



Abdallah, A.M.A., Abdallah, M.A., Belgaty, A.I., 2005. Contents of heavy metals in marine seaweeds from the Egyptian coast of the Red Sea. *Chemistry and Ecology* 21 (5), 399–411.

Abdallah, M. et Abdallah, M., 2008. Biomonitoring study of heavy metals in biota and sediments in the South Eastern coast of Mediterranean Sea. *Environment and Monitoring Assessment*, 146(1-3): 139-145.

Abi ayad L., 2009. Etude de la biodisponibilité des métaux lourds dans les sédiments et chez quelques espèces marines du littoral de l'extrême Ouest Algérien (Béni Saf). Mémoire de Magister, Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen.

Abuagla Y. A. Ali, Abubakr M. Idris, Ammar M. Ebrahim, Mohmaed A. H. Eltayeb., 2017. Brown algae (Phaeophyta) for monitoring heavy metals at the Sudanese Red Sea coast. *Appl Water Sci* .7:3817–3824.

Adams, S.M., 2002. Biological indicators of aquatic ecosystem stress: introduction and overview. Dans *Biological Indicators of Aquatic Ecosystem Stress*, S.M. Adams, éditeur. (Bethesda: American Fisheries Society), pp. 1-12.

Adriano S, Chiara F, Sonia C, Antonio M., 2005. Recording the occurrence of trophic level changes in the lagoon of Venice over the '90s. *Environment International*; 31: 993-1001.

A.F.E.E (Association Française pour l'Etude des Eaux)- Synthèse bibliographique effectuée avec le concours de Bureau National de l'information Scientifique et Technique (B.N.I.S.T) : *les micropolluants minéraux dans les eaux superficielles continentales*

-rapport n°1 : le mercure (1975) 103 pages

-rapport n°2 : le plomb, l'étain (1976) 132 pages

-rapport n°3 : le zinc, le cadmium (1978) 118 pages

-rapport n°6 : le chrome, le cuivre, le nickel (1979) 198 pages

Agence de L'Eau Artois-Picardie (AEAP)., 1991. Etang de Trith-Saint-Léger : qualité des sols et des sédiments. Douai, 8 pages + annexes.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR)., 2000. Toxicological Profile for Arsenic TP-92/09. Georgia: Center for Disease Control, Atlanta.

Ahsanullah, M. Negilski, D.S. Mobley M.C.V., 1981. Toxicity of zinc, cadmium, and copper to the shrimp *Callinassa australiensis*. I: Effects of individual metals. III: Accumulation of metals, *Mar. Biol.* 64 . 229–304 and 311–316.

Ainane, T., 2011. Valorisation de la biomasse algale du Maroc : Potentialités pharmacologiques et Applications environnementales, cas des algues brunes *Cystoseira tamariscifolia* et *Bifurcaria bifurcata*. Other. Faculté des Sciences Ben M'sik Université Hassan II Casablanca, thèse de doctorat.

Akali. I et Kucuksezgin .F. , 2011: A bio monitoring study: Heavy metals in macro-algae from Eastern Aegean coastal areas. *Mar. Pollut. Bull.* 62 : 637- 645.

Alloway, B.J., 2013. Bioavailability of elements in soil. In Selinus, O. (ed.): *Essentials of Medical Geology*. Springer, Netherlands. 351-373.

Alloway, B.J. et Ayres, D.C., 1997. *Chemical Principles of Environmental Pollution*. Blackie Academic and Profesional, an imprint of Chapman and Hall, London, 394 pp.

Alloway, B.J., 1990. The origins of heavy metal in soils, in: Alloway, B.J. (ed), *Heavy metals in soils*. Blackie, Glasgow, pp. 29-39.

Al-Shwafi, N. A. and Rushdi, A. I., 2008. Heavy metal concentrations in marine green, brown, and red seaweeds from coastal waters of Yemen, the Gulf of Aden. *Environmental Geology*. 55:653–660.

Amado Filho, G.M., C.S. Karez, M.B. Barreto, Y. Yoneshigue-Valentin, and W.C. Pfeiffer, 1993. Zinc effects on the growth of two macroalgae species, *Ulva lactuca* and *Sargassum filipen-dula*. *Proceedings of VI International Conference on Heavy Metals in the Environment*, Toronto, Canada, 1: 316–319

Amado Filho, G.M., Karez, C.S., Andrade, L.R., Yoneshigue-Valentin, Y. and Pfeiffer, W.C., 1997. Effects on growth and accumulation of zinc in six seaweed species. *Ecotoxicol. Environ. Safety.*, **37**: 223–228.

Amado Filho, G.M., Karez, C.S., Pfeiffer, W.C., Yoneishigue-Valentin, Y. and Farina, M., 1996. Accumulation effects on growth and localisation of zinc in *Padina gymnospora* (Dictyales, Phaeophyceae). *Hydrobiologia.*, **326/327**: 451–456.

Amiard, J. C., 2011. Les risques chimiques environnementaux: méthodes d'évaluation et impacts sur les organismes. Paris, Tec et doc-Lavoisier. 782 pp.

Amiard, J.C., Amiard-Triquet, C., Metayer, C., Marchan, J., et Ferre, R., 1979. Etude du transfert de Cd, Pb, Cu, et Zn dans les chaînes trophiques néritiques et estuariennes –I. Etat dans l'estuaire interne de la Loire (France) au cours de l'été. *Water Res.*

Anderson RJ, Stegenga H, Bolton JJ., 2016. Seaweeds of the South African South Coast. World Wide Web electronic publication, University of Cape Town, <http://southafrseaweeds.uct.ac.za>;

Anderson, B.S., J.W. Hunt, W.J. Pekarski, B.M. Phillips, M.A. Englund, R.S. Tjeerdema, and J.D. Goetzl., 1995. Influence of salinity on copper and azide toxicity to larval topmelt *Atheri-nops affinis* (Ayres). *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 29: 366–372

Anderson, D.M., Glibert, P.M., Burkholder, J.M., 2002. Harmful algal blooms and eutrophication: nutrient sources, composition, and consequences. *Estuaries* 25, 704-726.

Ankem, C. A. S., 1999. Green, Recent developments in microstructure/property relationships of β -titanium alloys, *Mat. Sci. Eng. A263*. 127-131.

Antunes, W. M., Luna, A. S., Henriques, C. A. and Costa, A. C. A., 2003. An evaluation of biosorption by a brown seaweed under optimized conditions. *Electron. J. Biotechnol.*, **6**, 174–184.

Arief V.O., Trilestari K., Sunarso J., Indraswati N., Ismadji S. 2008. Recent Progress

Ariza, M.E., Bijur, G.N., Williams, M.V., 1999. Environmental Metal Pollutants, Reactive Oxygen Intermediaries and Genotoxicity. Kluwer Academic Publishers, Boston, USA.

ATSDR., 1990. "Toxicological profiles for copper. Agency for toxic substances and disease registry, atlanta, GA: US department of Health and Human Services, Public Health Services.

ATSDR., 2004. Toxicological profile for strontium. Agency for Toxic Substances and Disease registry, US Department for Health and Human Services, Atlanta (USA), 387 p.

Augier, H., 2010. Guide des fonds marins de Méditerranée - Ecologie, flore, faune, plongée. Paris, France, Delachaux et Niestlé. 456 pp.

Aulio, K., 1983. Heavy metals in the green alga *Ladophora glomerata* as related to shore types in the Archipelago sea, SW Finland, Mar. Pollut. Bull. 14. 347–348.
Available from: <<http://whqlibdoc.who.int/publications/2001/9241530332.pdf>>.

B

Baghdadi Mazini , N., 2012. Pollution de l'environnement marin et santé humaine : Mesure, évaluation et Impact des contaminants chimiques et biologiques dans les produits de la pêche au niveau du littoral marocain. Thèse de Doctorat en sciences Université Abdelmalek Essaadi, Tanger. Maroc.

Baines, S.B. and N.S. Fisher., 2001. Mar. Ecol. Prog. Ser. 213, 1-12.

Baize, D., 1997. Teneurs en éléments traces métalliques dans les sols (France). Références et stratégies d'interprétation. INRA Editions, Paris, 408 p.

Barnett B.E., Ashcroft C.R., 1985. Heavy metals in *Fucus vesiculosus* in the Humber estuary. Environmental Pollution, 9, 193–213.

Barreiro R., Picado L., Real C., 2002. Biomonitoring heavy metals in estuaries: a field comparison of two brown algae species inhabiting upper estuarine reaches. Environmental Monitoring and Assessment, 75(2), 121–134.

Baya, D.G.S.T., 2012. Étude de l'autofloculation dans un chenal algal à haut rendement. Thèse de Doctorat, Faculté des sciences unité assainissement et environnement. Université de liège.

Beer J, Mende W, Stellmacher R ., 2000. The role of the sun in climate forcing. Quaternary Science

Bei F., Papathanassiou E., Catsiki V.A., 1990. Heavy metals concentrations in selected marine species from Milos island (Aegean sea), Rapp. International Commission for the Scientific Exploration of the Mediterranean Sea (CIESM), 32, 126.

Belabed B., 2010. La pollution par les métaux lourds dans la région d'Annaba « Sources de contamination des écosystèmes aquatiques » Thèse de Doctorat. Université Badji Mokhtar . Annaba.

BELANGER, D., 2009. Utilisation de la faune macrobenthique comme bioindicateur de la qualité de l'environnement marin côtier. maître en écologie internationale : maîtrise en biologie incluant un cheminement de type cours en écologie internationale. Canada, 67p.

Bellan-Santini D; Lacaze J.-C; Poizat C., 1994. Les biocénoses marines et littorales de Méditerranée. Synthèse, menaces et perspectives. Muséum national d'Histoire naturelle, Paris, 246 p. (Patrimoines naturels ; 19).

Benest M. et Elmi S., 1978 - Précisions stratigraphiques sur le jurassique inférieur et moyen de la partie méridionale des monts de Tlemcen (Algérie). Compte Rendu de la société géologie France.

Bengtsson, S. et Tyler, G., 1976. *Vanadium in the environment.* London, University of London Monitoring and Assessment Research Centre, (MARC Report No. 2).

Bennouna, T., 1990. Biaccumulation des métaux lourds chez les invertébrés dulçaquicoles. Effets histopathologiques et moyens de défense développés par un poisson d'eau douce : le Gardon (*Rutilus rutilus*). Rapport de Stage de DEA de toxicologie de l'environnement de l'Université de Metz. 40 pages.

Bergametti, G.G., Remoudaki, E.E.E., Losno, R et Steiner, E., 1992. Sources, transport and deposition of atmospheric phosphorus over the Northern Western Mediterranean, Journal of Atmospheric Chemistry, Volume 14, pp. 501-513.

Berrayah N., 2002 . Contribution à l'analyse de quatre métaux lourds (Pb, Cd, Cu, Zn) dans les sédiments et chez quelques algues dans deux milieux différents du littoral de Rachghoun. Mém. Ing. Université de Tlemcen.

Bethoux, J. P., B. Gentili, P. Morin, E. Nicolas, C. Pierre and D. Ruiz-Pino, 1999. "The Mediterranean Sea: A miniature ocean for climatic and environmental studies and a key for the climatic functioning of the North Atlantic." *Progress In Oceanography* **44**(1-3): 131-146.

Bethoux, J. P., B. Gentili, P. Morin, E. Nicolas, C. Pierre and D. Ruiz-Pino, 1999. "The Mediterranean Sea: A miniature ocean for climatic and environmental studies and a key for the climatic functioning of the North Atlantic." *Progress In Oceanography* **44**(1-3): 131-146.

Bettinelli, M., Baroni, U., and Pastorelli, N., 1987. Determination of scandium in coal fly ash and geological materials by graphite furnace atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Analyst*, **112**, 23–26.

Bianchi, C. N. and C. Morri., 2000. "Marine biodiversity of the Mediterranean Sea: Situation, problems and prospects for future research." *Marine Pollution Bulletin* **40**(5): 367-376.

Birch, N.J., 1988. Lithium. In: Seiler, H.G., Sigel, H., Sigel, A. (Eds.), *Handbook on the Toxicity of Inorganic Compounds*. Marcel Dekker, New York, pp. 382–393.

Bird, K. T. . 1984. Seasonal variation in protein/carbohydrate ratios in a subtropical estuarine alga, *Gracilaria verrucosa*, and the determination of nitrogen limitation using these ratios. *Bot. Mar.*, **XOT**/, 111-115.

Bird, N. L.; Chen, L. C. M.; McLachlan, J. 1979. Effects of temperature, light and salinity on growth in culture of *Chonrus crispus*, *Furcellaria lumbricalis*, *Gracilaria tikvahiae* (Gigartinales, Rhodophyta), and *Fucus serratus* (Fucales, Phaeophyta). *Bot. Mar.* **XXII**, 521-527.

Bloundi M.K., 2005. Etude géochimique de la lagune de Nador (Maroc oriental) : Impacts des facteurs anthropiques. Thèse de Doctorat. Université Mohamed V, 238 p.

Boening, D.W., 1999. An evaluation of bivalves as biomonitors of heavy metals pollution in marine waters. *Environ. Monit. Assess.* **55**, 459–470.

Boffito, C., 1991. Barium. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 4th edition, Vol. 3. John Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto and Singapore: 902-908.

Böhlke, J.K. et Horan, M., 2000. Strontium isotope geochemistry of groundwaters and streams affected by agriculture, Locust Grove, MD. *Applied Geochemistry*. Pergamon, Elsevier Science Ltd, 2000, Vol. 15, p.599-609.

Boisson, F.; Gnassia-Barelli, M.; Romeo, M., 1995. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 28, 487-493.

Bojanowski, R., 1973. The occurrence of major and minor chemical elements in the more common Baltic seaweed. *Oceanologia* 2, 81–152.

Bold, H.C., Wynne, M.J., 1985. Introduction to the algae structure and reproduction, second ed., Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, NJ, 07632, pp. 1–33.

Bold, H.C., Wynne, M.J., 1985. Introduction to the algae structure and reproduction, second ed., Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, NJ, 07632, pp. 1–33.

Bonnet C., 2000. Développement de bioessais sur sédiments et applications de l'étude, en laboratoire, de la toxicité de sédiments dulçaquicoles contaminés. Thèse de doctorat. Metz : Université de Metz, 326 p.

Bordean D -M, Cojocariu A, Horablaga M, Cojocariu L, Alda S, Nica D, Alda L, Borozan AB., 2013. Scandium, element of surprises. 13th SGEM GeoConference on Ecology, Economics, Education And Legislation, SGEM2013 Conference Proceedings, June 16-22, 2013. 1: 865- 872.

Boudouresque, C.-F., 2004. "Marine biodiversity in the Mediterranean : status of species, populations and communities." Scientific Report of Port-Cros National Park 20: 97-146

Bourelly P., 1972. Les algues d'eau douce ; Initiation à la systématique. Tome I : Les Algues vertes. *Edition N.Boubée et Cie*, 512 p.

Bourrinet P., Ramade F., Remond-Gouilloud M., 2008. Pollution. cbhg.org/wp-content/uploads/2008/06/pollution-eu.pdf.

Bousquet, J. C., 2003. Avis du Conseil Economique et Social Régional sur « les risques de pollution par hydrocarbure en méditerranée ». Séance plénière du 1^{er} décembre 2003.

Bowen, H. J. M., 1966. Trace elements in biochemistry, Academic Press Inc., New York,

Bowen, H.J.M., 1979. Environmental Chemistry of the Elements. Academic Press, New York.

Boyer R. R., 1999. An overview of the use of titanium in the aerospace industry, *Mat. Sci. Eng. A213*. 103-114.

Bragadin M, Toninello A, Bindoli A, Rigobello MP, Canton M., 2003. Thallium induces apoptosis in Jurkat cells. *Ann NY Acad Sci*.1010:283-91.

Braune, W., and Guiry, M., 2011. Seaweeds. *A colour guide to common benthic green, brown and red algae of the world's oceans*. ARG Gantner, Ruggell.

Bremond R. et Vuichard R. , 1973. Paramètres de la qualité des eaux, Ministère de la protection de la nature et de l'environnement, SPEPE, Paris, 179.

Bremond, R. et Perrodon, 2005 . Les paramètres de la qualité des eaux : aspects qualitatifs de la pollution.

Bremond. Perrondon 51979° / Paramètres de la qualité des eaux Ministère de l'Environnement, Direction de prévention des Pollutions, France, 2ème édition, 259p

Brix, H., Lyngby, J.E., 1983. The distribution of some metallic elements in eelgrass *Zostera marina* and sediment in the Limfjord, Denmark. *Estuarine Coastal Shelf Sci.* 16, 455–467.

Brunet, j., 2010. Adaptation aux métaux lourds d'une Fabacée (légumineuse) : réponses phréologique et moléculaire au plomb du *Lathyrisme satives* L. Thèse de Doctorat. Université Paris Est.

Brunner, D., Staehelin, J., Rogers, H.L., Kohler, M.O., Pyle, J.A., Hauglustaine, D., Jourdain, L., Berntsen, T.K., Gauss, M., Isaksen, I.S.A., Meijer, E., Van Velthoven, P., Pitari, G., Mancini, E., Grewe, V., Sausen, R., 2003. An evaluation of the performance of chemistry transport models by comparison with research aircraft observations. Part 1: Concepts and overall model performance. *Atmospheric Chemistry and Physics* 3, 1609- 1631.

Bryan G.W. , Hummerstone L.G., 1973. Brown seaweed as an indicator of heavy metals in estuaries of south-west England, *J. Mar. Biol. Assoc. UK* 53. 705–720.

Buekers J, Mertens J and Smolders E., 2010. Toxicity of the molybdate anion in soil is partially explained by effects of the accompanying cation or by soil pH. *Environmental Toxicology and Chemistry* 29, 1274-1278.

Burlot, A.S., 2016., Étude de la macroalgue rouge *Solieria chordalis* : aspects écophysiologicals, production d'extraits et perspectives d'applications. These de doctorat. universite de bretagne-sud.

Buszewski B., Kowalska J., Pacyna J., Kot A., Namieśnik J., 2002. Interaction between river catchments and the coastal zone: The EuroCat-Vis-Cat project. *Oceanological Studies* 31(1-2), 107.

Butterwick, L., de Oude, N. and K. Raymond., 1989. *Safety Assessment Of Boron In Aquatic And Terrestrial Environments.* *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 17:339-371. {Cited in: Sample et al. 1997}. *Can.* 33:1939–1945.

C

Cabioc'h J., Floc'h J.-Y., LE Toquin A., Boudouresque C.-F., Meinesz A., Verlaque M., 1992. *Guide des algues des mers d'Europe : Manche/Atlantique.* [s.l.] : [s.n.],

Calabrese , A., Collier, R.S., Nelson, D.A. et Mcinnes , J.R., 1973. The toxicity of heavy metals to embryos of the American oyster *Crassostrea virginica*. *Mar. Biol.*, 18 : 162-166.

Calabrese , A., Mcinnes , J.R., Nelson , D.A. et Miller , J.E., 1977. Survival and growth of bivalve larvae under heavy metals stress. *Mar. Biol.*, 41 : 179-184.

Calabrese, A. et Nelson, D.A., 1974. — Inhibition of embryonic development of the hard clam *Mercenaria mercenaria* by heavy metals. — *Bull, enuhonm. Contam. Toxicol.*, 11 (1) : 92-97.

Caliceti M., Argese E., Sfriso A., Pavoni B., 2002. Heavy metal contamination in the seaweeds of the Venice lagoon. *Chemosphere*, 47, 443–454.

Callahan MA, Slimak MW, Gabel NW, May IP, Fowler CF, Freed JR, Jennings P, Durfee RL, Whitmore FC, Maestri B, Mabey WR, Holt BR, Gould C., 1979. Water-related environmental fate of 129 priority pollutants. Washington, DC, US Environmental Protection Agency (EPA-440/4-79-029a).

Campanella, L., Conti, M.E., Cubadda, F., Sucapane, C., 2001. Trace metals in seagrass, algae and molluscs from an uncontaminated area in the Mediterranean. *Environ. Pollut.* 111, 117–126.

Campbell, G.C.,1995. Interactions between trace metals and aquatic organisms: A critique of the free-ion activity model., in *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*, A. Tessier and D.R. Turner, Editors. John Wiley et Sons: New York. p. 45-102.

Campbell, P.G.C., M.R. Twiss, and K.J. Wilkinson., 1997. Accumulation of natural organic matter on the surfaces of living cells and its implication for the interaction of biota with toxic solutes. *Can. J. Fish. Aqua. Sci.* 54: 2543–2554.

Canadian Council of Ministers of the Environment, 2013. Canadian Soil Quality Guidelines for Barium: Protection of Human Health Scientific Criteria Document. (<http://ceqg-rcqe.ccme.ca/>)

Capone W., Mascia C., Porcu M., Tagliasacchi Masala M.L., 1983. Uptake of lead and chromium by primary producers and consumers in a polluted lagoon. *Marine Pollution Bulletin*, 14(3), 97–102.

Capone, D.G. et Bautista, M.F., 1985. A ground water source of nitrate in near shore marine sediment, *Nature*, Volume 313, pp. 214-216.

Carignan J., Libourel G., Cloquet C., et Le Forestier L., 2005. Lead isotopic composition of fly ash and flue gas residues from municipal solid waste combustors in France: implications for atmospheric lead source tracing. *Environmental science & technology*, 39(7), 2018-24.

Carlson, L., Erlandsson, B., 1991. Seasonal variation of radionuclides in *Fucus vesiculosus* L. from the OË resund, Southern Sweden. *Environmental Pollution* 73, 53±70.

Carreras, H.A. and M.L. Pignata., 2007. Effects of the heavy metals Cu(2+), Ni(2+), Pb(2+), and Zn(2+) on some physiological parameters of the lichen *Usnea amblyoclada*. *Ecotoxicol. and Environ. Safety*. 59–66

Castagna A., Sinatra F., Castagna G., Stoli A., Zafarana S., 1985. Trace elements evaluations in marine organisms. *Marine Pollution Bulletin*, 16(10), 416–419.

Castor, S.B., and Hedrick, J.B., 2006. Rare earth elements, pp.769-792 in Kogel, J.E., Trivedi, N.C., and Barker, J.M., (Eds.), *Industrial minerals and rocks*. Society for Mining, Metallurgy and Exploration.

Catsiki, V.A., Papathanassiou, E. Bei , F., 1991. Heavy metal levels in characteristic benthic flora and fauna in the central Aegean Sea, *Mar. Pollut. Bull.* 22 . 566–569.

Catsiki, V.A., Papathanassiou, E., 1993. The use of the chlorophyte *Ulva lactuca* (1) as indicator organism of metal pollution In: *Proceedings of the Cost-48 Symposium of Sub. Group III. Macroalgae, Eutrophication and Trace Metal Cycling in Estuaries and Lagoons*, Thessaloniki, 24-26 September, pp. 93-105.

Céa B, Lefèvre D, Chirurgien L, Raimbault P, Garcia N, Charrière B, Grégori G, Ghiglione J-F, Barani A, Lafont M, Van-Wambeke F ., 2014. An annual survey of bacterial production, respiration and ectoenzyme activity in coastal NW Mediterranean waters: temperature and resource controls. *Environ Sci Pollut Res*.

Cerutti, S., Salonia, J., Gásquez, J., Olsina, R., Martinez, L., 2003. Determination of scandium in river water by ICP-OES with flow-injection on-line preconcentration using knotted reactor and ultrasonic nebulization. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 18: 1198-1201.

Chakraborty, S., Bhattacharya, T., Singh, G. and Maity, J.P. , 2014. Benthic macroalgae as biological indicators of heavy metal pollution in the marine environments: A biomonitoring approach for pollution assessment. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **100**: 61–68.

Champiat D., 1994. Cycle du phosphore, dans *Biologie des eaux, Méthodes et techniques*. CHAMPIAT D. Et LARPENT J.P. (Coordonnateurs). Masson, Paris , Milan, Barcelone.

Chan, C.X., Ho, C.L and phang, S.M., 2006. *Trends in plant Science*, 11, 165-166.

Chan, L.H., Sturchio, N.C., Katz, A., 1997. Lithium isotope study of the Yellowstone hydrothermal system. *EOS Trans. Am. Geophys. Union* 78, F802 (abstr).

Chaney RL, Malik M, Li YM, Brown SL, Brewer EP, Angle JS, Baker AJM., 1997. Phytoremediation of soil metals. *Current Opinion in Biotechnology* 8: 279-284

Chang, C., Sibley, T.H., 1993. Accumulation and transfer of copper by *Oocystis pusilla*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 50, 689–695.

Chapman D., Kimstach V. , 1996. Selection of water quality variables. *Water quality assessments : a guide to the use of biota, sediments and water in environment monitoring*, Chapman edition, 2nd ed. E & FN Spon, London, pp. 59-126.

Chapman, V. J.; Chapman, D. J. , 1980. Sea vegetables (Algae as food for man). In: *Seaweeds and their Uses*. 3rd ed.; Chapman and Hall: London. New York. pp 95-97

Charbonier D., 1990 -Pêche et aquaculture en méditerranée, état actuel et perspectif. Diffusion, economica, Paris, France.

Chaudhuri, A.; Mitra, M.; Havrilla, C.; Waguespack, Y. and Schwarz, J., 2007. Heavy metal biomonitoring by seaweeds on the Delmarva Peninsula, east coast of the USA. *Botanica Marina*, 50: 151–158.

Chiarelli R., Roccheri M.C., 2014. Marine Invertebrates as Bioindicators of Heavy Metal Pollution. *Open Journal of Metal*, 4, 93-106

Chiffolleau, J. F., D. Auger, E. Chartier, P. Michel, I. Truquet, A. Ficht, J. L. Gonzalez et L. A. Romana., 2001. "Spatiotemporal changes in Cadmium contamination in the Seine estuary (France)." *Estuaries* 24(6B): 1029-1040.

Chiffolleau, J.-F., Claisse, D., Cossa, D., Ficht, A., Gonzalez, J.-L., Guyot, T., Michel, P., Miramand, P., Oger, C., Petit, F., 2001. La contamination métallique. Programme scientifique Seine-Aval, IFREMER edit., 8, 1-39.

Cho DY, Lee ST, Park SW, Chung AS., 1994. Studies on the biosorption of heavy metals onto *Chlorella vulgaris*. J Environ Sci Health Part A ; A29:389– 409.

Chocat B., 1997. Eyclopédie de l'hydrologie urbaine et de l'assainissement. Technique et Documentation, Londres, New York, Paris.

Cloquet C., Carignan J., et Libourel G., 2006. Isotopic composition of Zn and Pb atmospheric depositions in an urban/Periurban area of northeastern France. Environmental science et technology, 40(21), 6594-600.

Cole JJ .,1982.Interactions between bacteria and algae in aquatic ecosystems. Annual Review of Ecology and Systematics 13: 291-314

Collén, J., E. Pinto, M. Pedersen, and P. Colepicolo ., 2003. Induction of oxidative stress in the red Macroalga *Gracilaria tenuistipitata* by pollutants metals. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 45: 337–342.

Conti M.E., 2002. Il monitoraggio Biologico Della Qualità Ambientale, SEAM, Roma, p. 180.

Conti M.E., Cubadda F., Campanella L., 1998. Metalli in tracce in component di un ecosistema marino incontaminato del Mediterraneo: Indagine preliminare. European Countries Biologists Association, Atti del X Congresso Internazionale: Problemi ambientali e sanitari nell'area Mediterranea, Maratea,10–13 Ottobre 1997, 421–429.

Conti M.E., Tudino M.B., Muse J.O., Cecchetti G.F., 2002. Biomonitoring of heavy metals and their species in the marine environment: the contribution of atomic absorption spectroscopy and inductively coupled plasma spectroscopy. Research Trends in Applied Spectroscopy, 4, 295–324, Reprinted (or higher parts taken) with a kind permission from Research Trends.

Conti ME, Iacobucci M, Cecchetti G., 2007. A biomonitoring study: trace metals in seagrass, algae and molluscs in a marine reference ecosystem (Southern Tyrrhenian Sea). *Int. J. Environ. Pollut.* 29:308-332.

Coppenet, M., 1974. L'épandage de lisier de porcherie. Ses conséquences agronomiques. *Ann. Agron.* 25, 403-423.

Coppenet, M., Golven, J., Simon, J.C., Le Corre, L., Le Roy, M., 1993. Chemical evolution of soils in intensive animal-rearing farms- the example of Finistère. *Agronomie* 13, 77-83.

Cossa D., Lassus P., 1989. Le cadmium en milieu marin. *Biogéochimie et écotoxicologie*, Editions Ifremer, Plouzané, France. 16: 111.

Costantini S., Giordano R., Ciaralli L., Beccaloni E., 1991. Mercury, cadmium and lead evaluation in *Posidonia oceanica* and *Codium tomentosum*. *Marine Pollution Bulletin*, 22, 362–363.

Coteur G, Gosselin P, Wantier P, Chambost-Manciet Y, Danis B, Pernet Ph, Warnau M, Dubois P., 2003. Echinoderms as bioindicators, bioassays, and impact assessment tools of sediment associated metals and PCBs in the North Sea. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 45:190-202.

Cotton, F.A. et Wilkinson, G., 1980. *Advanced inorganic chemistry: a comprehensive text*. Wiley.

Cotzias, G. C., 1967. Importance of trace substances in environmental health as exemplified by manganese. University of Missouri's first annual conference on trace substances in environmental health, Missouri, USA, University of Missouri Press.

Countant, C.C., 1987. Thermal preference: when does an asset become a liability? *Environ. Biol. Fish.* 18: 161–172.

Craggs, R. J., 2005. Advanced integrated wastewater ponds. In: Shilton, A. (Ed.), *Pond Treatment Technology*. A. E. Shilton. London, UK, IWA Scientific and Technical Report Series: 282–310.

Crise A., Allen J.I., Baretta J., Crispi G., Mosetti R. et Solidoro C., 1999. The Mediterranean pelagic ecosystem response to physical forcing. *Prog. Oceanogr.* 44: 219-243.

Crist, R. H., Oberholser, K., McGarrity, J., Crist, D. R., Johnson, J. K., & Brittsan, J. M., 1992. Inter- action of metals and protons with algae. 3. Marine algae, with emphasis on lead and aluminium. *Environ. Sci. Technol.*, 26, 496±502.

Cullen JJ., 1991., Hypotheses to explain high-nutrient conditions in the open sea. *Limnol Oceanogr* 36:1578–1599

Cumont, G., 1984. La contamination des aliments par le mercure. *Ann. Fals. Exp. Chem.*, 77, pp. 309-320.

Currie D et Kalff J .,1984. Can bacteria outcompete phytoplankton for phosphorus? A chemostat test. *Microbial Ecology* 10 (3): 205-216

Dadolahi, A.; Nikvarz, A.; Mohamad, S.; Nabavi, B.; Safahyeh, A. and Ketal, M. , 2011. Environmental monitoring of heavy metals in seaweed and associated sediment from the Strait of Hormuz, I.R. Iran. *World J. Fish & Marine Sci.*, 3 (6): 576-589.

D

DHW ., 2011. « Estimation du débit max et min des oueds en utilisant des formules empiriques ». Direction d'hydraulique de la wilaya de Ain Temouchent.

Dorn, R.C., 1979. Cadmium and the food chain. *Cornell.Vet.*, 69, 323-44.

DalCorso, G., Manara,A., et Furini, A., 2013a. Anover view of heavy metal challenge in plants:from rootstoshoots. *Metallomics* 5, 1117–1132.

Dameron, C. et P. D. Howe., 1998. Copper Environmental Health criteria n°200. Geneva, World Health Organization.

Damhus, T., Hartshorn, R. M., and Hutton, A. T., 2005. Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations. London:Royal Society of Chemistry.

Das P., Samantaray S., Rout R., 1997. Studies on cadmium toxicity in plants: a review. *Environ Pollut*, 98: 29-36.

Davis A. P., Shokouhian M., et Ni S. B., 2001. Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources . *Chemosphere*, 44(5), 997-1009.

Davis, J.A. ; Leckie, J.O., 1980. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface : III. Adsorption of anions. *J. Colloid Interface Sci.*, 74, 32-43.

De Vos, C.H.R., Schat, H., De Waal, M.A.M., Vooijs, R., Ernst, W.H.O., 1991. Increased resistance to copper-induced damage of the root cell plasmalemma in copper tolerant *Silene cucubalus*. *Plant Physiology* 82, 523–528.

Degrez, M., 2003. Industrie et environnement. ULB/IGEAT, Bruxelles, 250 p.

Deslous-Paoli, J.M., 1982. Toxicité des éléments métalliques dissous pour les larves d'organismes marins : données bibliographiques. *Rev. Trav. Inst. Pêches marit.*, 45 (1) : 73-83, 1981.

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

Dymond J, Suess E et Lyle M., 1992. Barium In Deep-Sea Sediment: A Geochemical Proxy For Paleoproductivity. *Paleoceanography* 7: 163-181.

Daby, D., 2006. Coastal pollution and potential biomonitors of metals in Mauritius. *Water, Air and soil pollution* 174, 63-91.

Dale, V.H., et Beyeler, S.C., 2001. Challenges in the development and use of ecological indicators. *Ecol. Indic.* 1, 3-10.

Darcy-Vrillon, B. 1993. Nutritional aspects of the developing use of marine macroalgae for the human food industry. *Int. J. FoodSci Nutr.* 44, S23-S35.

Davis , T.A., Volesky, B. and Mucci, A., 2003. *Water Research*, 37, 4311-4330.

Dawes, C.J., 1998. *Marine Botany*. John Wiley et Sons, Inc., New York, p. 480.

Dekayir S. , 2007. Gestion, récupération et valorisation de la biomasse produite dans une filière d'épuration des eaux usées par Chenal Algal à Haut Rendement, *Thèse de doctorat, Université de Liège, Belgique*, 184p.

Djingova R., Kuleff I., Arpadjan S., Alexerov S., Voulgaropoulos A., Sadwis T. , 1987. Neutron activation and atomic absorption of *Ulva lactuca* and *Gracilaria verrucosa* from Thermaikos Gulf, Greece. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 15, 149–158.

Dadolahi, A.S., Savari, A., Omar, H., Kusnan, K., Ismail, A. 2006. Biomonitoring with seaweed and direct assay of heavy metal in seawater and sediment of the Kish Island coasts, Iran. In: Paper Presented at the International Conference on Coastal Oceanography and Marine Aquaculture, Kota Kinabalu, Saba, Malaysia, 501–508.

Dahaoui L., 2003. Comparaison entre différentes méthodes de minéralisation pour l'étude de la bioaccumulation métalliques (Plomb., Zinc., Fer., Cadmium., Cuivre) et de la patelle sur le littoral de Rachghoun, Ing., Ecol. Univ. Tlemcen.

Danis B, Wantier P, Flammang R, Dutrieux S, Dubois P, Warnau M ., 2004. Contaminant levels in sediment and asteroids (*Asterias rubens*, Echinoderm) from the Belgian coast and Scheldt estuary: polychlorinated biphenyls and metals. *Sci. Total Environ.* 333:149-165.

D'Adamo, R., Di Stasio, M., Fabbrochini, A., 2008. Migratory crustaceans as biomonitors of metal pollution in their nursery areas. The Lesina lagoon (SE Italy) as a case study. *Environ. Monit. Assess.* 143, 15–24.

Davis, W.T., Berry, L.D., Boyer, L.G, Gobler, J.C., 2009. The effects of temperature and nutrients on the growth and dynamics of toxic and non-toxic strains of *Macrocytic* during cyanobacteria blooms, *Harmful Algae*, volume 8, pp. 715 –725.

Department of Environmental Affairs., 2014. South Africa's National Coastal Management Programme. Cape Town.

DION P et LE BOZEC, S., 1999. Contenu tissulaire de ulves en azote et phosphore comme facteurs limitants de leur croissance en baie de Douarnenez. In : *Pollutions diffuses : du bassin versant au littoral* , M. Merceron (coord.). Actes de colloques IFREMER n°24 : 77-85.

Directive cadre stratégie pour le milieu marin (DCSMM)., 2012. Evaluation initiale des eaux marines sous-région marine Manche-mer du Nord.

E

Eapen, S et D'Souza, SF., 2005. Prospects of genetic engineering of plants for phytoremediation of toxic metals. *Biotechnology Advances* 23: 97-114

Ecodit-Iaurif., 1997. Regional environmental assessment report on the coastal zone of Lebanon. Government of Lebanon, Council for development and reconstruction.

EEA., 2006. Priority issues in the Mediterranean environment. European Environment Agency. 90 pp.

Eisler. R., 1981. Trace metal concentrations in marine organisms, Pergamon Press, New York.

El – Sikaily. A., El Nemr. A., Khaled. A., Abdelwehab. O., 2007. Removal of toxic chromium from wastewater using green alga *Ulva lactuca* and its activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 148. 216 – 228.

El Hachemi W., 2012. Traitement des eaux usées par lagunage naturel en milieu désertique (oasis de figuig) : performances épuratoires et aspect phytoplanctonique. Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences Oujda, Université Mohammed Premier, Maroc.

El Samrani A.g. Lartiges B. S., Ghanbaja J., Yvon J., et Kohler A., 2004. Trace element carriers in combined sewer during dry and wet weather: an electron microscope investigation. *Water Research*, 38, 2063-76.

Elbetieha, A., Al-Hamood, M.H., 1997. Long-term exposure of male and female mice to trivalent and Cr (VI) compounds : effect on fertility. *Toxicology* 116, 19-47.

Elder, J.F., 1988. Metal Biogeochemistry in Surface-Water system- A review of Principles and Concepts. 1013, United States Geological Survey.

Elisabetta, M., Gioacchino, S., 2004. Copper-induced changes of non-protein thiols and antioxidant enzymes in the marine microalga *Phaeodactylum tricornutum*. *Plant Science* 167, 289–296.

Ercit, T.S.E ., 2005. REE-enriched granitic pegmatites, p.178-194 in RL Linnen and IM Samson (eds), Rare-Element Geochemistry and Mineral Deposits, Geological Association of Canada, Short Course Notes 17, 341p.

Erdmann, E. et al. , 1984. Vanadate and its significance in biochemistry and pharmacology. *Biochemical pharmacology*, 33: 945-950.

Ergashev A. E. et Tajiev S. H., 1986. Seasonal variation of phytoplankton in series of waste treatment lagoons (Chmkent, Central Asia) ; Artificial inoculation and role of algae in sewage purification. *Int. Res. Der. Ges. Hydrobiol.* 17 (4): 545-555.

Espinosa, F., Guerra-García, J.M. et García-Gómez, J.C. , 2007. Sewage pollution and extinction risk : an endangered limpet as bioindicator, *Biodiversity and conservation* 16, 377 397.

F

Fajardo, M.A., 2007. Levels of essential and toxic elements in *Porphyra columbina* and *Ulva* sp. from San Jorge Gulf, Patagonia Argentina. *Science of the Total Environment* 376 (1–3), 51–59

FAO., 1976. Fisheries Technical Paper No. 159. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, pp 1-71.

Farias, J.G., Antes, F.L.G., Nunes, P.A.A., Nunes, S.T., Schaich, G., Rossato, L.V., et al., 2013. Effects of excess copper in vineyard soils on the mineral nutrition of potato genotypes. *Food Energy Security* 2,49–69.

Farias, S., Arisnabarreta, S.P., Vodopivec, C., Smichowski, P., 2002. Levels of essential and potentially toxic trace metals in Antarctic macroalgae. *Spectrochimica Acta Part B* 57, 2133–2140

Favero N., Cattalini F., Bertaglia D., Albergoni V., 1996. Metal accumulation in a biological indicator (*Ulva rigida*) from the lagoon of Venice (Italy). *Archives Environmental Contamination Toxicology*, 31, 9–18.

Fergusson, J.E., 1990. The heavy elements:chemistry, environmental impact and health effects, 1. Pergamon Press, Oxford, 614 pp.

Fernandes, F.S., Henrigues., 1991. Biochemical, physiological and structural effect of excess copper in plants. *The Botanical Review* 57, 246–273.

Fernandez-Manjarres, J. F., Araujo, M. B., Balvanera, P., Biggs, R., and Cheung, W. W. ., 2010. Scenarios for global biodiversity in the 21st century. *Science* 330, 1496-1501.

Fidalgo, F., Azenha, M., Silva, A.F., deSousa, A., Santiago, A., Ferraz, P., 2013.Copper-induced stress in *Solanumnigrum* L.and antioxidant defense system responses. *FoodEnergySecurity* 2,70–80.

Fisher, T. R., J. D., Hagy, III, W. R. Boynton and M. R. Williams ., 2006 Cultural eutrophicationin the Choptank and Patuxent estuaries of Chesapeake Bay. *Limnol. Oceanogr.*, **51**, 435–447

Fisheries and Oceans Canada Online.,2005. Seaweeds on The Sea Floor. <http://www.mpo.gc.ca/>,

Fogg G.E., 1973. Phosphorus in primary aquatic plants. *Wat. Res.*, 7:77-91.

Forsberg A, Söderlund S, Frank A, Peterson LR, Pedersen M. 1988. Studies on metal content in the brown seaweed, *Fucus vesiculosus*, from the Archipelago of Stockholm. *Environ. Pollut.* 49:245–263.

Forstner, U., G. Wittman,1981. Metal pollution in the aquatic environment. 2nd edition, Springer Verlag. 486 pages.

Fourqurean JW et JC Zieman., 1992. Phosphorus limitation of primary production in Florida Bay: evidence from C:N:P ratios of the dominant seagrass *Thalassia testudinum*. *Limnol Oceanogr* 37: 162-171.

Francke, J.A. and Hillebrand, H. , 1980. *Aquatic Botany*, 8, 285-289.

Franklin, R.E., Duis, L., Brown, R., and Kemp, T., 2005. Trace element content of selected fertilizers and micronutrient source materials. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 36(11-12), 1591-1609.

Franus, W., Wiatros-Motyka, M. M., and Wdowin, M., 2015. Coal fly ash as a resource for rare earth elements. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 9464–9474.

Fränzle, O., 2003. Bioindicators and environmental stress assessment. *Bioindicators and biomonitors: principles, concepts and applications*, B.A. Market, A.M. Breure, H.G. Zechmeister, editors (Amsterdam : Elsevier Science Ltd.), pp. 41-84.

Frattini P., 2005. Thallium properties and behaviour . A Literature Study [displayed 23 April 2009]. Available at http://arkisto.gtk.fi /s41/S41_0000_2005_2.pdf. *Freshwater Research*. 53, 971-980.

Fuge, R., James, K.H ., 1973. Trace metal concentrations in brown seaweeds. Cardigan Bay, Wales, *Mar. Chem.* 1. 281–293.

G

Gaballah, I., Goy, D., Allain, E., Kilbertus, G., Thauront J., 1997. Recovery of copper through decontamination of synthetic solutions using modified barks, *Metallurgical and Materials Transactions B*. 28 (1), 13-23.

Gadd, G.M. and Griffiths, A.J., 1997. *Micobial Ecology*, 4, 303-317.

Gaillardet J., Dupré B., Allègre C.J. and Négrel P., 1997. Chemical and physical denudation in the Amazon River Basin. *Chemical Geology* 142, 141-173.

Galloway, J.N. et al., 1980. ed. *Toxic substances in atmospheric deposition: a review and assessment*. (National Atmospheric Deposition Program Report NC-141).

Ganesan, M. et Kannan, L., 1994. Seasonal variation in the biochemical constituents of economic seaweeds of the Gulf of Mannar. *Phykos.* , 33, 125-135.

Garbary DJ, Tompkins E, White K., 2011. Temporal and spatial variation in the distribution of life history phases of *Chondrus crispus* (Gigartinales, Rhodophyta). *Algae* 26:61–71. doi: 10.4490/algae.2011.26.1.061

Garret G. G.,2000. Human et Ecological Risk Assessment 6, 945-963.

Garson, J., 1989. Marine natural products. *Nat. Prod. Rep.* 6, 143–170.

Gaujoux, D., 1995 - La pollution des milieux aquatiques, aide - mémoire, 2^{me} édition, Lavoisier, Paris.

Gayral P., 1975 - Les algues (morphologie, cytologie, reproduction et écologie). Ed. Dom. . Paris.: 194 p.

Gekeler, W., Grill, E., Winnacker, E.L. and Zenk, M.H., 1988. Archives of Microbiology, 150, 197-202.

Gekeler, W., Grill, E., Winnacker, E.L. and Zenk, M.H., 1989. Zeitschrift fur Naturforschung C-A Journal of Biosciences, 44, 361-369.

Genter RB. Ecotoxicology of inorganic chemical stress to algae. Algal ecology. Praha7 Academic Press. p. 403–68.

GESAMP ., 1991. (IMO/FAO/Unesco/WMO/WHO/IAEA/UN/UNEP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution). Reducing Environmental Impacts of Coastal Aquaculture. Rep. Stud. GESAMP, (47):35p.

GESAMP., 1989. (IMO/FAO/Unesco/WMO/WHO/IAEA/UN/UNEP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution), 1989. The atmospheric input of trace species to the world ocean. Rep. Stud. GESAMP, (38):111p.

GESAMP ., 2001a. Protecting the Oceans from Land- Based Activities. Land-based Sources and Activities Affecting the Quality and Uses of the Marine, Coastal and Associated Freshwater Environment. GESAMP Reports and Studies No. 71. Nairobi (Kenya), Programme des Nations Unies pour l'environnement <http://gesamp.imo.org/no71/index.htm> [Geo-2-238]

Gévaert, F., 2001. “ Importance des facteurs de l’environnement et du phénomène de photoinhibition sur la production des grandes algues marines ”, Thèse de Doctorat, Université des sciences et technologies de Lille, France.

Giuseppe Bonanno, Martina Orlando-Bonaca . 2018. Chemical elements in Mediterranean macroalgae. A review. Ecotoxicology and Environmental Safety 148, 44–71

Giusti, L., 2001. Heavy metal contamination of brown seaweed and sediments from the U.K. coastline between the Wear River and Tees River. Environ. Int. 26, 275–286.

Glasby G.P., Szefer P., Geldon J., Warzocha J., 2004. Heavy-metal pollution of sediments from Szczecin Lagoon and the Gdansk Basin, Poland. *Science of the Total Environment* 330, 249–269.

Gledhill, M., Nimmo, M., Hill, S.J., Brown, M.T., 1997. The toxicity of copper (II) species to marine algae, with particular reference to macroalgae. *Journal of Phycology* 33(1): 2-11.

Gliński J., 1999. *Chemiczne i fizykochemiczne właściwości gleb*, w: *Gleboznawstwo*, red. S. Zawadzki, Warszawa, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne. 183-236.

Gloaguen, V., Morvan H., 1997. Removal of heavy ions from aqueous solution by modified barks. *Environmental Science Health* 32 (4), 901-912.

Gobel P., Dierkes C., et Coldewey WC., 2007. Storm water runoff concentration matrix for urban areas. *Journal of contaminant hydrology*, 91(1-2), 26-42.

Goldstein, S.L. et Jacobsen, S.B., 1988. Nd and Sr isotopic systematics of river water suspended material: implications for crustal evolution. *Earth and Planetary Science Letters* 87, 249-265.

Goni, I.; Valdivieso, L.; Gudiel-Urbano, M., 2002. Capacity of edible seaweeds to modify *in vitro* starch digestibility of wheat bread. *Nahrung* . 46, 18–20.

Gopinath A., 2011. Statistical Significance of Bio Monitoring of Marine Algae for Trace Metal Levels in a Coral Environment. *Environ. Forensics*, vol.12(1); 98-105

Gopinath, A., Muraleedharan, N.S., Chandramohanakumar N., Jayalakshmi, K.V., 2011. Statistical Significance of Bio Monitoring of Marine Algae for Trace Metal Levels in a Coral Environment. *Environmental Forensics* 12(1), 98-105.

Göthberg, A., M. Greger, K. Holm, and B. Bengtsson ., 2004. Influence of nutrients on uptake and effects of Hg, Cd and Pb in *Ipo-moea aquatica*. *J. Environ. Qual.* 33: 1247–1255.

Goyal, N., Jain, S.C., Banerjee, U.C., 2003. Comparative studies on the microbial adsorption of heavy metals. *Advances in Environmental Research* 7, 311-319.

Gray C. W., McLaren R. G., et Roberts A. H. C., 2003. Atmospheric accessions of heavy metals to some New Zealand pastoral soils. *Science of the total environment*, 305(1-3), 105-15.

Gray, J.S., 1992. Eutrophication in the sea. In : G. Columbo, G. Ferrari I., V.U. Cechrelli and R. Rossi (eds). *Marine Eutrophication and Population Dynamics*, Olsen & Olsen, Fredensborg Denmark, pp 3-15.

Greger, M., E. Brammer, S. Lindberg, G. Larsson, and J. Idestam-Almquist., 1991. Uptake and physiological effects of cadmium in sugar beet (*Beta vulgaris*) related to mineral provision. *J. Exp. Bot.* 42: 729–737.

Griffith EM et Paytan A., 2012. Barite in the ocean - occurrence, geochemistry and palaeoceanographic applications. *Sedimentology* 59: 1817-1835.

Guerzoni, S., Molinaroli, E et Chester, R., 1997. SAH dust inputs to the W. Mediterranean Sea: depositional patterns, geochemistry and sediment ological implications, *Deep-Sea Res. II* 44, (3-4), 631-654

Guichard F, Church tm, Treuil M et Jaffrezic h. ,1979. Rare earths in barites: distribution and effects on aqueous partitioning. *Geochim Cosmochim Ac* 43: 983-997.

Guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales. Cahier 1 Généralités. Édition : Juillet 2008 (Québec) (www.ceaeq.gouv.qc.ca/documents/publications/echantillonnage/generalitesC1.pdf)

Guimaraes, J.R.D. , Drude de Lacerda, L. Texeira, V.L. , 1982. Concentrations of heavy metals in benthic seaweed of bay of *Ribeira Angra dos Reis*, and subjected monitor species, *Rev. Bras. Biol.* 42 . 553–557.

Gunnarsson, K.; Digolfsson, A., 1995. Seasonal changes in the abundance of intertidal algae in southwestern Iceland. *Bot. Mar* , 38, 69-77.

Guo, L., B.J. Hunt, P.H. Santschi and S.M. Ray., 2001. Effect of Dis-solved Organic Matter on the Uptake of Trace Metals by Ameri-can Oysters. *Environ. Sci. Technol.* 35: 885–893.

Gupta, U.C., 1997. Symptoms of molybdenum deficiency and toxicity in crops. In: *Molybdenum in Agriculture*. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 160-181.

H

Habashi, F., 1997. Handbook of Extractive Metallurgy, vol. 4. Wiley-VCH, New York.

Haglund, K., M. Björklund, S. Gunnare, A. Sandberg, U. Olander, and M. Pedersén ., 1996. New method for toxicity assessment in marine and brackish environments using the macroalga *Gracilaria tenuistipitata* (Gracilariales, Rhodophyta). Hydrobiologia 326–327 (1): 317–325.

Hall D. O. , Rao K. K. , 1999: Photosynthesis. Cambridge University Press, Cambridge, UK.

Hall, A., A.H. Fielding and M. Butler ., 1979. Mechanisms of copper tolerance in the marine fouling alga, *Ectocarpus siliculosus*: evidence for an exclusion mechanism. Mar. Biol. 54: 159–159.

Hall, J.L., 2002. Cellular mechanisms for heavy metal detoxification and tolerance (review). J. Exp. Bot. 53 (366): 1-11.

Halliwell, B. and Gutteridge J.M.C., 1984. Oxygen toxicity, oxygen radicals, transition metals and disease. Biochem. J. 219: 1–14.

Hang X., H. Wang, J. Zhou, C. Du and X. Chen., 2009. Characteristics and Accumulation of Heavy Metals in Sediments Originated from an Electroplating Plant. Journal of *Hazardous Materials*, vol. 163, no (2-3), p. 922 - 930.

Hani, H et Anal, N., 1990. The analysis of inorganic and organic pollutants in soil with special regard to their bioavailability. In. *J Environ. Anal. Chem*, vol. 39, no 2, p. 197-208.

Haree, L. Carignan, R. Huerta –Diaz, M. A., 1994. A field study of metal toxicity and accumulation by benthic invertebrates ; implications for the acid – volatile sulfide (AVS) model. Limnol. Oceanogr., 39, 1653 – 1668.

Haree. L., Carignan. R., Huerta. – Diaz. M. A., 1994. A field study of metal toxicity and accumulation by benthic invertebrates ; implications for the acid – volatile sulfide (AVS) model. Limnol. Oceanogr., 39 : 1653 – 1668.

Haritonidis S., Malea P. , 1995. Seasonal and local variation of Cr, Ni and Co concentrations in *Ulva rigida* C. Agardh and *Enteromorpha linza* (Linnaeus) from Thermaikos Gulf, Greece. *Environmental Pollution*, 89, 319–327.

Hashim, M. A. and Chu, K. H. , 2004. Biosorption of cadmium by brown, green, and red seaweeds. *Chem. Eng. J.*, **97**, 249–255.

Haug, A. Melsom, S, Omang, S., 1974. Estimation of heavy metal pollution in two Norwegian fjord areas by analysis of the brown alga *Ascophyllum nodosum*, *Environ. Pollut.* 7, 179–192.

Haug, A., Larsen, B., Smidsrød, O., 1974. Uronic acid sequence in alginate from different sources. *Carbohydrate Research* 32, 217-225.

Haugan, J.A.; Liaaenjenen, S., 1994. Algal Carotenoids 54. Carotenoids of Brown-Algae (Phaeophyceae). *Biochem. Syst. Ecol.*, 22, 31–41.

Hellawell, J.M., 1988. Toxic substances in rivers and streams. *Environ. Pollut.* 50: 61-85.

Hemmi A, Mäkinen A, Jormalainen V et Honkanen T ., 2005. Responses of growth and phlorotannins in *Fucus vesiculosus* to nutrient enrichment and herbivory. *Aquatic Ecology* 39 (2): 201-211

Henderson, P., 1984. General geochemical properties and abundance of the rare earth elements, p. 1-28 *in* *Developments in Geochemistry*. (P. Henderson, ed). Rare Earth Element Geochemistry. v2, 510 p

Hernandez H., et Rodriguez R., 2011. Geochemical evidence for the origin of vanadium in an urban environment. *Environmental monitoring and assessment*, 184, 5327-42.

Herut, B. Hornung, H. Kress, N. Cohen, Y., 1996. Environmental relaxation in response to reduced contamination input : The case of mercury pollution in Haifa Bay, Israel, *Mar. Pollut. Bull.*, 32, 366 – 373.

Heubeck, S., R. J. Craggs and A. Shilton ., 2007. "Influence of CO₂ scrubbing from biogas on the treatment performance of a high rate algal pond." *Water Science and Technology* 55: 193.

Hillison, C.I., 1977. Seaweeds, a color-coded, illustrated guide to common marine 1977. Plants of east coast of the United States, Keystone Books. The Pennsylvania State University Press, pp. 1–5.

Ho Y.B., 1990. Metals in *Ulva lactuca* in Hong Kong intertidal waters. Bulletin of Marine Science, 47, 79–85.

Ho, Y. B. , 1987. Metals in 19 intertidal macroalgae in Hong Kong waters. Mar Pollut. Bull., 18, 564 – 566.

Ho, Y.B., 1990a. *Ulva lactuca* as bioindicator of metal contamination in intertidal waters in Hong Kong. *Hydrobiology* 203, 73-81

Ho. Y.S et McKay. G., 2003. Sorption of dyes and copper ions onto adsorbents, Process Biochem. 38. 1047–1061.

Hoefs , J., 1980. Stable Isotope Geochemistry. Minerals and Rocks. Springer Verlag : Berlin, 208 p.

Honkanen T et Jormalainen V., 2005. Genotypic variation in tolerance and resistance to fouling in the brown alga *Fucus vesiculosus*. *Oecologia* 144 (2): 196-205.

Honya, M.; Kinoshita, T.; Ishikawa, M.; Mori, H.; Nisizawa, K., 1993. Monthly determination of alginate, M/G ratio, mannitol, and minerals in cultivated *Laminaria japonica*. *Nippon Suisan Gakkaishi*. 59, 295-299.

Horovitz, CT., 2000. Biochemistry of scandium and yttrium, Part 2: Biochemistry and applications. Springer US, pp. 303.

Horovitz, CT, Chaim, T., 2000. Biochemistry of scandium and yttrium, Part 1: physical and chemical fundamentals. Springer US, pp 142-143.

Hosono, T., Su, C., Delinom, R., Umezawa, Y., Toyota, T., Kaneko, S., et Taniguchi, M., 2011. Decline in heavy metal contamination in marine sediments in Jakarta Bay, Indonesia due to increasing environmental regulations. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 92: 297–306.

Hou, X., Yan, X., 1998. Study on the concentration and seasonal variation of inorganic elements in 35 species of marine algae. *Sci. Total Environ.* 222, 141–156.

Houhou J., Lartiges B. S., Sieliechi J., Ghanbaja J., et Kohler A., 2009. Sources, nature, and fate of heavy metal-bearing particles in the sewer system. *The Science of the total environment*, 407, 6052- 6062.

Howarth RW, Marino R.,2006. Nitrogen as the limiting nutrient for eutrophication in coastal marine ecosystems: Evolving views over three decades. *Limnology and Oceanography* ; 51: 364-376.

Howarth, R.W., Billen, G., Swaney, D.P., Townsend, A., Jaworski, N., Lajtha, K., Downing J.A., Elmgren, R., Caraco, N., Jordan, T., Berendse, F., Freney, J., Kudeyarov, V., Murdoch P., Zhao-liang, Z., 1996. Riverine Inputs of Nitrogen to the North Atlantic Ocean: Fluxes and Human Influences. *Biogeochemistry* 35, 75-139.

Howells, G., T.R.K. Dalziel, J.P. Readar et J.F. Solbe., 1990. CECPI – Water quality criteria for European freshwater fish: report on aluminum. *Chem. Ecol.* 4: 117-173.

<http://dx.doi.org/10.1093/jxb/erm024>.

Hu, S., Tang, CH. H. and Wu, M., 1996. Cadmium accumulation by several seaweeds. *Sci. Total Environ.*, **81**, 1240S–1245S.

Huntsman, S.A and Sunda, W.G., 1980. The role of trace metals in regulating phytoplankton growth, In: *The physiological ecology of phytoplankton*, Morris, I. (ed.) Blackwell Scientific, Oxford, 285-328.

Hurd CL, Harrison PJ, Bischof K, Lobban CS ., 2014. *Seaweed Ecology and Physiology*. Cambridge University Press irradiance, temperature and carbonate chemistry. *Mar Biol* **161**: 2051–2068.

Hurlbut Jr., C.S. et Klein, C., 1982. *Manual de Mineralogía de Dana*. Editorial Reverté, Barcelona, 564 pp.

Hüttl R.F., 1998. *Ecology of post strip-mining landscapes in Lusatia, Germany*. *Environmental Science and Policy*, **1**. 129-135.

I

IFREMER., 2001. L'eutrophisation des eaux marines et saumâtres en Europe, en particulier en France , A. Menesguen (coord.). Rapport IFREMER DEL/EC/01.02 janvier 2001. 59 pp.

INERIS, 2006. Éléments traces métalliques, guide méthodologique. Recommandation pour la modélisation des transferts des éléments traces métalliques dans les sols et les eaux souterraines. DRC-06-66246/DESP-R01a. Rapport d'étude.

International Atomic Energy Agency -2005- Reference sheet IAEA-392 .Trace, Minor and Major Elements in Algae. Vienna, Austria :p1-4.

International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) proposal., 1986.

IPCS (International Programme on Chemical Safety).,1996. Thallium. Environmental health criteria. Vol. 182. World Health Organization, Geneva, Switzerland. Available online at [http://www.inchem.org/ documents/ehc/ehc/ehc182.htm](http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc182.htm).

J

Janicka-Russak, M.; Kabała, K.; Burzyński, M.; Kłobus, G., 2008. Response of plasma membrane H⁺-ATPase to heavy metal stress in *Cucumis sativus* roots. J. Exp. Bot. 59, 3721–3728.

Jartun M., et Pettersen A., 2010. Contaminants in urban runoff to Norwegian fjords. Science of the Total Environment, 10, 155-161.

Jensen FB, Andersen NA, Heisler N.,1987. Effects of nitrite exposure on blood respiratory properties, acid–base and electrolyte regulation in the carp (*Cyprinus carpio*). Journal of Comparative Physiology B ; 157: 533-541.

Jerez, J., Isaguirre, AC., Bazán, C., Martinez, LD., Cerutti S., 2014. Determination of scandium in acid mine drainage by ICP-OES with flow injection on-line preconcentration using oxidized multiwalled carbon nanotubes. Talanta 124: 89-94.

Jeske, A., and Gworek, B., 2013. Distribution and mobility of scandium and yttrium in selected types of soils in Poland. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 25, 216–222.

Jiang, H., Gao, B., Li, W., Zhu, M., Zheng, C., Zheng, Q. and Wang, C., 2013. Physiological and biochemical responses of *Ulva prolifera* and *Ulva linza* to cadmium stress. *Sci. World. J.*, **2013**: 1-11.

Johnson D., 2008. Environmental indicators: their utility in meeting the OSPAR Convention's regulatory needs. *ICES journal of marine science*, **65**: 1387-1391.

Jones P.H. et Tasfi L., 1987. The effects of applied direct current on biological phosphorus uptake, *Wat. Res.*, 21(6): 723-724.

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

Juste, C., 1994. Matières organiques et comportement des éléments traces dans le sol. Actes 4^e journées de l'analyse de la terre (GEMAS) : matières organiques et agricultures. 115-123.

Juste, C., Chassin, P., Gomez, A., Lineres, M., Mocquot, B., Feix, I., Wiart, J., 1995. Les micropolluants métalliques dans les boues résiduelles des stations d'épuration urbaines. Conception ADEME-INRA, 209 p.

K

Kaimoussi A., A. Mouzdahir et A. Saih ., 2005. Variations saisonnières des concentrations en métaux (Cd, Cu, Fe, Mn et Zn) chez l'algue *Fucus spiralis* du littoral de la ville d'El Jadida (Maroc).. *Water Qual. Res. J. Canada*, Volume 40, No. 1, 102–110

Kain, J. M.; Norton, T. A.,1990. Marine ecology In: *Biology of the Red Algae*. Cole, K. M.; Sheath, R. G. Eds. Cambridge University Press, Cambridge. pp377-422.

Kaiser, J., 2001. Bioindicators and Biomarkers of Environmental Pollution and Risk Assessment (Enfield: Sciences publishers inc.).

Kalay, M., Kanli, M., 2000. Elimination of essential (Cu, Zn) and nonessential (Cd, Pb) metals from tissues of a freshwater fish *Tilapia zillii* following an uptake protocol. Turkish Journal of Biology, (24), 429-436.

Kamala-Kannan, S., Krishnamoorthy, R., 2006. Isolation of mercury resistant bacteria and influence of abiotic factors on bioavailability of mercury – a case study in Pulicat Lake North of Chennai, South East India. Sci. Total Environ. 367, 341–353.

Kangwe, J.W., 1999. The effects of land-based pollution on reef building calcareous algae in the reefs near Zanzibar town. M.Sc. thesis, University of Dar es Salaam, Tanzania, 97 pp.

Karez, C.S., Magalhaes, V.F., Pfeiffer, W.C., Amado Filho, G.M., 1994. Trace metal accumulation by algae in Sepetiba Bay, Brazil. Environmental Pollution 83, 351±356.

Katz, S.A., Salem, H., 1994. The biological and environmental chemistry of chromium. VCH pub., New York, 65-119.

Kavamura, V.N et Esposito, E., 2010. Biotechnological strategies applied to the decontamination of soils polluted with heavy metal. *Biotechnol. Adv.* 28, 61–69.

Kazantzis, G., 2007. Thallium. In: Nordberg, GF; Fowler, BA; Nordberg, M; et al.; eds. Handbook on the toxicology of metals. New York, NY: Elsevier; pp. 827–837.

Kedziorek M. A. M., Bourg A. C. M., 1996. Acidification and solubilisation of heavy metals from single and dual-component model solids; Applied Geochemistry, 1996, vol. 11, pp. 299-304

Keeney W.L., Breck W.G., Van Loon G.W., Page J.A., 1976. The determination of trace metals in *Cladophora glomerata* as a potential biological monitor. Water Research, 10, 981–984.

Kelahr, B.P., Chapman, M.G., Underwood, A.J., 2001. Spatial patterns of diverse macrofaunal assemblages in coralline turf and their associations with environmental variables. J. Mar. Biol. Ass. UK 81, 917–930.

Kennington, K. McKenna. P. Marine Pollution. Water Quality, Heavy Metals, Chlorinated Hydrocarbons, Radioactivity, Air Quality . October 2013.

kerfouf A., 2010., la qualité bactériologique du golf d'Oran (Algérie occidentale) rev. Microbiol. Ind. San et environ. Vol 4, N°1, p : 22-31

Kesava Rao, Ch.; Singbal, S. Y. S., 1996. Seasonal variations in Na , K , Mg and Ca charge balance in marine brown algae from Saurashtra coast ^vTW coast of Mia). *Ind. J. Mar. Sci.* 25, 41-45.

KesavaRao, C.H., InduseKhar. V.K., 1986. Manganese, zinc, copper, nickel and cobalt contents in seawater and seaweeds from Saurashtra coast Mahasagar, *Bull. Natl Inst. Oceanogr.* 19 . 129–136.

Khan N., Ryu K.Y., Choi J.Y., Nho E.Y., Habte G., Choi H., Kim M.H., Park K.S., Kim K.S., 2015. Determination of toxic heavy metals and speciation of arsenic In seaweeds from South Korea. *Food Chem.* 169: 464-470.

Kim, S.D., H. Ma, H.E. Allen and D.K. Cha., 1999. Influence of dis-solved organic matter on the toxicity of copper to *Ceriodaphnia dubia*: effect of complexation kinetics. *Environ. Toxicol. Chem.* 18: 2433-2437.

Kirchman DL ,1994. The uptake of inorganic nutrients by heterotrophic bacteria. *Microb Ecol* 28:255–271

Kirchner, W.B., ET Brabowski, S., 1972 - « Manganèse in lacustrine ecosystem: A review » *Water resources bulletin* - p.1259-1264 .

Kjølholt, J., Stuer-Lauridsen, F., Skibsted Mogensen, A., Havelund, S., 2003. The Elements in the Second Rank—Lithium. Miljoministeriet, Copenhagen, Denmark /www2.mst.dk/common/Udgivramme/Frame.asp?pg ¼ http://www2.mst.dk/udgiv/publications/2003/87-7972-491-4/html/bill08_eng.htmS.

Klumpp, D.W., 1980. Characteristics of arsenic accumulation by the seaweeds *Fucus spiralis* and *Ascophyllum nodosum*. *Mar. Biol.* 58:257–264.

Knauer, K., Behra, R. and Sigg, L.1997. *Environmental Technology and Chemistry*, 16, 220-229.

Korotkov SM, Lapin LV., 2003. Thallium induces opening of the mitochondrial permeability transition pore in the inner membrane of rat liver mitochondria. *Dokl Biochem Biophys.* 392:247-52

Koukal, B., C. Guéguen, M. Pardos and J. Dominik ., 2003. Influence of humic substances on the toxicity effects of cadmium and zinc to green alga *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Chemosphere*. 53: 953–961.

Kovda V.A., Yakushevskaya I.V., Tyuryukanov A.N., 1964 - Microelements of the soils in the Union of Soviet Socialist Republics. UNESCO /NS/NR/49 - Paris-Février 1964.

Kowalski, Z., Kulczycka, J., Wzorek, Z., 2007. Life cycle assessment of different variants of sodium chromate production in Poland. *Journal of Cleaner Production* 15, 28-37.

Kremer, B.D. and J.W. Markham., 1982. Primary metabolic effects of cadmium in the brown alga *Laminaria saecharina*. *Z. Pflanzen-physiol.* 108: 125–113.

Krishnaswami S., Trivedi J.R., Sarin M.M., Ramesh R. and Sharma K.K., 1992. Strontium isotopes and rubidium in the Ganga-Brahmaputra river system: Weathering in the Himalaya, fluxes of the Bay of Bengal and contributions to the evolution of oceanic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. *Earth and Planetary Science Letters* 109, 243-253.

Kumari P, KumarM,GuptaV, Reddy CRK, Jha B., 2010. Tropicalmarine macroalgae as potential sources of nutritionally important PUFAs. *Food Chem* 120:749–757

Küpper, H., F. Küpper and M. Spiller., 1996. Environmental relevance of heavy metals substituted chlorophylls using the example of water plants. *J. Exp. Bot.* 47: 259–266.

L

Labroue, L., Capblancq, J., Dauta, A., 1995. Cycle des nutriments : l'azote et le phosphore. In Pourriot et Meybeck K. *Limnologie générale* Masson, Paris. Collection Ecologie 25. pp. 727-764.

Lacaze, J. C. 1993., Les biocénoses marines et littorales de Méditerranée. Synthèse, menaces et perspectives. Bellan-Santini D., Lacaze J.C., Poizat C. eds. Secrétariat de la Faune et de la Flore. Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris.

Lacoue-Labarthe., 2007. Thomas. Incorporation des métaux dans les oeufs de la seiche commune *Sepia officinalis* et effets potentiels sur les fonctions digestives et immunitaires. Thèse de doctorat : Océanologie Biologique et Environnement Marin, 200 p.

Lagadic, Caquet, Amiard, Ramade, 1998 . Utilisation de biomarqueurs pour la surveillance de la qualité de l'environnement.

Laib E, Leghouchi E ., 2012. Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn concentrations in *Ulva lactuca*, *Codium fragile*, *Jania rubens*, and *Dictyota dichotoma* from Rabta Bay, Jijel (Algeria). *Environ Monit Assess* 184:1711–1718

Lane, T.W., Saito, M.A., George, G.N., Pickering, I.J., Prince, R.C., Morel, F.M.M., 2005. A cadmium enzyme for a marine diatom. *Nature* 435, 42.

Langston, W.J., 1990. Toxic effect of metals and the incidence of metal pollution in marine ecosystems. In: Furness, R.W. and P.S. Rainbow (Eds.), *Heavy Metals in the Marine Environment*. Boca Raton, FL: CRC Press, pp. 101–122.

Laubier, L., 2005. Mediterranean Sea and Humans : Improving a Conflictual Partnership. In: Saliot, A. ed., *The Mediterranean Sea*, Springer Berlin Heidelberg, pp. 3–27.

Laure Nitschelm., 2016. « Développement de la méthode analyse du cycle de vie territoriale spatialisée (ACVTS) appliquée à l'agriculture. Cas d'étude des bassins versants de la Lieue de Grève, Bretagne, France ». **thèse de UMR SAS INRA (Rennes)**. (<http://www.phase.inra.fr/>)

Lecaros O., Soledad Astorga E.M., 1992. Heavy metals in *Macrocystis pyrifera* (giant kelp) from the strait of Magellan coasts. *Revista de Biologia Marina*, 27(1), 5–16.

Leckie, J.O. et Davis, J.A., 1975. Aqueous environmental chemistry of copper. In: J.O. Nriagu (Ed.), *Copper in the Environment*. Wiley, New York, pp. 90-121.

Lee RE ., 1989. *Phycology*. Cambridge, UK: Cambridge University Press; 645 pp.

Lee, B.G., W.G. William and S.N. Luoma., 1998. Uptake and loss kinetics of Cd, Cr, and Zn, in the bivalves *Potamocorbula amurensis* and *Macoma balthica*: effects of size and salinity. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 175: 177–189.

Lee, J.G., Roberts, S.B. et Morel, F.M.M. 1995. Cadmium - A nutrient for the marine diatom *thalassiosira weissflogii*. *Limnology and Oceanography* - **40**(6): 1056-1063.

Lee, T.F., 1986. *The Seaweed Handbook*, Dover publications Inc., New York, 43-210.

Lee, W.L., Wang, W.X., 2001. Metal accumulation in the green macroalga *Ulva fasciata*: effect of nitrate, ammonium and phosphate. *Science of the Total Environment* 278N°(1–3) , 11-22.

Lefaix H., 2008. Elaboration et caractérisation structurale d'alliages Ti45Zr38Ni17 hypertrempés. Etude physico-chimique pour applications biomédicales. thèse de doctorat, université pierre et marie curie.

Lemus, M.J. and K.S. Chung ., 1999. Effect of temperature on copper toxicity, accumulation and purification in tropical fish juveniles *Petenia Kraussii* (Pisces: Cichlidae). *Caribb. J. Sci.* 35: 64–69.

Lenntech., 2007. Lithium and water: reaction mechanisms, environmental impact and health effects. /www.lenntech.com/elements-and-water/lithium-andwater.htm. htmS.

Léonard, A., Hantson, Ph., Gerber, G.B., 1995. Mutagenicity, carcinogenicity teratogenicity of lithium compounds. *Mutat. Res./Rev. Genet. Toxicol.* 339 (3), 131–137.

Lesley B., Hooley D., Younger P., 2008. *Iron and manganese removal in wetland treatment systems: Rates processes and implications for management*, *Science of the Total Environment*, 394 . 1-8.

Lesouef, A., Sibony, J., Rogalla, F., 1991. Elimination de l'azote et du phosphore: état de l'art et perspectives d'avenir, dans IFREMER Actes de colloques 11, la mer et les rejets urbains, Bendor 13-15 juin 1990. 53-57.

Lévêque, C., et Mounolou, J.-C., 2008. Biodiversité : Dynamique biologique et conservation. 2e éd. (Paris: Dunod).

Levine, H.G., 1984. The use of seaweeds for monitoring coastal waters. In Schubert LE (ed), Handbook of Algae as Ecological Indicators. Academic Press Inc, London.

Lewis, S., May, S., Donkin, M.E. and Depledge, M.H., 1998. The Influence of copper and heat shock on the physiology and cellular stress response of *Enteromorpha intestinalis*. *Mar. Envir. Research.*, **46**: 421–424.

Lide D., 1999., Handbook of chemistry and physics. 79 th. edition. Chemical Rubber Company CRC press, Florida (USA).

Lignell, A., Roomans, G. M., et Pedersen, M., 1982. Localization of adsorbed cadmium in *Fucus vesiculosus* L. by X-ray microanalysis. *Z. Pflanzenphysiol. Bd.*, **105**, 103±109.

L'Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer (IFREMER). 2003. Comportement des polluants. Rapport Annuel.

Lobban C.S. and Harrison, P.j., 1987. Pollution, In: Seaweed Ecology and Physiology, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 255-281.

Lobban, C.S. and Haritonidis , S., 1997. Light and photosynthesis, In Seaweed Ecology and Physiology, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 123-159.

Lobban, C.S., Harrison, P.J., Duncan, M.J., 1985. The Physiological Ecology of Seaweeds. Cambridge University Press, Cambridge.

Lodé T.,2007. La guerre des sexes chez les animaux, odile Jacob, 300 p.

Lohmann M., 1995. *Flore et faune du littoral* p 34, Chantecler, ISBN 2-8034-2778-8

Lu, K.G., Lin, W. and Liu, J.G., 2008. The characteristics of nutrient removal and inhibitory effect of *Ulva clathrata* on *Vibrio Anguillarum*. *J. Appl. Phycol.*, **20**: 1061–1068.

Luoma, S.N. 1983. Bioavailability of trace metals to aquatic organisms– A review. *Science of the Total Environment*, **28**: 1–22.

Luoma, S.N., Bryan, G.W. and Langston, W.T. 1982. Scavenging of heavy metals from particulates by brown seaweed. *Marine Pollution Bulletin*, **13**: 394–396.

Lyngby, J.E., Mortensen, S., Ahrensberg, N., 1999. Bio assessment techniques for monitoring of eutrophication and nutrient limitation in coastal ecosystems, *Marine Pollutin Bulletein*, pp. 212-223

M

Lejeusne C, Chevaldonné P, Pergent-Martini C, Boudouresque CF, Pérez T., 2010. Climate change effects on a miniature ocean: the highly diverse, highly impacted Mediterranean Sea. *Trends Ecol Evol* 25:250-260.

Ma, X.B., Wang, Z.Y., Yin, Z.G., Koenig, A., 2008. Nitrogen flow analysis in Huizhou, South China. *Environmental Management* 41, 378-388.

Maanan M., Zourarah B., Carruesco C., Aajjane A., Naud, J., 2004. The distribution of heavy metals in the Sidi Moussa lagoon sediments (Atlantic Moroccan Coast). *Journal of African Earth Sciences* 39. 473–483.

Mabeau, S.; Fleurence, J., 1993. Seaweed in food products: biochemical and nutritional aspects. *Trends Food Scl Technol . 4*, 103-107.

MacLean L. C. W., Beauchemin S., et Rasmussen P. E., 2011. Lead Speciation in House Dust from Canadian Urban Homes Using EXAFS, Micro-XRF, and Micro-XRD. *Environmental science and*

Madhal, B.K., Suzuki, K.T., 2002. Arsenic round the world : a review. *Talanta* 58, 204-235.

Mahan, B.H., 1987. Química. Curso Universitario. Fondo Educativo Interamericano
S. A. Clemens, S., 2001. Molecular mechanisms of plant metal tolerance and homeostasis. *Planta* 212, 475-486.

Malea, P., 1994. Uptake of cadmium and the effects on viability of leaf cells in the seagrass *Halophila stipulacea*. *Bot. Mar.* 37, 67– 73.

Maliszewska, W.,1972. Infl uence de certains oligo-elements sur l'activite de quelques processus microbiologiques du sol, *Rev. Ecol. Biol. Sol.*, 9, 505.

Mallin, M. A. et Wheeler, T.L., 2000. Nutrient and faecal coli form discharge from coastal North Carolina golf courses, *Journal of Environmental Quality*, volume 29, pp. 979-986.

Mamboya F.A., 2007. Heavy metal Contamination and Toxicity, Studies of Macroalgae from the Tanzanian Coast, Stockholm University library.

Mamboya, F.A., Pratap, H.B., Mtolera, M., Bjork, M., 2007. Accumulation of copper and zinc and their effects on growth and maximum quantum yield of the brown macroalga *Padina gymnospora*. *Western Indian Ocean Journal of Marine Science* 6, 17–28.

Mandal, B. K. et K. T. Suzuki., 2002: Arsenic round the world: a review. *Talanta*, **58**, 201–235.

Marchand, M., ET Kantin, R., 1997. "Les métaux traces en milieu aquatique."

Mariani, P., Tolomio, C., & Braghetta, P., 1985. An ultrastructural approach to the adaptive role of the cell wall in the intertidal alga *Fucus virsoides*. *Protoplasma*, 128, 208±217.

Markert, B.A., Breure, A.M. et Zechmeister, H.G., 2003. Definitions, strategies and principles for bioindication/biomonitoring of the environment. *Bioindicators and biomonitors: principles, concepts and applications*, B.A. Markert, A.M. Breure, H.G. Zechmeister, editors. (Oxford : Elsevier Science Limited), pp. 3-39.

Markham J.W., Kremer B.P., Sperling K.R., 1980. Effects of cadmium on *Laminaria saccharina* in culture. *Marine Ecology*, 3, 31–39.

Marschner, H., 1995. Mineral nutrition of higher plants. Academic Press, Cambridge, 1-674.

Marsham, S., Scott, G.W., Tobin, M.I., 2007. Comparison of nutritive chemistry of a range of temperate seaweeds. *Food Chem.* 100, 1331–1336.

Martin, J.-M., Heybeck, M., Savadori, F. et Thomas, A., 1976. Pollution chimique des estuaires: état actuel des connaissances. — *Rapp. techn., C.N.E.X.O.*, 22 : 286 p.

Martin, R.B., 1986. Bioinorganic chemistry of metal ion toxicity. *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 20, H. Sigel (Ed.). Marcel Dekker, New York: 21-65.

Martinelli I, Krushe A.V., Victoria R.L, de Camango P.B., Bernardes M., Ferraz F.S., DE Mareas J.M., Ballester M.V., 1999. Effects of sewage on the chemical composition of Piracicaba river Brasil. *Water, Air and soil Pollution*, 110(1/2), 67- 79.

Mason, B., 1974. *Principles of Geochemistry*, third ed. Wiley, New York.

Masson. G., 1980 -Dosage de l'aluminium dans l'eau et les milieux biologiques par polarographie impulsionnelle. Thèse de 3^{ème} cycle. Université de Metz. France.

Mc Neely R.N., Neimanis V.P., Dwyer L., 1980 - Référence sur la qualité des eaux. Guide des paramètres de la qualité des eaux. Environnement, Canada. Direction de la qualité des eaux, Ottawa, Canada.

McGill D. A ., 1965. The relative supplies of phosphate, nitrate and Silicate in the Mediterranean Sea. *Rapp, Comm. Inter. Mer.Med.*, 18. 731-744.

McHugh, D.J., 2003 A guide to seaweed industry. *FAO Fish. Tech. Pap.*, T441, 118.

Melhuus A., Seip K.L., Seip H.M., Mykkestad S., 1978. A preliminary study of the use of benthic algae as biological indicators of heavy metals pollution in Sorfjorden, Norway. *Environmental Pollution*, 15, 101–107.

Mendel, R.R., 2007. Biology of the molybdenum cofactor. *J. Exp. Bot.* 2289e2296.

Menesguen A., 2003. Les “marées vertes » en Bretagne, la responsabilité du nitrate. <http://www.ifremer.fr/envlit/documentation/documents.htm>.

Menesguen, A. et Chapelle, A., 2001. La modélisation, outil de compréhension de la dynamique de l'eutrophisation. In : L'eutrophisation des eaux marines et saumâtres en Europe.

Menesguen, A. et Salomon J.C., 1998. Eutrophication modelling as a tool for fighting against *Ulva* coastal blooms. In : B.A. Schreffler and O.C. Zienkiewicz, (eds) *Computer Modelling in Ocean Engineering*. Balkema, Rotterdam, pp 443 - 450.

Menesguen, A., 1992. Modelling coastal eutrophication: the case of French *Ulva* mass blooms. *Sci Total Environ. (Suppl)* : 979 - 992.

Merceron G, Schulz E, Kordos L, Kaiser TM ., 2007. Paleoenvironment of *Dryopithecus brancoi* at Rudabánya, Hungary: evidence from dental meso- and micro-wear analyses of large vegetarian mammals. *J Hum Evol* 53:331–349.

Metian M, Giron E, Borne V, Hédouin L, Teyssié J, Warnau M., 2008. The brown alga *Lobophora variegata*, a bioindicator species for surveying metal contamination in tropical marine environments. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 362:49-54.

Meybeck M, Helmer R.,1989. The quality of rivers: From pristine stage to global pollution. *Global and Planetary Change* ; 1: 283-309.

Meybeck M., Friedrich G., Thomas R., Chapman D., 1996. Rivers. Water quality assessments: a guide to the use of biota, sediments and water in environment monitoring, Chapman edition, 2nd ed. E & FN Spon, London, pp. 59-126.

Michel, A. et Bernard, J., 1964. Cours de Chimie : (Licence et Maîtrise ès Sciences). Chimie minérale : Généralités et étude particulière des éléments. Masson, Paris.

Migon, C., 2005. Trace metals in the Mediterranean sea. In: Saliot, A. ed., *The Mediterranean Sea*, Springer Berlin Heidelberg, pp. 151–176.

Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement (MATE)., 2010. rapport sur l'état et l'avenir de l'environnement.

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

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

Miramand P. and Unsal M., 1978. Acute Toxicity of Vanadium to some Marine Benthic and Phytoplanktonic Species. *Chemosphere*, 7, 10, 827-832.

Miramand, P. Bentley, D., 1992. Heavy metal concentrations in two biological indicators (*Patella vulgata* and *Fucus serratus*) collected near the French nuclear processing plant of La Hague, *Sci. Total Environ.* 111, 135–149.

Miramand, P., Bentley, D., 1992. Heavy metal concentrations in two biological indicators (*Patella vulgata* and *Fucus serratus*) collected near the French nuclear processing plant of La Hague, *Sci. Total Environ.* 111 . 135–149.

Miransari, M., 2011. Hyperaccumulators, arbuscular mycorrhizal fungi and stress of heavy metal. *Biotechnol.Adv.* 29,645–653.

Mohamed, L., Khaled, A., 2005. Comparative study of heavy metal distribution in some coastal seaweeds of Alexandria. Egypt. *Chem. Ecol.* 21, 181–189.

Mojtahid M., 2007. « Les foraminifères benthiques : bio-indicateurs d'eutrophisation naturelle et anthropique en milieu marin franc », Thèse de Doctorat, Université d'Angers.

Monnet, F., F. Bordas, V. Deluchat and M. Baudu ., 2006. Toxicity of copper excess on the lichen *Dermatocarpon luridum*: Antioxi-dant enzyme activities. *Chemosphere* 65: 1806–1813.

Mook, W.G., 2000. Environmental Isotopes in the hydrological cycle : Principes et Applications, UNESCO/IAEA Series, disponible sur le site http://www.naweb.iaea.org/naweb/ih/IHS_resources_publication_hydroCycle_en.html (16/11/10).

Morel, F. M. M., Reinfelder, J. R., Roberts, S. B., Chamberlain, C. P., Lee, J. G., and Yee, D., 1994. Zinc and carbon co-limitation of marine phytoplankton, *Nature*, 369, 740–742.

Moriarty DJW et PI Boon., 1989. Interactions of seagrasses with sediment and water in *Biology of seagrasses*, Larkum AWD, McComb AJ, Shepherd SA edit Elsevier 500 - 527.

Morita RY ,1997. *Bacteria in Oligotrophic Environments*. Chapman & Hall, New York.

Morlot, M ., 1996. AGHTM Aspects analytiques du plomb dans l'environnement, Ed lavoisier TEC et DOC.

Mudgal, V., Madaan, N., Mudgal, A., Singh, B.R., Mishra, S. , 2010. Effect of Toxic Metals on Human Health, *The Open Nutraceuticals Journal*, volume 3, pp. 94-99.

Mulliss R.M., Revitt D.M., Shutes R.B.E., 1997. The impacts of discharges from two combined sewer overflows on the water quality of an urban watercourse. *Water Sci. Technol.*, 36, 195-199.

Munawar, M., Hänninen, O., Roy S., Munawar, N., Kärenlampi, L. et Brown, D., 1995. *Bioindicators of Environmental Health* (New York: SPB Academic Pub).

Munda I.M., 1979. Addition to the check-list of benthic marine algae from Iceland. *Botanica Marina*, 22, 459–463.

Munda I.M., 1984. Salinity dependent accumulation of Zn, Co and Mn in *Scytosiphon lomentaria* (Lyngb.) Link and *Enteromorpha intestinalis* (L.) Link from the Adriatic Sea. *Botanica Marina*, 27, 371–376.

Munda I.M., 1990. Trace metals in Adriatic seaweeds from the Istrian coast, *Rapp. P.-V. R  un. CIESM*, 32(1), 4.

Munda I.M., Hudnik V., 1991. Trace metal content in some seaweeds from the northern Adriatic. *Botanica Marina*, 34, 241–249.

Munda, I. M., 1978. Salinity dependent distribution of benthic algae in estuarine areas of Icelandic fjords. *Bot Mar* , 2J, 451-468.

Munda, I., 1986. The effects of Zn, Mn and Co accumulation on growth and chemical composition of *Fucus vesiculosus* under different temperature and salinity conditions. *Mar. Ecol.* 9: 213–225.

Munda, I.M., 1984. Salinity dependent accumulation of Zn, Co and Mn in *Scytosiphon lomentaria* (Lyngb.) Link and *Enteromorpha intestinalis* (L.) from the Adriatic Sea. *Botannica Marina* 27 (8): 371–376.

Muñoz-Olivas, R., C  mara, C., 2001. Speciation related to human health. *In* : Trace element speciation for environment, food and health. Ebdon, L., Pitts, L., Cornelis, R., Crews, H., Donard, O.F.X., Quevauviller, P., edit, The Royal Society of Chemistry, pub., 331-353

Muse J.O., Stripeikis J.D., Fernández F.M., d’Huicque L., Tudino M.B., Carducci C.N., Troccoli O.E., 1999. Seaweeds in the assessment of heavy metal pollution in the Gulf San Jorge, Argentina. *Environmental Pollution*, 104, 315–322.

Muse J.O., Tudino M.B., d’Huicque L., Troccoli O.E., Carducci C.N., 1989. Atomic absorption spectrometric determination of inorganic and organic arsenic in some marine benthic algae of the Southern Atlantic coasts. *Environmental Pollution*, 58, 303–312.

Muse J.O., Tudino M.B., d’Huicque L., Troccoli O.E., Carducci C.N., 1995. A survey of some trace elements in seaweeds from Patagonia, Argentina. *Environmental Pollution*, 87, 249–253.

Muse, J.O., Stripeikis, J.D., Fernandez, F.M., d’Huicque, L., Tudino, M.B., Carducci, C.N. and Nassar C.A.G., Salgado L.T., Yoneshigue-Valentin Y., Amado Filho G.M., 2003. The effect of iron-ore particles on the metal content of the brown alga *Padina gymnospora* (Espírito Santo Bay, Brazil). *Environmental Pollution*, 123, 301–305.

N

Nagpal NK., 2004. Water quality guidelines for cobalt. Victoria.: Ministry of Water, Land and Air Protection, Water Protection Section, Water, Air and Climate Change Branch.

Nalewajko et Lean, 1980. Phosphorus. In « The physiological ecology phytoplankton »I, MorrisBlackwell-Oxford ed.

Natale, G., Basso, N. and Ronco, A., 2000. Effect of Cr (VI) on Early Life Stages of Three Species of Hylid Frogs (Amphibia, Anura) from South America. *Environmental Toxicology*, 15, 509-512.

National Oceanic and Atmospheric Administration., 2003. Ocean and Coastal Resource Management, Water Quality Protection and non-point source pollution control in San Francisco Bay, San Francisco Bay Conservation and Development Commission, <http://www.bcdc.ca.gov> .

Neathery, M.W. Miller, W.J. 1975. Metabolism and toxicity of cadmium, mercury and lead in animals. A review. *J. Dairy Sci.*, 58, 1767 - 1781.

Neff, J.M., 1997. Ecotoxicology of arsenic in the marine environment. Review, *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 16, No. 5, pp. 917–927.

Négrel et Deschamps, P., 1996. Natural and Anthropogenic Budgets of a Small Watershed in the Massif Central (France): Chemical and Strontium Isotopic Characterization of Water and Sediments. *Aquatic Geochemistry*. Kluwer Academic Publishers, 1996, Vol. 2, p.1-27.

Négrel P., Allègre C.J., Dupré B. and Lewin E., 1993. Erosion sources determined by inversion of major and trace element ratios and strontium isotopic ratios in river water: The Congo Basin case. *Earth and Planetary Science Letters* 120, 59-76.

Négrel, P., 1997. Traçage des apports anthropiques sur un petit bassin-versant : utilisation des rapports isotopique du strontium, des majeurs et des traces. *C.R. Acad. Sci. Paris*. 1997, Vol. 324, série IIa, p.907-914.

NERIS, 2004. Devenir et comportement des métaux dans l'eau : biodisponibilité et modèles BLM. Rapport technique, INERIS DRC-03-46822-FLg/JL-03.0693

Netter P., Masson., 1980 -Dosage de l'aluminium dans l'eau et les milieux biologiques par polarographie impulsionnelle. Thèse de 3^{ème} cycle. Univ. Metz

Nielsen, M.M., Bruhn, A., Rasmussen, M.B., Olesen, B., Larsen, M.M. and Moller, H.B., 2012. Cultivation of *Ulva lactuca* with manure for simultaneous bioremediation and biomass production. *J. Appl. Phycol.*, **24**: 449–458.

Niencheski, L.F. et Baumgarten m.G.Z., 2000. Distribution of particulate trace metal in the southern part of the Patos Lagoon estuary. *Aquatic Ecosystem Health et Ecosystem Management*, 3: 515–520.

Nies, D.H., 1999. Microbial heavy metal resistance. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 51, 730–750.

Nordberg, G. F., B. A. Fowler, M. Nordberg and L. T. Friberg., 2007. Handbook on the Toxicology of Metals (Third Edition). Elsevier Inc. 1024 pp.

Nriagu, J.O., 1996. Toxic metal Pollution in Africa. Science 223: 272. Pickering KT, Owen LA (1997). Water Resources and Pollution. In: An Introduction to Global Environmental Issues 2nd (eds). London, New York. pp. 187-207.

Nriagu, J.O., Pacyna, J.M., 1988. Quantitative assessment of world-wide contamination of air, water and soils by trace metals. Nature 333, 134-139.

Nugegoda, D. and P.S. Rainbow., 1989. Effects of salinity changes on zinc uptake and regulation by the decapod crustaceans *Palaemon elegans* and *Palaemonetes varians*. Mar. Ecol. Prog. Ser. 55: 149–157.

O

OMS (Organisation mondiale de la santé), 1997. Environmental Health Criteria 194. Aluminum. Programme international sur la sécurité chimique (PISC). Genève, ISBN 92 4 157194 2.

OMS IPCS., 1988. Environmental health criteria 81: vanadium. World Health

Organisation hydrographique internationale, 1953. *Limites des Océans et des Mers*, 3^e édition, N°23).

Organisation mondiale de la santé.,1992. Analytical and water treatment methods for health-based guideline values. Report on a WHO consultation, Medmenham, U.K., 27–29 January. WHO Regional Office for Europe, Copenhagen.

Organisation, International Program on Chemical Safety (IPCS). Geneva. 1-143, 170. <http://www.inchem.org/fullist.htm>.

Osterle W., Griepentrog M., Gross T., et Urban I., 2001. Chemical and microstructural changes induced by friction and wear of brakes. 13th International Conference on Wear of Materials, VANCOUVER, Canada, APR 22-26, 2001, proceedings paper.

Oudra B., 1990. Bassins de stabilisation anaérobie et aérobie facultatif pour le traitement des eaux usées à Marrakech : Dynamique du phytoplancton (Microplancton et Picoplancton) et évaluation de la biomasse primaire. Thèse de 3^{ème} cycle, Univ. Cadi Ayyad, Marrakech. 124p.

Ouzounidou, G., Eleftheriou, E.P., Karataglis, S., 1992. Ecophysiological and ultrastructural effects of copper in *Thlaspi ochroleucum* (Cruciferae). *Canadian Journal of Botany* 70, 947–957.

Ozoh, P.T.E. ,1994. The effect of salinity, temperature and time on the accumulation and depuration of copper in ragworm, *Hediste (Nereis) diversicolor* (O.F. Muller). *Environ. Monit. Assess.* 29: 155–166.

P

Paktunc, A.D., 1999. Characterization of Mine Wastes for Prediction of Acid Mine Drainage. In: A.J. M. (Ed.), *Environmental Impacts of Mining Activities, Emphasis on Mitigation and Remedial Measures*. Springer-Verlag, New York, pp. 19-38.

Palmer , M.R. et Edmond, J.M., 1989. The strontium isotope budget of the modern ocean. *Earth and Planetary Science Letters* 92, 11-26.

Palmer M.R. and Edmond J.M., 1992. Controls over the strontium isotope composition of river water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 2099-2111. Państwowe Wydawnictwo Naukowe. 283-292.

Papathanassiou, E. and G. P. Gabrielides, 1999. State and pressures of the marine and coastal Mediterranean environment. *Environmental Issues Series*. Copenhagen, Denmark, European Environment Agency. 137 pp.

Park, D., Yun, Y.S. and park , J.M. , 2005. *Chemosphere*, 60, 1356-1364.

Park, J. B. and R. J. Craggs., 2010. "Wastewater treatment and algal production in high rate algal ponds with carbon dioxide addition." *Water Science and Technology* 61: 633–639.

Park, J. B. K., R. J. Craggs and A. N. Shilton ., 2011. "Wastewater treatment high rate algal ponds for biofuel production." *Bioresource Technology* 102(1): 35-42.

Patil H.S., G.B. Dodakundi et S.S. Rodgi., 1975. Succession in zoo and phytoplankton in sewage stabilization ponds, *Hydrobiologia*, 7 (2): 253-264.

Pedersen , A ., 1984. Studies on phenol content and heavy metal uptake in fucoids. *Hydrobiologia* 116/113:498-504

Pédro G. ,2007. Cycles biogéochimiques et écosystèmes continentaux. EDP Sciences. 484 p.

Pelczar MJ, Chan ECS, Krieg NR ., 1993. Microbiology: Concepts and Applications. 1st Ed. McGraw-Hill Inc., New York, USA: 80-100.

Perrin B. et Certain B., 1984 – L'aluminium dans les liquides et préparation pharmaceutique, aluminium et insuffisance rénale, Gambo, Paris, 33-38.

Peterson, H.G., F.P. Healey and R. Wagemann ., 1984. Metal toxicity to algae: a highly pH dependant phenomenon. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 41: 974–979.

Pfeifer K, Kasten S, Hensen C et Schulz HD., 2001. Reconstruction of primary productivity from the barium contents in surface sediments of the South Atlantic Ocean. *Mar Geol* 177: 13-24.

Phillips et Rainbow, 1993. Biomonitoring of trace aquatic contaminants.

Phillips, D. J. H., 1997. The use of biological indicator organisms to monitor heavy metal pollution in marine and estuarine environment, a review. *Environmental Pollution*, 13. 281–317.

Phillips., D.J.H. 1994. Macrophytes as biomonitors of trace metals, in: K.J.M. Kramer (Ed.), *Biomonitoring of Coastal Waters and Estuaries*, CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 85–103.

Pichard, A., Bison, M., Diderich, R., Doomaert, B., Lacroix, G., Lefevre, J. P., Leveque, S., Magaud, H., Morin, A., Oberon, D., Pepin, G., Tissot , S., 2003. Plomb et ses dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques INERIS, 90p.

Pinto E, Sigaud-Kutner TCS, Leitao MAS, Okamoto OK, Morse D, Colepicolo P., 2003. Heavy metal-induced oxidative stress in algae. *J Phycol* 39: 1008-1018.

Pinto, E., Sigaud-Kutner, T.C.S., Leitão, M.A.S., Okamoto, O.K., Morse, D. and Colepicolo, P., 2003a. Heavy metal-induced oxidative stress in algae. *J. Phycol.*, 39:1008-1018,.

Pinto, E., T.C.S. Sigaud-Kutner, M.A.S. Leitão, O.K. Okamoto, D. Morse, and P. Colepicolo ., 2003. Heavy metal-induced oxidative stress in algae. *J. Phycol.* 39: 1008–1018.

Pinto, M.A. ,2009. Cleaning Sewage Contaminated Contents. In: Proceedings of the ASSE Professional Development Conference and Exhibition, June 28–July 1, 2009, San Antonio, TX 09-678.

Pitt, R., Williamson, D., Bannerman, R., et Clark, S., 2005. Sources of pollutants in urban areas. Effective modeling of urban water systems, 465-484.

Plumlee, G.S. et Ziegler, T.L., 2003. The medical geochemistry of dust, soils and other earth materials. In: B.S. Lollar (Ed.), *Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry.* Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 264-310.

Polański A., 1988. *Geochemia i surowce mineralne*, Warszawa, Wydawnictwa Geologiczne. 312-325.

Polański A., Smulikowski K., 1969. *Geochemia*, Warszawa, Wydawnictwa Geologiczne. 431-441.

Pondevida, H. B. et Hurtado-Ponce, A. Q., 1996. Assessment of some agarophytes from the coastal of Iloilo, Philippines 11. Seasonal variations in the agar quality of *Gracilaria changii*, *Gracilaria manilaensis* and *Gracilariopsis bailinae* (Gracilariales, Rhodophyta). *Bot. Mar*, 39, 123-127.

Pourriot, R et Meybeck, M., 1995. *Limnologie générale.* Masson, Paris. Collection Ecologie. pp. 6 – 59.

Prepas EE, Charette T., 2003. Worldwide eutrophication of water bodies: causes, concerns, controls. *Treatise on Geochemistry, Environmental Geochemistry*, pp. 311-331.

Preston, A., Jefferies, D. F., Dutton, J. W. R., Harvey, B. R. et Steele, A. K., 1972. British Isles coastal waters: the concentration of selected heavy metals in sea water,

suspended matter and biological indicators - a pilot survey. *Environmental Pollution*, 3, 69–82.

Price, C. A., Clark, H. E., and Funkhouser, E. A., 1972. Functions of micronutrients in plants, in *Micronutrients in Agriculture*, Mortvedt, J. J., Giordano, P. M., and Lindsay, W. L., eds., Soil Science Society of America, Madison, WI, 231.

R

Rabajczyk, A. , 2011. Influences of land development on heavy metals form in the Bobrza river ecosystem *Central European Journal of Chemistry* Volume 9, (2) pp 328-336.

Rabalais, N.N., Cai, W-J., Carstensen, D.J., Conley, B.F., Hu, X., Quinones-Rivera, Z.R.R.,Slomp, C.P,R.E.T., Voss, M., Wissel, B. & Zhang, J., 2014. Eutrophication-driven deoxygenation in the coastal ocean, *Oceanography*, volume 27, pp. 172–183.

Rada A., 1985. Ecotoxicologie des métaux lourds : Mise au point bibliographique, contamination métallique de l'Oued Tensift (Région de Marrakech). Thèse de doct. De 3eme Cycle, 1-113 p.

Ragan, M. A., et Glombitza, K. W., 1986. Phlorotannins, brown algal polyphenols. In *Progress in phycological research*, Round et Chapman (pp. 129±241). Bristol: Biopress.

Ragan, M. A., Smidsrod, O., & Larsen, B. Eds., 1979. Chelation of divalent metal ions by brown algal polyphenols. *Mar. Chem.*, 7, 265±271.

Raguin. E., 1961 - *Géologie des gites minéraux*. Ed. Masson. Paris.

Rahrig, P., 2017. What role does Zinc play in human health? human-health. Retrieved March 37.

Rai L.C., Gaur J.P., Kumar H.D., 1981. Phycology and heavy-metal pollution. *Biological Reviews*, 56, 99–151.

Rai, L., J.P. Gaur and H.D. Kumar., 1981. Physiology and heavy metal pollution. Biol. Rev. 56: 99–151.

Rajendran, K., Sampathkumar, P., Govindasamy, C., Ganesan, M., Kannan, R., Kannan, L., 1993. Levels of trace metals (Mn, Fe, Cu and Zn) in some Indian seaweeds, Mar. Pollut. Bull. 26 (5) 283–285.

Ramade F., 1992. Précis d'écotoxicologie, Masson, Paris.

Ramade F., 2002. Dictionnaire encyclopédique de l'écologie et des sciences de l'environnement. Paris, Dunod, 1075 p.

Ramade, F., 1979. "Ecotoxicologie", Masson, 2ème édition Paris, France, pp 228.

Ramade, F., 1993. Dictionnaire encyclopédique des éléments des éléments de l'écologie des sciences de l'environnement Ed. Sciences Internationale. 822 pages.

Ramade, F., Papigny, A.-G., 2000. Dictionnaire encyclopédique des pollutions: les polluants de l'environnement à l'homme. Paris: Ediscience international. 690 p.

Ramelow. G.J., Fralick. D., Zhao. Y., 1992. Factors affecting the uptake of aqueous metal ions by dried seaweed biomass, Microbios 72. 81–93.

Ramsden D. Thallium. In: Waring RH, Steventon GB, Mitchell SC., 2002. editors. Molecules of Death. London: Imperial College Press. p. 304-11.

Rao, J.V., Kavitha, P., Srikanth, K., Usman, P.K. et Rao, T.G., 2007. Environmental contamination using accumulation of metals in marine sponges, Sigmadocia fibulata inhabiting the coastal waters of Gulf of Mannar, India. Toxicol. Environ. Chem. 89, 487–

Raraz AG., 1995. Biological and biotechnological waste management in materials processing. JOM, 56– 62.

Rast, W., Holland, M., Ryding, S.O., 1989. Eutrophication management framework for policymaker. MAB Digest 1, UNESCO, Paris.

Rauch J. N., Pacyna J. M., 2009. Earth's global Ag, Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, and Zn cycles. Global Biogeochemical Cycles 23: 16 pp.

Ravera O., 2001. Scientific and legal aspects of biological monitoring in freshwater. *J. Limnol.* **60**(1), 63.

Rehkamper M, Nielsen SG., 2004. The mass balance of dissolved thallium in the oceans. *Mar Chem.* **85**:125-39.

Reichman.S.M., 2002. "The responses of plants to metal toxicity: a review focusing on copper, manganese and zinc", Australian Minerals et Energy Environment Foundation, Melbourne, 24-26.

Rengel, Z., 1999. Heavy metals as essential nutrients. *In : Heavy Metal Stress in Plants : from Molecules to Ecosystems.* Prasad, M.N.V., Hagemeyer, J., edit., Springer, pub., Berlin, 231– 252.

Ribas, B., 1991. Lithium. In: Merian, E. (Ed.), *Metals and their Compounds in the Environment*, fourth ed. VCH, Weinheim, pp. 1014–1023.

Rice DL, Lapointe BE. 1981. Experimental and outdoor studies with *Ulva fasciata* Delile. II. Trace metal chemistry. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* **54**:1–11.

Rice, D.L., 1984. A simple mass transport model for metal uptake by marine macroalgae growing at different rates. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* **82**: 175–182.

Riedel GF, Ferrier DP, Sanders JG., 1991. Uptake of selenium by freshwater phytoplankton. *Water Air Soil Pollut* **57–58**(1):23–30

Riedel, G.F. and J.G. Sanders., 1996. *Environ. Toxicol. Chem.* **15**(9), 1577-1583.

Robic, A.; Gaillard, C.; Sassi, J.F.; Lerat, Y.; Lahaye, M., 2009. Ultrastructure of Ulvan: A Polysaccharide from Green Seaweeds. *Biopolymers* , **91**, 652–664.

Robin E, Rabouille C, Martinez G, Lefevre I, Reyss J, Van Beek P et Jeandel C., 2003. Direct barite determination using SEM/EDS-ACC system: implication for constraining barium carriers and barite preservation in marine sediments. *Mar Chem* **82**: 289-306.

Rocher, V., 2003. Introduction et stockage des hydrocarbures et des éléments métalliques dans le réseau d'assainissement unitaire parisien. Thèse de Doctorat, Université Paris XII - Val de Marne, France.

Rodier.J., 1984. L'analyse de l'eau, 8ème éd. Paris.

Rönnerberg O., Adjers, K. Ruokolahti, C. Bondestam M., 1990. *Fucus vesiculosus* as an indicator of heavy metal availability in a fish farm recipient in the northern Baltic sea, *Mar. Pollut. Bull.* 21 (8) 388–392.

Rönnerberg, O., Adjers, K., Ruokolahti, C., Bondestam, M., 1990. *Fucus vesiculosus* as an indicator of heavy metal availability in a fish farm recipient in the northern Baltic sea, *Mar. Pollut. Bull.* 21 (8) . 388–392.

Roony, C. P. et McLaren, R. G., 1999. Distribution and phytoavailability of lead in soil contaminated with lead shot. *Water, air and soil*, (11), 535–548..

Rossi N., 2009. Ecologie des communautés planctoniques méditerranéennes et étude des métaux lourds (Cuivre, Plomb, Cadmium) dans différents compartiments de deux écosystèmes côtiers (Toulon, France). Thèse de doctorat. Université du sud Toulon-var.

Rott, E. 1991. Methodological aspects and perspectives in the use of periphyton for monitoring and protecting rivers. - In: Whitton, B.A., Rott, E. et Friedrich, G. (eds.), *Use of algae for monitoring rivers*. Institut für Botanik, Universität Innsbruck., 9-16.

Rouse, D.J., Bishop, A. C. et Struger, J., 1999. Nitrogen pollution: An assessment of its threat to Amphibians Survival, *Environmental Health Perspective*, volume 107, pp. 799-803.

Rule K. L., Comber S. D. W., Ross D., Thornton A ., Makropoulos C. K., et Rautiu R., 2006. Diffuse sources of heavy metals entering an urban wastewater catchment. *Chemosphere*, 63(1), 64-72.

Russo R.C., 1985. Ammonia, Nitrite and Nitrate dans fundamentals of aquatic toxicology. Petrocelli Sam R., Rand Gary M (éditeurs).

Russo R.C., 1985. Ammonia, Nitrite and Nitrate dans Fundamentals of aquatic toxicology. Petrocelli Sam R., Rand Gary M. (Editeurs).

Rybak, A.; B. Messyasz and B. Leska., 2013. The accumulation of metal (Co, Cr, Cu, Mn and Zn) in freshwater Ulva (Chlorophyta) and its habitat. *Ecotoxicol.*, 22:558–573.

Rybak, A.; Messyasz, B. and Teska, B., 2012. Freshwater Ulva (Chlorophyta) as a bioaccumulator of selected heavy metals (Cd, Ni and Pb) and alkaline earth metals (Ca and Mg). *Chemosphere*, 89: 1066–1076.

S

Saito, A.; Saito, M.; Ichikawa, Y.; Yoshiba, M.; Tadano, T.; Miwa, E., 2010. Difference in the distribution and speciation of cellular nickel between nickel-tolerant and non-tolerant *Nicotianatabacum* L.cv.BY-2cells. *Plant Cell Environ.* 33,174–187.

Saito, M. A. et Moffett, J. W., 2002. Temporal and spatial variability of cobalt in the Atlantic Ocean, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 66, 1943–1953.

Salehizadeh, H., Shojaosadati, S.A., 2003. Removal of metal ions from aqueous solution by polysaccharide produced from *Bacillus firmus*. *Water Research* 37, 4231-4235

Saliot, A., 2005. The Mediterranean Sea. *The Handbook of Environmental Chemistry*. Berlin Heidelberg, Springer-Verlag. 406 pp.

Sampathkumar, K.P., Govindasamy, C. Ganesan, M. Kannan, R., Kannan. L., 1993. Levels of trace metals (Mn, Fe, Cu and Zn) in some Indian seaweeds, *Mar. Pollut. Bull.* 26 . 283–285

Sari. A., Tuzen. M., 2008. Biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using green alga (*Ulva lactuca*) biomass. *Journal of Hazardous Materials* 152. 302–308.

Sawidis T., Voulgaropoulos A.N., 1986. Seasonal bioaccumulation of iron, cobalt and copper in marine algae from Thermaikos Gulf of the northern Aegean Sea, Greece. *Marine Environmental Research*, 19, 39–47.

Sawidis, S.; Brown, M.T.; Zachariadis, G. and Sratis, I., 2001. Trace metals concentrations in marine macroalgae from different biotopes in the Aegean Sea. *Environ. Interna.*, 27: 43-47.

Schäfer U., 2004. Manganèse. In: *Elements and their Compounds in the Environment*. Eds. Merian, Anke, Ihnat et Stoeppler. 2ème édition, Wiley-VCH Weinheim (D). Vol 2, Metals and their Compounds, 901-930.

Scher., 2009. Scientific opinion on the voluntary risk assessment report on copper and its compounds, environmental part, 12.

Schiewer, S. and Volesky, B., 2000. Biosorption by marine algae, In : *Remediation*, Valdes, J.J. (Ed.), Kluwer Academic publishers, Dordrecht, The Netherlands, 139-169.

Schindler DW.,1977. Evolution of phosphorus limitation in lakes. *Science* ; 195: 260-262.

Schlatter, C., 1994. Environmental pollution and human health. *The Science of the Total Environment* 143, 93-101.

Schrauzer, G.N., 2002. Lithium: occurrence, dietary intakes, nutritional essentiality. *J. Am. Coll. Nutr.* 21 (1), 14–21.

Schuhmacher M., Domingo J.L., Llobet J.M., Corbella J., 1995. Variations of heavy metals in water, sediments, and biota from the delta of Ebro River, Spain. *Journal Environmental Science Health*, part a, 30,

Schwarz, G., Mendel, R.R., Ribbe, M.W., 2009. Molybdenum cofactors, enzymes and pathways. *Nature* 460, 839e847. <http://dx.doi.org/10.1038/nature08302>.

Sekabira, K., Oryem Origa, H., Basamba, T.A., Mutumba, G., Kakudidi, E., 2011. Application of algae in biomonitoring and phytoextraction of heavy metals contamination in urban stream water. *International Journal Environmental Sciences Technology*, 8 (1), 115-128.

Seop-Kun, L., Short, F. et Burdick, M.D., 2004. Development of Nutrient pollution indicator using the seagrass, *Zostera marina*, along nutrient gradient in three New England Estuaries, *Aquacult Botany*, pp. 197-216.

Serfor-Armah, Y., Nyarko, B.J.B., Osa, E.K., Carboo, D., Anim-Sampong, S., Seku, F., 2001. Rhodophyta seaweed species as bioindicators for monitoring toxic element pollutants in the marine ecosystem of Ghana. *Water, Air, and Soil Pollution* 127 (1-4), 243-253.

Shand, P. et Edmunds, W.M., 2008. The Baseline Inorganic Chemistry of European Groundwaters. In: W.M. Edmunds et P. Shand (Editors), *Natural Groundwater Quality*. Blackwell Publishing Ltd, pp. 488.

Shazili, N.A.M., 1995. Effects of salinity and pre-exposure on acute cadmium toxicity to seabass, *Lates calcarifer*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 54: 22-28.

Shi, H., Magaye, R., Castranova, V et Zhao, J., 2013. Titanium dioxide nanoparticles: a review of current toxicological data , *Particle and Fibre Toxicology.*, 10:15

Shiber, J.G., 1980. Trace metals with seasonal considerations in coastal algae and molluscs from Beirut, Lebanon. *Hydrobiology* 69, 1-2, 147-162.

Shillinglaw S.N. et Pieterse A.J.H., 1977. Observation on algal populations in an experimental maturation pond system, *Water S.A.*, 3 (4): 183-192.

Short FT, Dennison WC et DG Capone., 1990. Phosphorus-limited growth of the tropical seagrass *Syringodium filiforme* in carbonate sediments. *Mar Ecol Prog Ser* 62: 169-174.

Sigg, L., Behra, P., Stumm, W., 2006. *Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement.* 4e édition, Dunod, Paris, 564 p.

Silker, W.B., 1964. Variations in elemental concentrations in the Columbia River. *Limnology and Oceanography* 9: 540-545.

Singh, K.P., D. Moan, V.K. Singh, and A. Malik., 2005. Studies on Distribution and Fractionation of Heavy Metals in Gomti River Sediments - a Tributary of the Ganges, India. *Journal of Hydrolog*, vol. 312, no (1-4), p. 14 - 17.

Singh, S., Kate, B. N., Banerjee, U. C. , 2005. Bioactive compounds from cyanobacteria and microalgae: An Overview. *Critical Reviews in Biotechnology*, 25 (3), 73-95.

Singh, V.P., 2005. Metal Toxicity and Tolerance in Plants and Animals. Sarup et Sons, New Delhi, 1-328.

Singh, V.P.; Srivastava, P.K.; et Prasad, S.M., 2012. Differential effect of UV-B radiation on growth, oxidative stress and ascorbate-glutathione cycle in two cyanobacteria under copper toxicity. *Plant Physiol. Biochem.* 61,61–70

Sittig, M., 1976 . Toxic metals: pollution control and worker protection »Noyes Data corporation, 350 pages.

Siung-Chang, A. ,1997. A review of marine pollution issues in the Caribbean. *Environmental Geochemistry and health* 19, 45-55.

Smith, S., Peterson, P.J., Kwan, K.H.M., 1989. Chromium accumulation, transport and toxicity in plants. *Toxicology and Environmental Chemistry* 24, 241-251.

Smith, V.H., Tilman, G.D., Nekola, J.C., 1999. Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine and terrestrial ecosystems. *Environmental Pollution* 100, 179-196.

Smith. R. W et Lacher. C., 2002. Sorption of Hg (II) by *Potamogeton natans* dead biomass. *Miner. Eng.* 15, 187–191.

Smolders, R., Bervoets, L., Wepener, V., Blust, R., 2003. A conceptual framework for using mussels as biomonitors in whole effluent toxicity. *Hum. Ecol. Risk assess.* 9, 741– 760.

Sobott, R. Gordon ., 1993. Environmental aspects of Thallium. – N. Jb. Miner. Abh. 166: 77–81; Stuttgart.

Sorentino, C., 1979. The effect of heavy metals on phytoplankton – a review. *Phykos.* 18: 149–161.

Soriano EM, Fonseca PC, Carneiro MAA, Moreira WSC., 2006. Seasonal variation in the chemical composition of two tropical seaweeds. *Bioresour Technol* 97:2402–2406

Sposito, G., 1986. Distribution of potentially hazardous trace metals. In: fourth ed Sigel, H. (Ed.), *Metal Ions in Biological Systems*, vol. 20. Marcel Dekker, New York, pp. 1–20.

Sprung, S., Rechenberg, W., 1994. Levels of heavy metals in clinker and cement.

Srivastava, G.; Kumar, S.; Dubey, G.; Mishra, V.; and Prasad, S. M., 2012. Nickel and ultraviolet-B stresses induce differential growth and photosynthetic responses in *Pisum sativum* L. seedlings. *Biol. Trace Elem. Res.* 149, 86–96. doi: 10.1007/s12011-012-9406-9

Stanley RA., 1974. Toxicity of heavy metals and salts to Eurasian watermilfoil (*Myriophyllum spicatum* L.). *Archives of environmental contamination and toxicology*, 2:331–341.

States. U.S Geological Survey Water Resources Investigations, Report No: 94-4001.

Steffen, W., Sanderson, A., Tyson, P.D., Jager, J., Matson, P.A., Moore, B., Oldfield, F., Richardson, K., Schellnhuber, H.J., Turner, B.L., R.J. Wasson. ,2004. *Global change and the Earth System: A planet under pressure*, New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISBN 3-540-40800-2.

Stegenga, H., Bolton, J.J. and R. J. Anderson. 1997. Seaweeds of the South African west coast. *Contributions from the Bolus Herbarium* 18: 655 pp.

Steiner B., 1982. Evolution des peuplements planctoniques d'une installation de lagunage naturel (Chaucenne, Doubs), *Actes colloque Montpellier/Lagunage*, 1-5 Juin 1982, 84p.

Steiner B., 1984. Sur l'utilisation du phytoplancton pour la caractérisation des installations de lagunage, méthodologie comparée et indices biologiques, *Thèse de Doctorat Es-Science, Université de Nancy I*, 245p.

Stengel D.B., McGrath H., Morrison. L.J., 2005. Tissue Cu, Fe and Mn concentrations in different-aged and different functional thallus regions of three brown algae from western Ireland. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, Volume 65, Issue 4, Pages 687-696

Stengel, D.B., Macken, A., Morrison, L., Morley, N., 2004. Zinc concentrations in marine macroalgae and a lichen from western Ireland in relation to phylogenetic grouping, habitat and morphology. *Mar. Pollut. Bull.* 48, 902–909.

Stokes, P.M., 1983. Responses of freshwater algae to metals. *Prog. Phycol. Res.* 2: 87–112.

Stokinger HE., 1983. Encyclopedia of occupational health and safety, 3rd rev. ed. Vol. 2. Geneva, International Labour Organisation, pp. 1403–1404.

Strezov, A. and Nonova, T., 2009. Influence of macroalgal diversity on accumulation of radionuclides and heavy metals in Bulgarian Black Sea ecosystems. *J. Environ. Radioact.* 100: 144-150.

Strömngren, T., 1980. Combined effects of copper, zinc and mercury on the increase in length of *Ascophyllum nodosum*. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 48: 225–231.

Struck, B.D., Pelzer, R., Ostapczuk, P., Emons, H., Mohl, C., 1997. Statistical evaluation of ecosystem properties influencing the uptake of As, Cd, Co, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb and Zn in seaweed (*Fucus vesiculosus*) and common mussel (*Mytilus edulis*). *Science of the Total Environment* 207, 29-42.

Sudharsan S., Seedeve P., Ramasamy P., Subhadrachandran, Vairamani S. and Shanmugam A., 2012. Heavy Metal Accumulation in Seaweeds and Sea Grasses Along Southeast Coast of India, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 4(9).

Sunda W.G., 1989. Trace metal interactions with marine phytoplankton. *Biological Oceanography*, 6: 411–442.

Sunda, W. G. et Huntsman, S. A., 1995. Cobalt and Zinc interreplacement in marine phytoplankton: biological and geochemical implications, *Limnol. Oceanogr.*, 40, 1404–1417.

Sunda, W.G. and S.A. Huntsman ., 1998. Processes regulating cellular metal accumulation and physiological effects: phytoplankton as model systems. *Sci. Total Environ.* 219: 165–181.

Suzuki, T., Miyata, N., Horitsu, H., Kawai, K., Takamizawa, K., Tai, Y., Okazaki, M., 1992. NAD(P)H-dependent chromium(VI) reductase of *Pseudomonas ambigua* G-

1 : a Cr(V) intermediate is formed during the reduction of Cr(VI) to Cr(III). *The Journal of Bacteriology* 174, 5340-5345.

Suzuki, T.; Nakai, K.; Yoshie, Y.; Shirai, T.; Hirano, T., 1993. Seasonal variation in the dietary fiber content and molecular weight of soluble dietary fiber in brown alga, Hijiki. *Nippon Suisan Gakkaishi*, 59, 1633.

Suzuki, Y., Kuma, K., Matsunga, K., 1995. Bioavailable iron species in seawater measured by macroalga (*Laminaria japonica*) uptake. *Marine Biology* 123(1): 173-178

T

Tanizaki, Y., Shimokawa, T., Nakamura, M., 1992. Physicochemical speciation of trace elements in river waters by size fractionation. *Environmental Science and Technology* 26: 1433-1444.

Taylor K. G., et Owens P. N., 2009. Sediments in urban river basins: a review of sediment – contaminant dynamics in an environmental system conditioned by human activities. (9) , 281-303.

Taylor K. G., et Robertson D. J., 2009. Electron microbeam analysis of urban road-deposited sediment , Manchester , UK: Improved source discrimination and metal speciation assessment. *Applied Geochemistry*, 24(7), 1261-1269.

Taylor, S.R., 1964. Abundance of chemical elements in the continental crust: A new table. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 28: 1273-1285.

Tchounwou PB, Wilson B, Ishaque A., 1999. Important considerations in the development of public health advisories for arsenic and arsenic-containing compounds in drinking water. *Rev Environ Health.* 14(4):211–229. [PubMed: 10746734]
technology, 42(8),2937-42.

Traversy,W.J., 1979-Methods for chemical analysis of waters and wastewaters; 117p.

Tsuji, N., Hirayanagi, N., Okada, M., Miyasaka, H., Hirata, K., Zenk, M. H., Miyamoto, K., 2002. Enhancement of tolerance to heavy metals and oxidative stress

in *Dunaliella tertiolecta* by zinc-induced phytochelatin synthesis. *Biochemical and Biophysical Research Communications*. 293, (1), 653- 659.

Türkmen, A., Türkmen, M., Tepe, Y., Akyurt, İ., 2005. Heavy metals in three commercially valuable fish species from İskenderun Bay, Northern East Mediterranean Sea, Turkey. *Food Chemistry* 91, 167-172.

Turley, C. M., 1999. "The changing Mediterranean Sea: A sensitive ecosystem?" *Progress in Oceanography* 44(1-3): 387-400.

Turner A., 2011. Oral bioaccessibility of trace metals in household dust: a review. *Environmental geochemistry and health*, 33(4), 331-41.

Topcuoğlu, S., Güven, K.C., Kirbaşoğlu, Ç., Güngör, N., Ünlü, S. and Yılmaz, Y.Z., 2001. Heavy metal in marine algae from Şile in the Black Sea, 1994-1997. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 67: 288-294.

Türkmen, A., Türkmen, M., Tepe, Y., Akyurt, İ., 2005. Heavy metals in three commercially valuable fish species from İskenderun Bay, Northern East Mediterranean Sea, Turkey. *Food Chemistry* 91, 167-172.

Taramelli E., Costantini S., Giordano R., Olivieri N., Perdicaro R., 1991. Cadmium in water, sediments and benthic organisms from a stretch of coast facing the thermoelectric power plant at Torvaldiga (Civitavecchia, Rome), in: UNEP/FAO. Final reports on research projects dealing with bioaccumulation and toxicity of chemical pollutants. MAP Technical Reports Series No. 52, Athens, pp. 15–31.

Thomas, P. C.; Subbaramaiah, K., 1991. Seasonal variations in growth, reproduction, alginic acid, mannitol, iodine and ash contents of brown alga *Sargassum wightii*. *Ind. J. Mar. Sci*, 20, 169-175.

Torres, M.A., Barros, M.P., Campos, S.C.G., Pinto, E., Rajamani, S., Sayre, R.T. and Colepicolo, P., 2008. Biochemical biomarkers in algae and marine pollution: A Review. *Ecotoxicol. Environ. Safety.*, 71: 1– 15.

Troccoli, O.E., 1999. Seaweeds in the assessment of heavy metal pollution in the Gulf San Jorge, Argentina. *Environ. Pollut.*, 104, 315–322.

Tsui. M. T. K., Cheung. K. C., Tam. N.F.Y., Wong. M. H., 2006. A comparative study on metal sorption by brown seaweed. *Chemosphere* 65, 51–57.

Tubbing, D.M.J., W. Admiraal, R.F.M.J. Cleven, M. Iqbal, D. van de Meent and W. Verweij ., 1994. The contribution of complexed copper to the metabolic inhibition of algae and bacteria in syn-thetic media and river water. *Water Res.* 28: 37–44.

Tayel, S.I.; Ibrahim, S.A.; Authman, M.M.N. and El-Kasheif, M.A. ,2007. Assessment of Sabal drainage canal water quality and its effect on blood and spleen histology of *Oreochromis niloticus*. *African Journal of Biological Sciences*, 3(1): 97-107.

Trombulak, C.S. et Frissell, A.H. A., 1999. Review of Ecological Effects of Roads on Terrestrial and Aquatic Communitie, *Conservation Biology*, volume 14, pp 18-30, No:1

Tyler, A. C. et McGlathery, K.J., 2003. Benthic algae control sediment–water column fluxes of organic and inorganic nitrogen compounds in a temperate lagoon, *Limnology and Oceanography*, Volume 48, p. 2125– 2137.

Taupier-Letage et Millot., 1988. Surfac circulation in the Algerian Basin during 1984. *Oceanologica acta*, 79-85.

Tarik Ghodbani, « Rechgoun, un espace à protéger sur le littoral ouest de l'Algérie », Méditerranée[En ligne], 105 | 2005, mis en ligne le 03 septembre 2008. URL .

Thomas. O. , 1985. , « Métrologie des eaux résiduaire ». Ed. Cebedoc / Tec. et Doc. 11,Liège -75384. Paris.

U

U.S. Environmental Protection Agency., 1984. Ambient water quality criteria for arsenic. EPA 440/5-84/033. Office of Water Regulations and Standards, Washington, DC.

Ucun, H., Bayhan, Y.K., Kaya, Y., Cakıcı, A., Algur, O.F., 2002. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. *Bioresource Technology* 85, 155- 158.

Ulrich B., Pankrath J., 1983. Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems. Springer, Dordrecht. 412 p.

Unal, D., Isik, N.O. and Sukatar, A., 2010. Effects of chromium VI stress on green alga *Ulva lactuca* (L.). *Turk. J. Biol.*, **34**: 119-124.

UNEP ., 1996. State of the marine and coastal environment in the Mediterranean region. MAP Technical Reports Series No. 100. UNEP, Athens, p. 142.

UNEP., 1999. Identification of priority pollution hot spots and sensitive areas in the Mediterranean.

UNEP., 2002. Regional assessment of persistent toxic substances. Mediterranean regional report.

UNEP/FAO/WHO ., 1987. Assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by mercury and mercury compounds. MAP Technical Reports Series No. 18. UNEP, Athens, p. 354.

UNEP/FAO/WHO ., 1996. Assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by zinc, copper and their compounds. MAP Technical Reports Series No. 105. UNEP, Athens, p. 288.

US EPA, 1980. Ambient water quality criteria for beryllium. Washington, DC, US Environmental Protection Agency, Division of Water Planning and Standards (EPA Report 440/580024).

US Geological Survey, Mineral Commodity Summaries., 2002. Thallium [displayed 23 April 2009]. Available at <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/thallium/840302.pdf>.

Usero J, Gonzalez-Regalado E, Graccia I., 1997. Trace metals in the bivalve molluscs *Ruditapes decussates* and *Ruditapes philippinarum* from the Atlantic coast of southern Spain. *Environ. Inter.*, 23: 291-298.

Ustunada, M., H. Erdugan, S. Yilmaz, R. Akgul and V. Aysel., 2011. Seasonal concentrations of some heavy metals (Cd, Pb, Zn, and Cu) in *Ulva rigida* J. Agardh (Chlorophyta) from Dardanelles (Canakkale, Turkey). – Environmental Monitoring and Assessment **177**(1–4), 337–342.

Uysal, K.; Köse, E.; Bülbül, M.; Dönmez, M.; Erdoğan, Y.; Koyun, M.; Ömeroğlu, Ç. and Özmal, F., 2009. The comparison of heavy metal accumulation ratios of some fish species in Enne Dame Lake (Kütahya/Turkey). Environmental Monitoring and Assessment, 157(1-4): 355-362.

V

Vairappan CS., 2006. Seasonal occurrences of epiphytic algae on the commercially cultivated red alga *Kappaphycus alvarezii* (Solieriaceae, Gigartinales, Rhodophyta). In: Eighteenth International

Valdes, S.D., et Real, E., 2004. Nitrogen and phosphorus in water and sediments at Ria Largatos coastal lagoon, Yucatan, Gulf of Mexico, Indian Journal of Marine Science, volume 33, pp. 338- 345.

Valko, M. H. M. et Cronin, M.T.D., 2013. Metals and Oxidative Stress, Medicinal Chemistry, volume 12, pp. 1161-1208.

Van Der Post D.C. et Torein D.F., 1974. The retardment of algal growth in maturation ponds, *Wat. Res.*, 8 (9): 593-600.

Vasquez, J.A., Guerra, N., 1996. The use of seaweeds as bioindicators of natural and anthropogenic contaminants in northern Chile. *Hydrobiologia* 326/327, 327-333.

Vavilin, D.V., J-M. Ducruet, D.N. Matorin, P.S. Venediktov and A.B. Rubin., 1998. Membrane lipid peroxidation, cell viability and Photosystem II activity in the green alga *Chlorella pyrenoidosa* subjected to various stress conditions. *J. Photochem. Photobiol. B-Biol.* 42: 233–239.

Veglio F, Beolchini F., 1997. Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy.* 44:301–16.

Veselina Panayotova, Mona Stancheva. , 2013 : Mineral composition of marine macroalgae from the Bulgarian Black Sea Coast Scripta Scientifica , vol. 45, suppl. 6, 2013, pp. 42-45 Copyright Medical University of Varna.

Vidal M. et Duarte C.M., 2000. Nutrient accumulation at different supply rates in experimental Mediterranean planktonic communities. Mar. Ecol. Prog. Ser. **207**: 1-11.

Villares, R., Puente, X., Carballeira, A., 2002. Seasonal variation and background levels of heavy metals in two green seaweeds. Environmental Pollution 119, 79–90.

Volesky B., 1990. Biosorption of heavy metals. Boston7 CRC Press.

Volesky, B., et Holan, Z. H., 1995. Biosorption of heavy metals. Biotechnol. Prog., 11, 235±250.

Vouk, V., 1979. Vanadium. In: Friberg, L. et al., ed. Handbook on the toxicology of metals. Amsterdam, Elsevier-North Holland Biomedical Press, pp. 659-674.

W

Wahbeh M.I., Mahasneh D. M., and Mahasneh I., 1985. Concentration of Zinc, Manganese, Copper, Cadmium, Magnesium and Iron in Ten Species of Algae and Sea Water from Aqaba, Jordan, Marine Environmental Research 16.

Wahben, M., 1984. Levels of Zn, Mn, Mg, Fe and Cd in three species of seagrasses from Agaba (Jordan). Aquatic Botany 20, 179±183.

Wallenstein, F.M., Couto, R.P., Amaral, A.S., Wilkinson, M., Neto, A.I., Rodrigues, A.S.,2009. Baseline metal concentrations in marine algae from São Miguel (Azores) under different ecological conditions–Urban proximity and shallow water hydrothermal activity. Mar. Pollut. Bull. 58, 424–455.

Wang M.-h., Wang D.-z., Wang G.-z., Huang X.-g. & Hong H.-s., 2007. - Influence of N, P additions on the transfer of nickel from phytoplankton to copepods. *Environmental Pollution*, 148: 679-687.

Wang WX , Dei RCH., 1999. Factors affecting trace element uptake in the black mussel *Septifer virgatus*. *Marine Ecology Progress Series* 186: 161-172.

Wang, W. L.; Chiang, Y. M., 1994. Potential economic seaweeds of Hengchun Peninsula, Taiwan. *Econ. Bot* , 42, 182-189.

Wang, W.-X. et Dei, R.C.H. 2001. Metal uptake in a coastal diatom influenced by major

Wangersky, J., 1986. Biological control of trace metal residence time and speciation: a review and synthesis. *Mar. Chem.* 18: 269–297.

Ward, T.J., 1987. Temporal variations of metals in the seagrass *Posidonia australis* and its potential as a sentinel accumulator near a lead smelter. *Mar. Biol.* 95, 315–321.

Warwick, R., 2005. Taxonomic distinctness as an indicator of stress in the marine macrobenthos. Indicators of stress in the marine benthos, IOC workshop report No. 195, pp 10–11.

Wasi S., Tabrez S., Ahmad M., 2013. Toxicological effects of major environmental pollutants: an overview., *Environ Monit Assess* . 185, 2585.

Waters, M.D., 1977. *Toxicology of vanadium*. In: Goyer, R.A. et Mehlman, M.A., ed. *Advances in modern toxicology*. Vol. 2. *Toxicology of trace elements*. New York, Wiley, pp. 147-189.

Weast RC, ed., 1986. *Handbook of chemistry and physics*, 67th ed. Cleveland, OH, CRC Press.

Webster, E.A. and Gadd, G.M., 1996. *Biometals*, 9, 241-244.

Wedepohl, K.H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochim.Cosmochim. Acta* 59, 1217–1232.

Weyrauch P., Matzinger A., Pawlowsky-Reusing E., Plume S., von Seggern D., Heinzmann B., Schroeder K., et Rouault P., 2010. Contribution of combined sewer overflows to trace contaminant loads in urban streams. *Water research*, 44(15), 4451-62.

WHO (World Health Organisation)., 1990. Environmental Health Criteria 107: Barium. International Programme on Chemical Safety, Geneva: 121. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc107.htm>

WHO (World Health Organization), 1983. Compendium of environmental guidelines and standards for industrial discharges. 49-79, 95-112.

WHO Guidelines for Drinking-water Quality (WHO/SDE/WSH/03.04/ 11/Rev/1). World Health Organization, Geneva, Switzerland.

WHO., 2001. Barium and Barium Compounds. CICAD 33. World Health Organization, Geneva, Switzerland.

WHO., 2011a. Molybdenum in Drinking Water: Background Document for Development of

Widory, D.,2004. Nitrate in groundwater : an isotopic multi-tracer approach. *Journal of Contaminant Hydrology*. 2004, Vol. 72, p.165-188.

Williams, R. J. P. et Fraústo da Silva. J. J. R., 2002. The involvement of molybdenum in life. *Biochemical and Biophysical Research Communications* 292, 293-299.

Wilson. J.D., 1992. principes de Médecine interne. Tome 1 et Tome2. 5^{ème} édition. Flammarion Médecine-Sciences.Paris.

Wood JM, Wang H-K., 1985. Microbial resistance to heavy metals. In: Irgolic KJ, editor. Environmental inorganic chemistry (proceedings). Deerfield Beach,Florida7 VCH Publishers; p. 487–512.

Wood, A.; Toerien, D. F.; Robinson, R. K., 1991. The algae - recent developments in cultivation and utilisation In: *Developmnets in FoodProteins-7*. Hudson, B. J. F. Ed. Elsevier Applied Science Ltd. Londo , pp 79-123.

Woolston M.E., Breck W.G., Van Loon G.W., 1982. A sampling study of the brown seaweeds *Ascophillum nodosum* as a marine monitor of trace metals. *Water Research*, 16, 687–691.

Wright, P. et Mason, C.F., 1999. Spatial and Seasonal Variation in Heavy Metals in the Sediments and Biota of Two Adjacent Estuaries, the Orwell and the Stour, in Eastern England. *Science of the Total Environment*, 226, 139-156.

Y

Y.B. Ho., 1990. *Ulva lactuca* as bioindicator of metal contamination in intertidal waters in Hong Kong, *Hydrobiologia* 203, 73–81.

Yang, X., Wu, X., Hao, H., et He, Z., 2008. Mechanisms and assessment of water eutrophication, *Journal of Zhejiang University Science B*, volume 9 (3), pp. 197–209.

Yoshida H, Muramatsu Y et Peinjenburg W J G M., 2005 Multi-element analyses of earthworms for radioecology and ecotoxicology. *Radioprotection* 40, S491-S495.

Young, E.G., Langille, W.M., 1958. The occurrence of inorganic elements in marine seaweed of the Atlantic provinces of Canada, *Can. J. Bot.* 36 . 301–310.

Yu, R.Q. and W.X. Wang., 2004 b. *Aquat. Microb. Ecol.* **35**, 163-173.

Yu, R.Q., Wang, W.X., 2004. Biokinetics of cadmium, selenium and zinc in the freshwater alga *Scenedesmus obliquus* under different phosphorus and nitrogen conditions and metal transfer to *Daphnia magna*. *Environmental Pollution* 129(3), 443-456.

Yu, R.Q., Wang, W.X., 2004a. Biokinetics of cadmium, selenium and zinc in the freshwater alga *Scenedesmus obliquus* under different phosphorus and nitrogen conditions and metal transfer to *Daphnia magna*. *Environmental Pollution* 129, 443-456.

Z

Zachara, J. M. ; Ainsworth, C.C ; Cowan, C.E. ; Resch, C.T., 1989. Adsorption of chromate by subsurface soil horizons. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53, 418-428.

Zachara, J.M. ; Cowan, C.E. ; Schmidt, R.L. ; Ainsworth, C.C., 1988. Chromate adsorption on kaolinite. *Clays Clay Miner.*, 36, 317-326.

Zachara, J.M. ; Girvin, D.C. ; Schmidt, R.L. ; Resch, C.T., 1987. Chromate adsorption on amorphous iron oxyhydroxide in presence of major ground water ions. *Environ. Sci. Technol.* 21, 589-594.

Zbikowski, R., Szefer, P. et Latala, A., 2006. Distribution and relationships between selected chemical elements in green alga *Enteromorpha sp.* From the southern Baltic. *Environmental Pollution*, 143 (3): 435-44 8.

Zemke-White LW, OhnoM., 1999. World seaweed utilisation: an end-of-century summary. *J Appl Phycol* 11:369–376

Zhang, J., Li, X., 1987. Chromium pollution of soil and water in Jinzhou. *Journal of Chinese Preventive Medicine* 21, 262-264.

Zhang, L., Zhu, X., Fraedrick, K., Sielmann, F., Zhi, X., 2014. Interdecadal variability of winter precipitation in Southeast China, *Climate Dynamics Observational, Theoretical and Computation Research on the Climate system*, ISSN:0930-7575.

Zinoun, M.; Cosson, J., 1996. Seasonal variation in growth and carrageenan content of *Calliblepharis jubata* (Rhodophyceae, Gigartinales) from the Normandy coast, France. *J Appl Phy* , 8, 29-34.

Zumdahl, S.S., 1992. *Chemical Principles* D.C. Health and Com-pany, Canada.

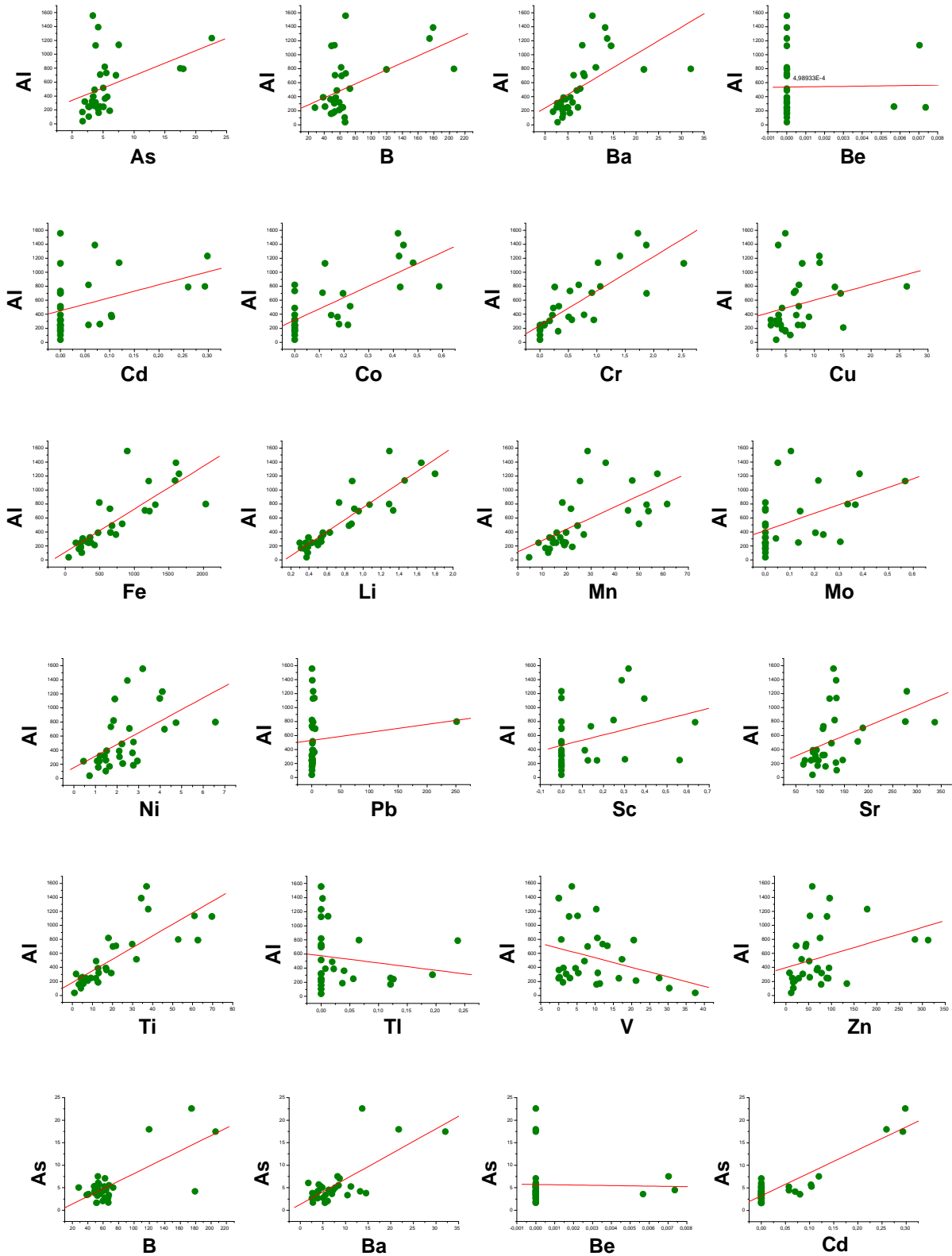
Annexes

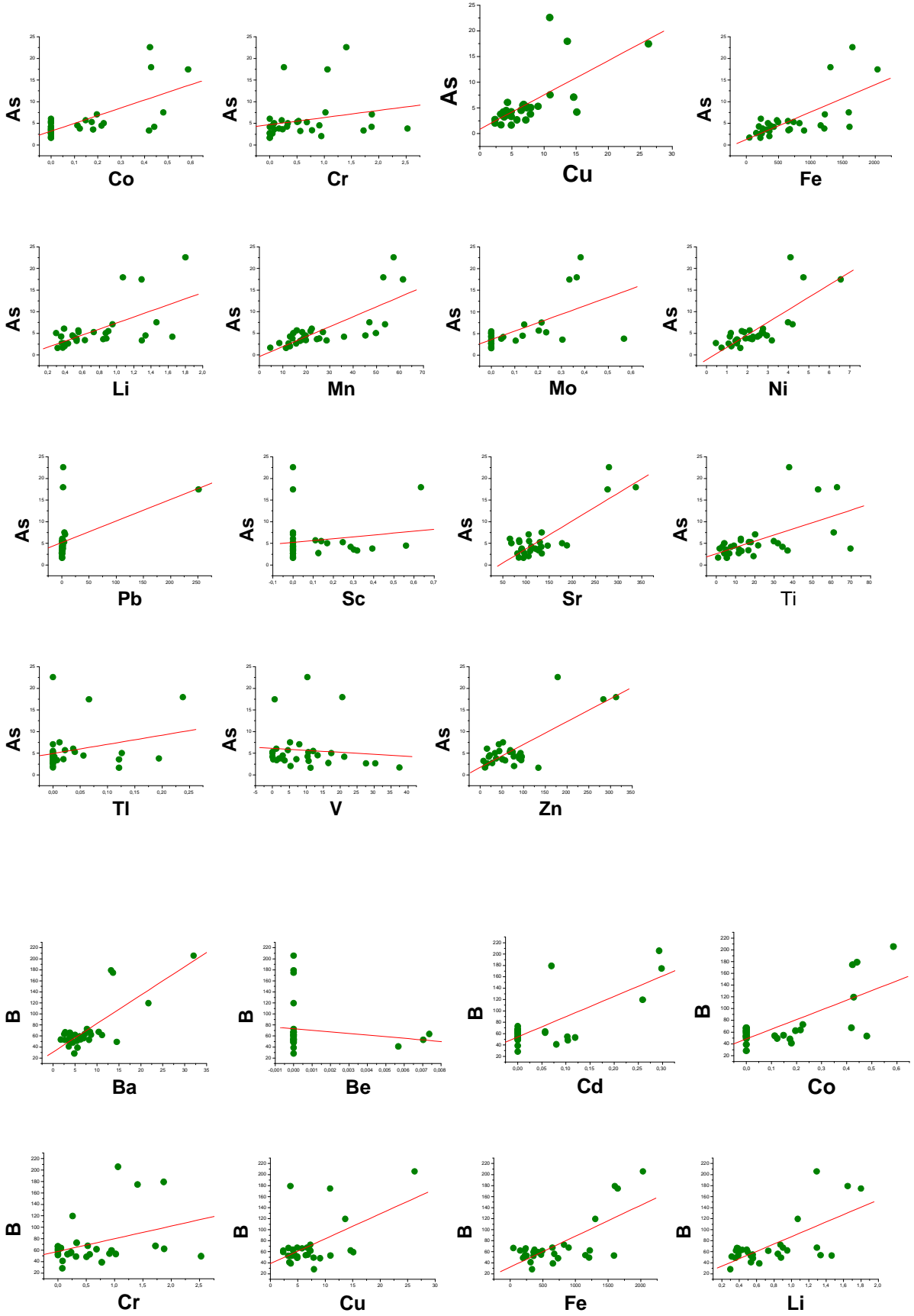
Annexe tab. 1 : Les unités industrielles polluantes au niveau de la wilaya de Ain Temouchent (DEAT, 2007)

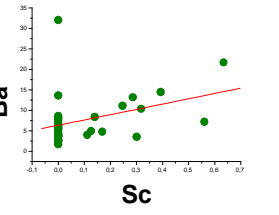
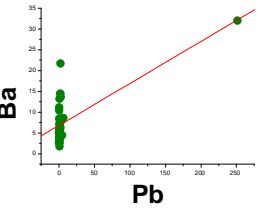
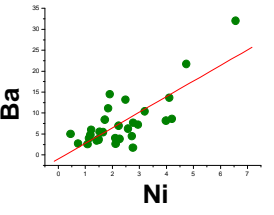
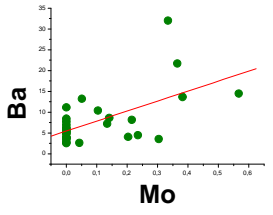
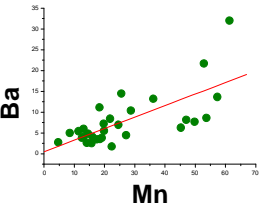
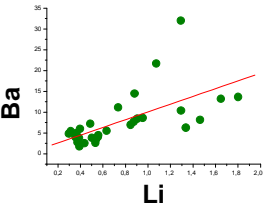
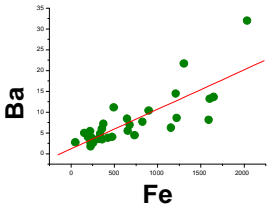
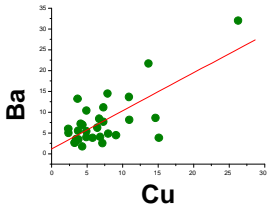
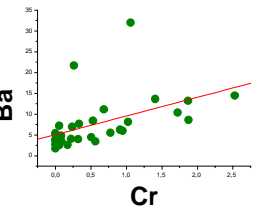
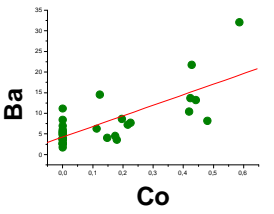
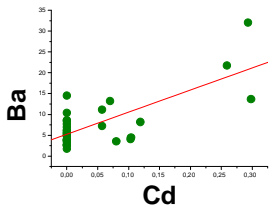
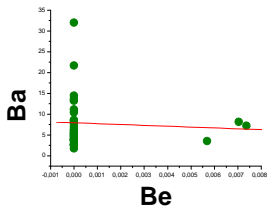
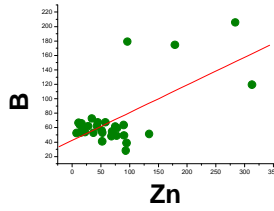
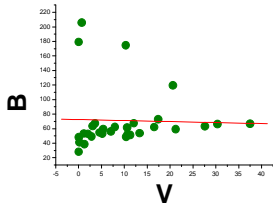
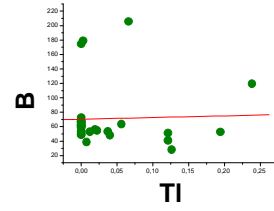
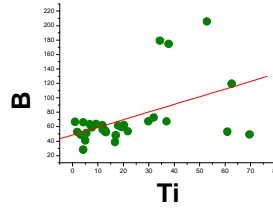
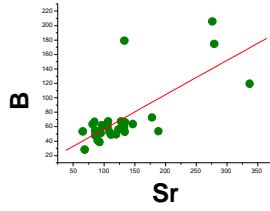
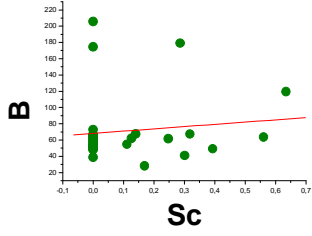
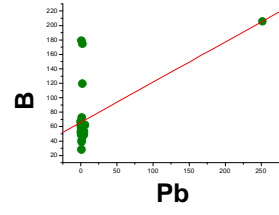
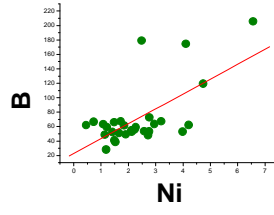
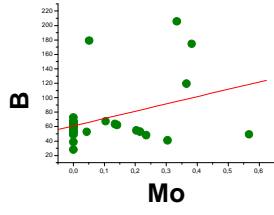
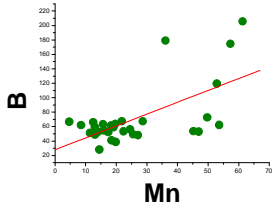
Nomination de la zone	Rejets solides			Rejets liquides			Rejets atmosphériques	
	Type de déchets	Quantité rejetée	Type de traitement	Volume d'eau usée rejeté	Type de traitement	Rejet final	Nature des émissions	Type de traitement
Zone industrielle (tannerie de tafna SPA)	-chute de cuir et dérayures chromates, -produits chimiques et matières premières périmés -des boues	1200t/an	Néant	200M ³ /J	-épuration d'eau de production	-STEP fonctionnelle	Néant	Néant
Zone industrielle de Beni SAF (S.C.I.B.S)	-pièce usagées -ferrailles ou réforme, bandes transporteuses et pneus usagés -briques réfractives -béton, boulets, plaque de blindage, -produits chimiques périmés, -sacs de ciments usagés	9000T Déchets stockés au niveau de l'unité	Néant	300m ³ /j	Néant	Réseau d'assainissement	CO ₂ + poussière+ calcaire+ ciment	-electofiltre (filtres electostatiques) -filtres à gravier

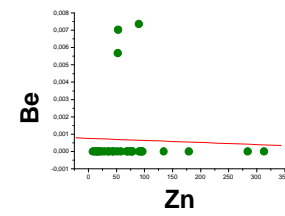
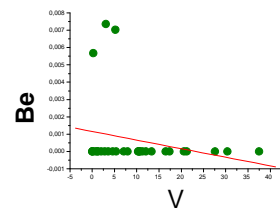
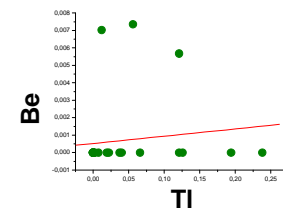
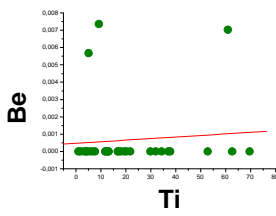
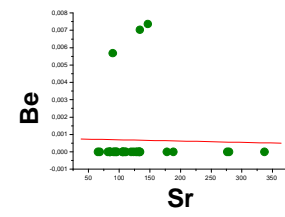
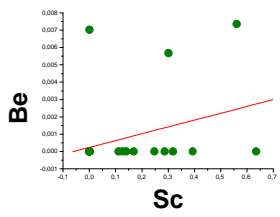
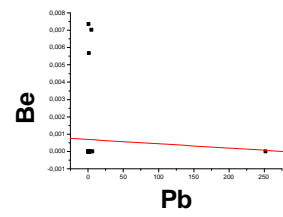
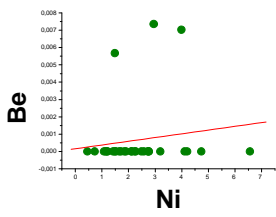
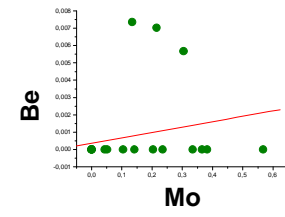
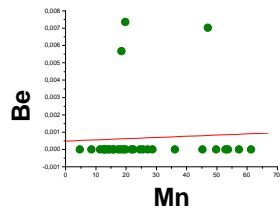
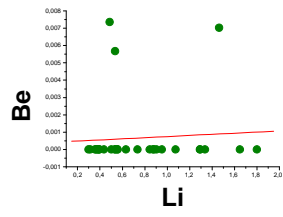
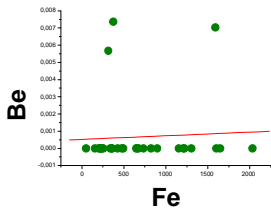
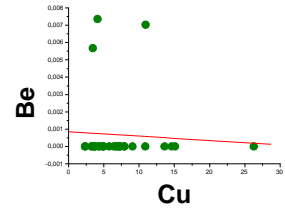
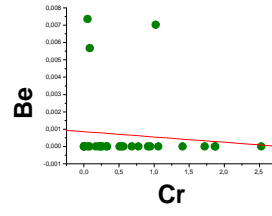
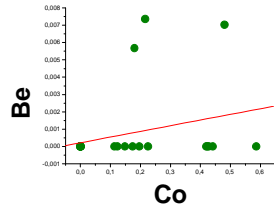
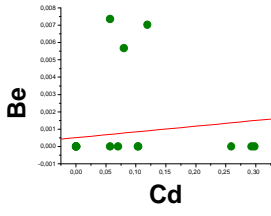
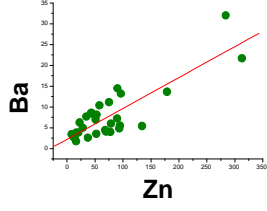
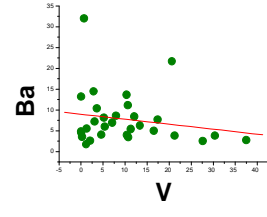
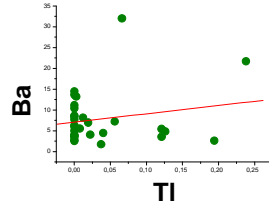
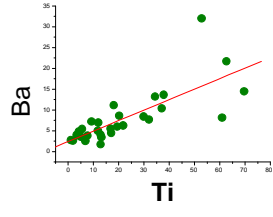
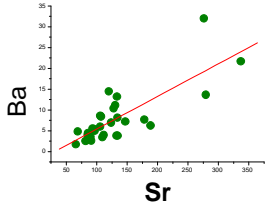
Zone industrielle de Ain Temouchent (le complexe de detergent « HENKEL »)	-produits chimiques périmés	Néant	Néant	230 m ³ /j	-épuration des effluents liquides industriels	Après traitement, les rejets liquides sont acheminés vers le réseau d'assainissement de la zone industrielle puis vers le milieu récepteur oued chabat, oued El Maleh et Terga plage	CO2 SO2 SO3 + vapeur d'eau	
---	-----------------------------	-------	-------	-----------------------	---	--	-------------------------------------	--

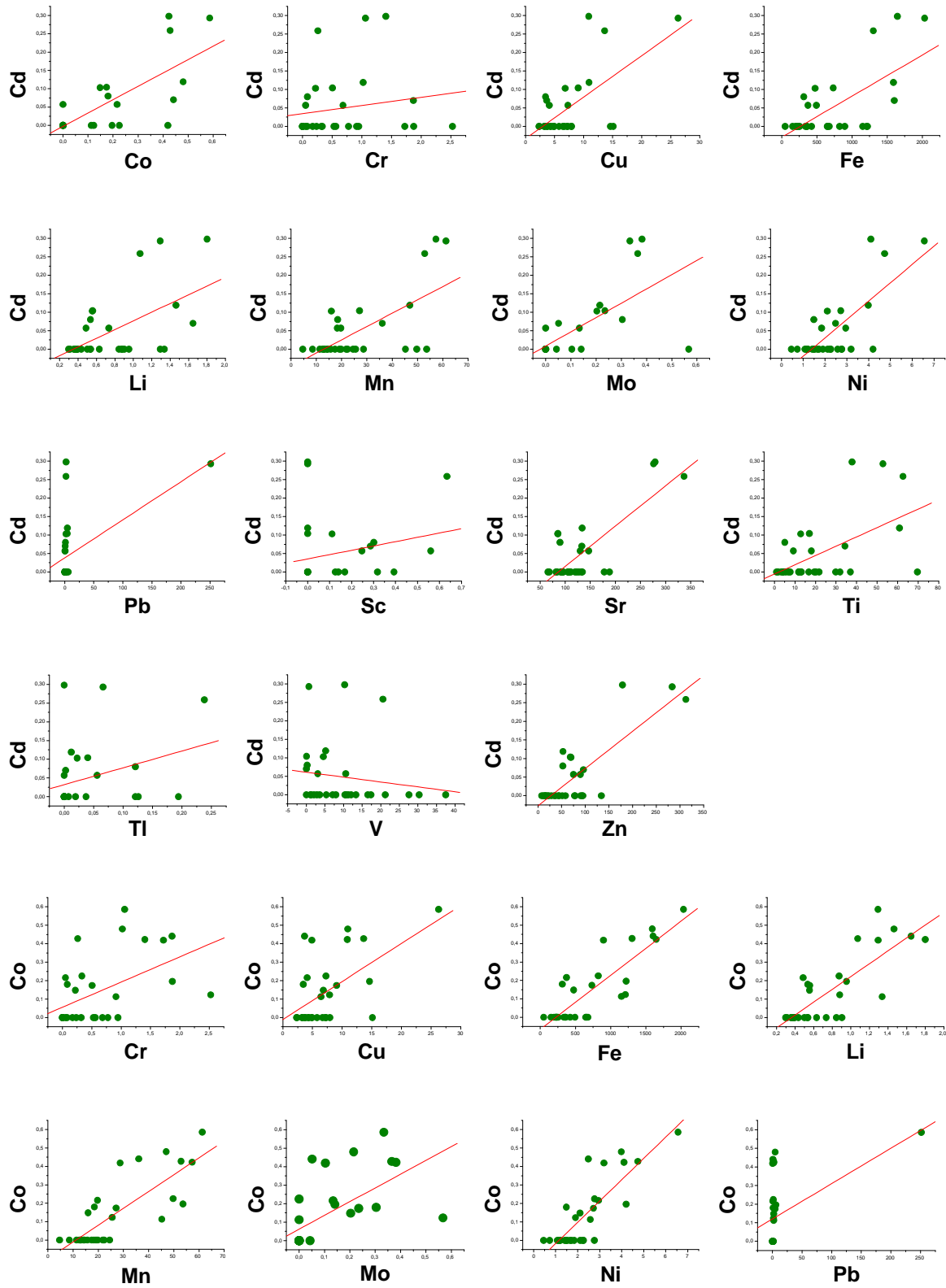
Annexe Fig 1 : Représentation graphique de la matrice de corrélation entre les métaux analysés chez l'algue verte *ulva rigida*

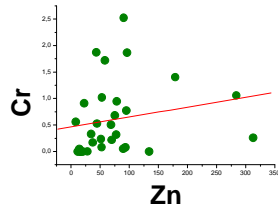
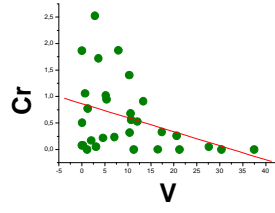
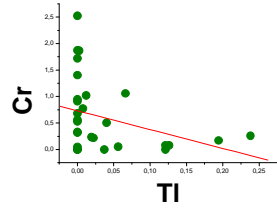
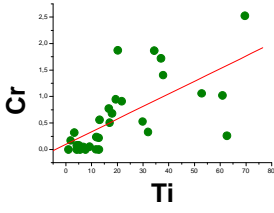
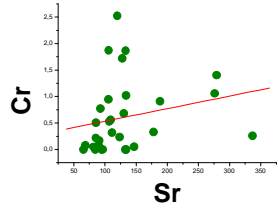
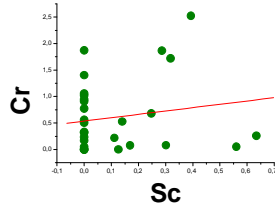
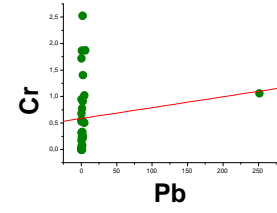
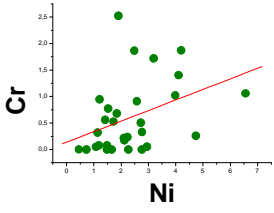
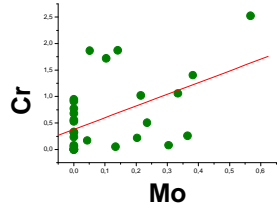
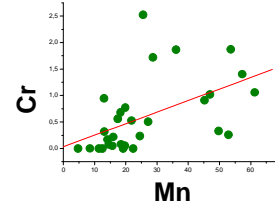
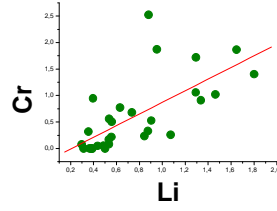
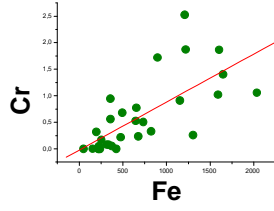
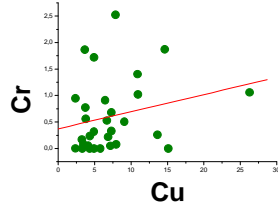
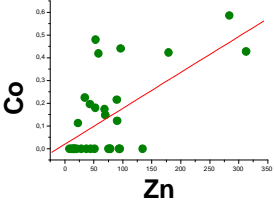
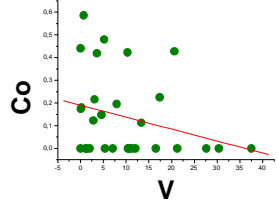
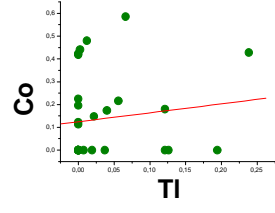
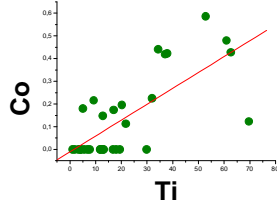
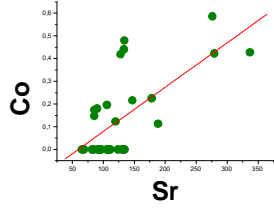
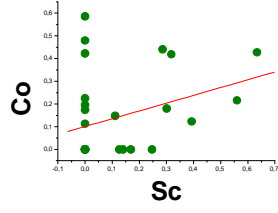


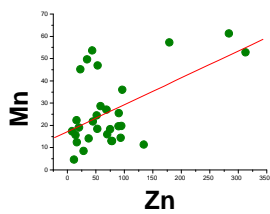
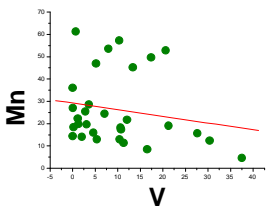
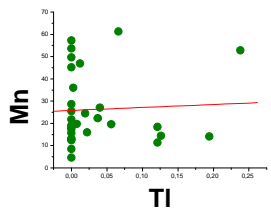
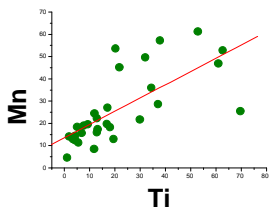
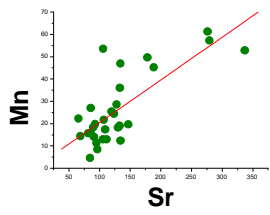
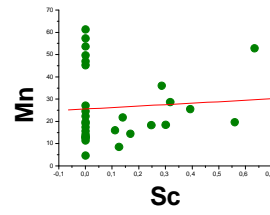
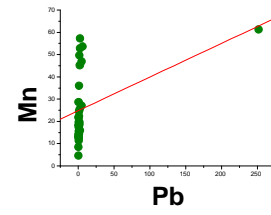
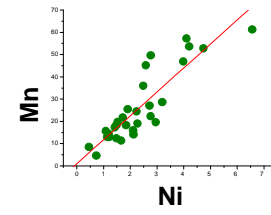
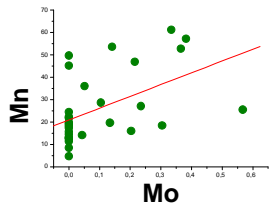
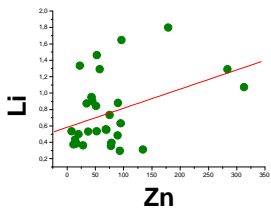
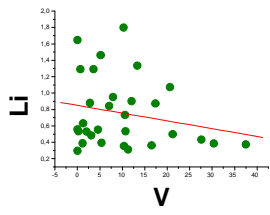
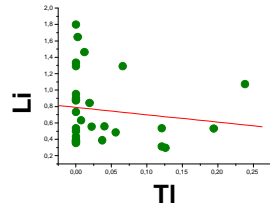
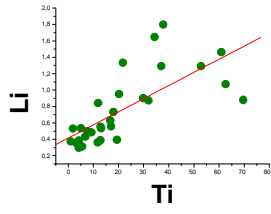
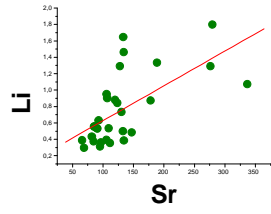
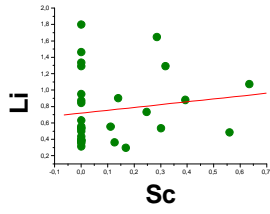
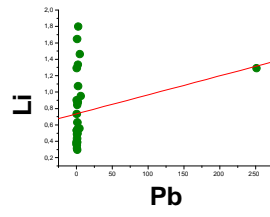
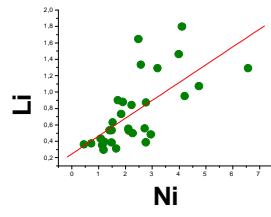
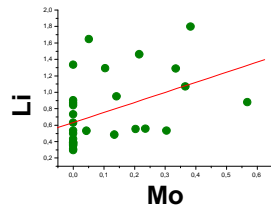
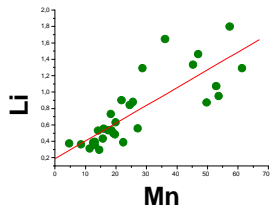


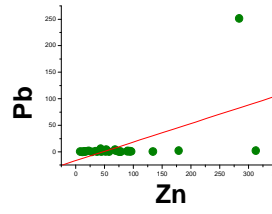
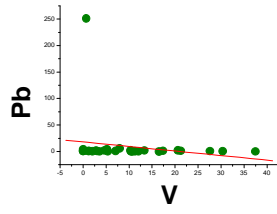
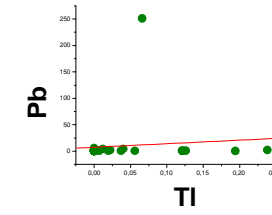
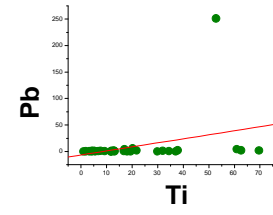
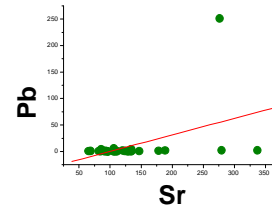
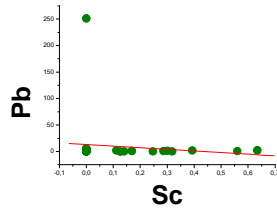
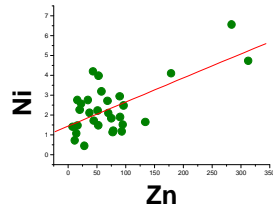
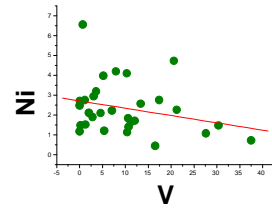
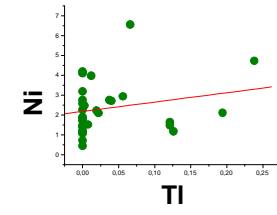
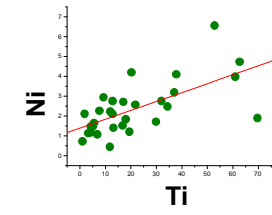
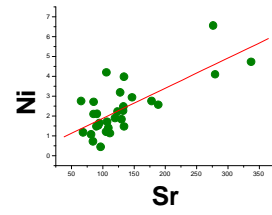
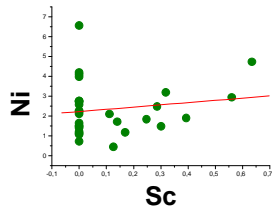
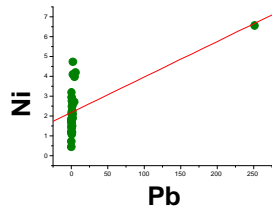
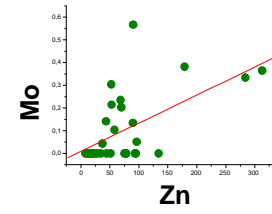
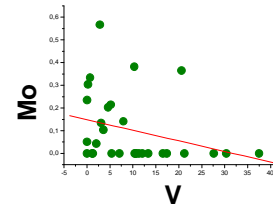
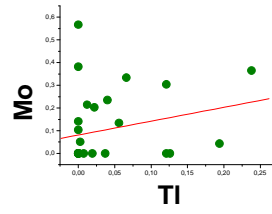
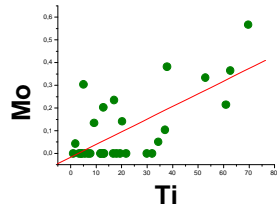
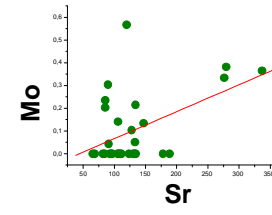
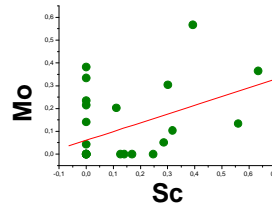
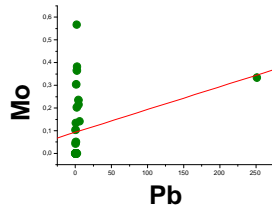
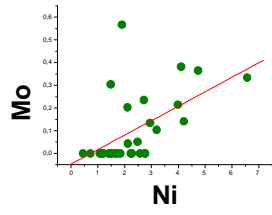


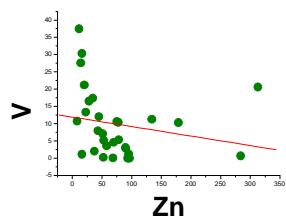
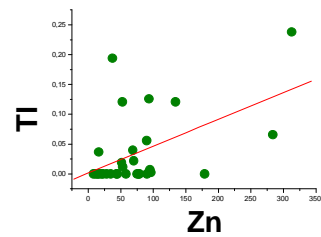
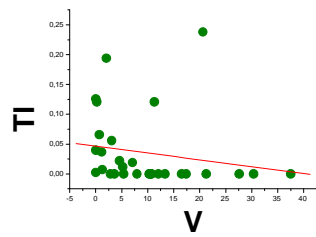
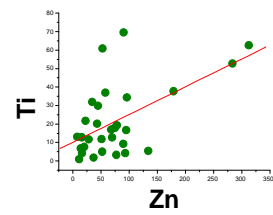
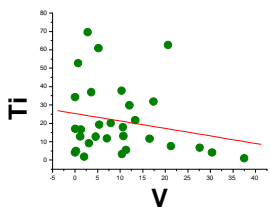
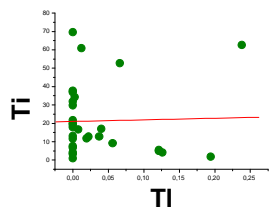
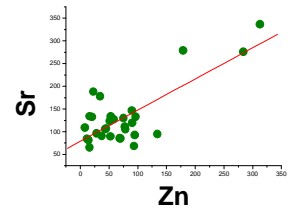
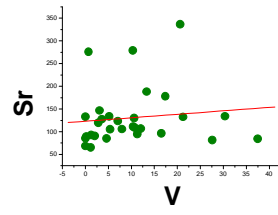
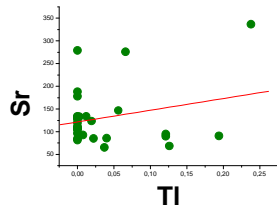
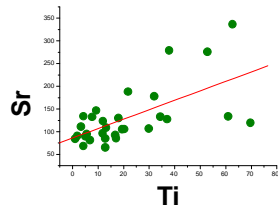
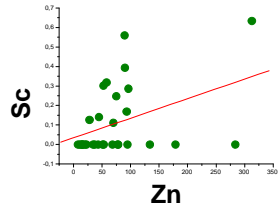
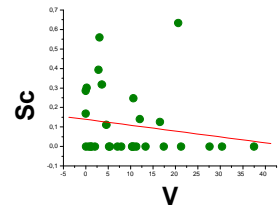
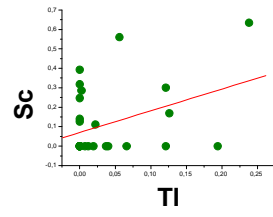
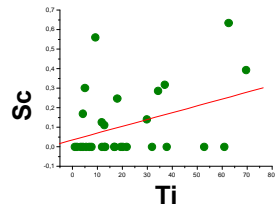
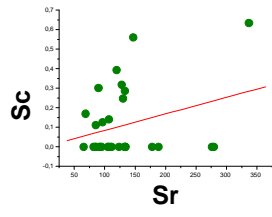




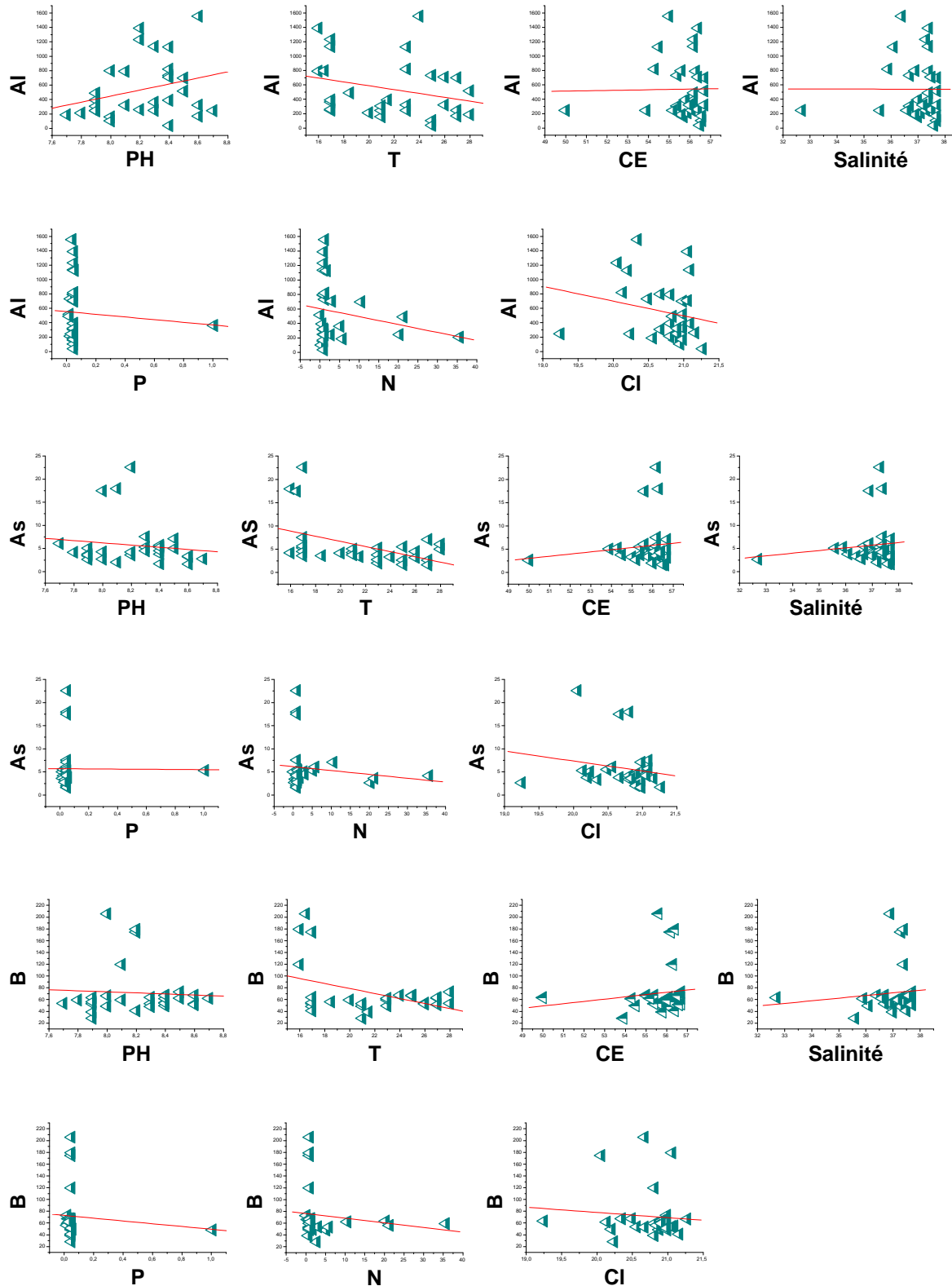


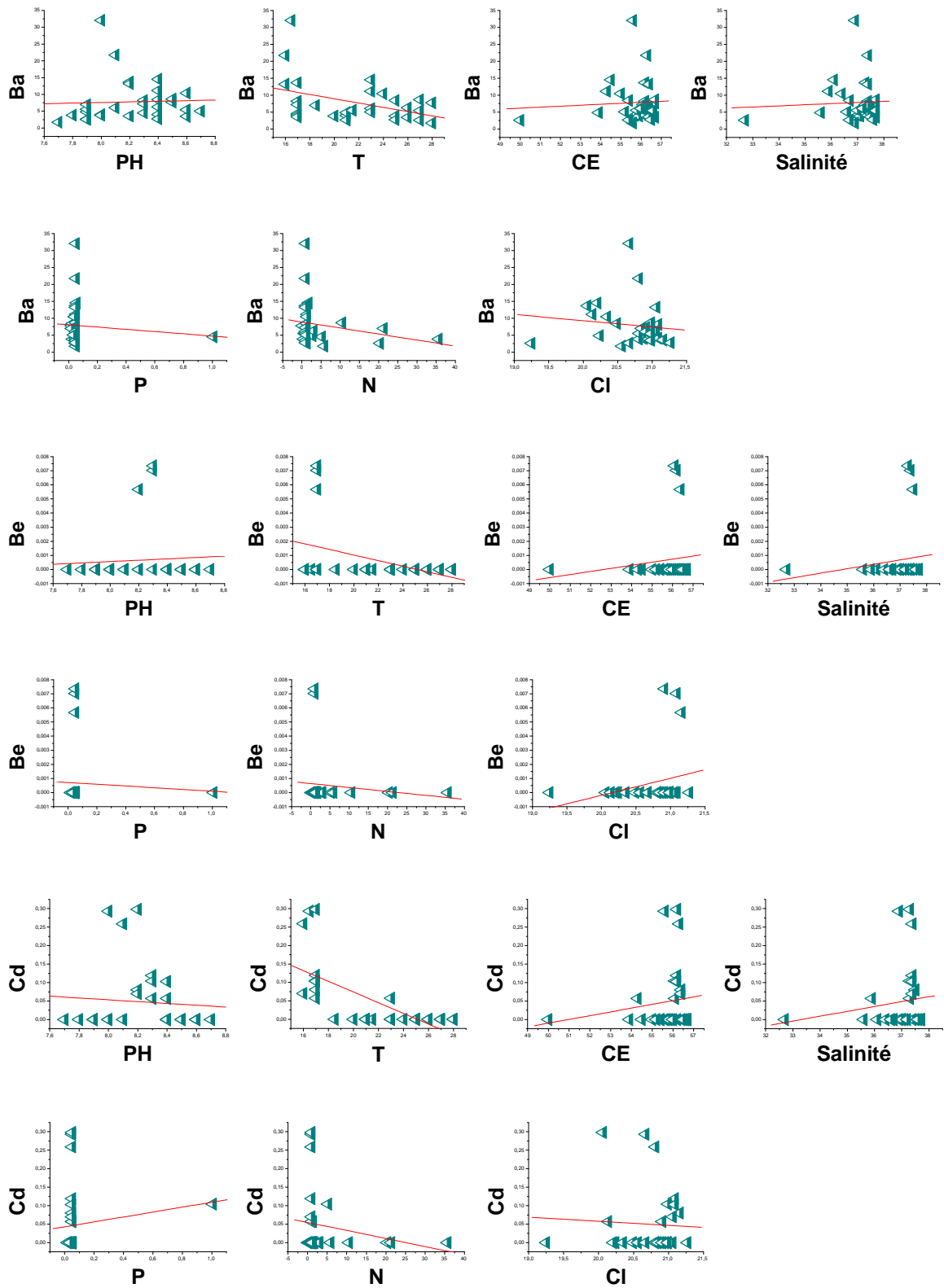


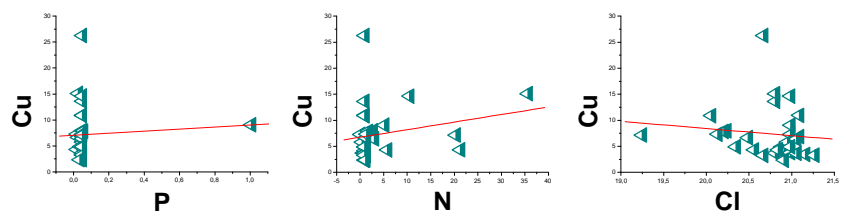
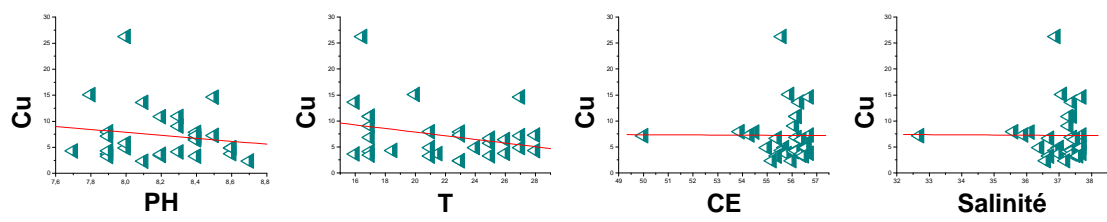
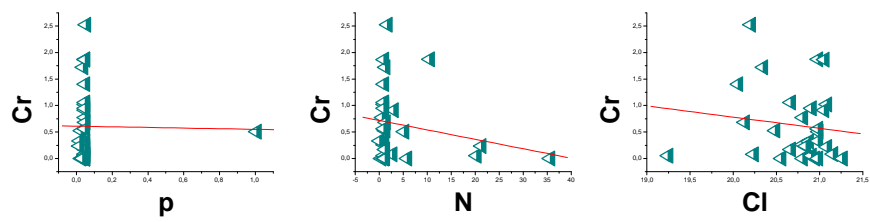
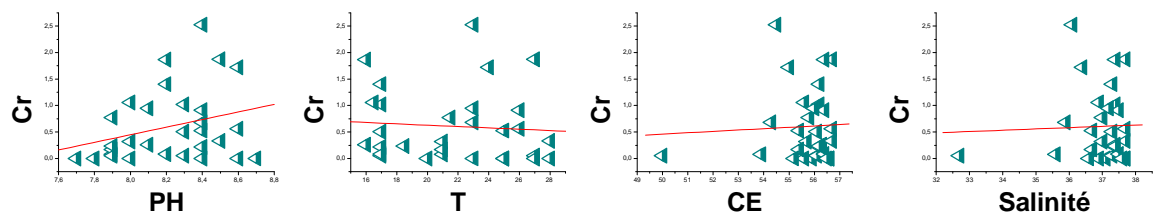
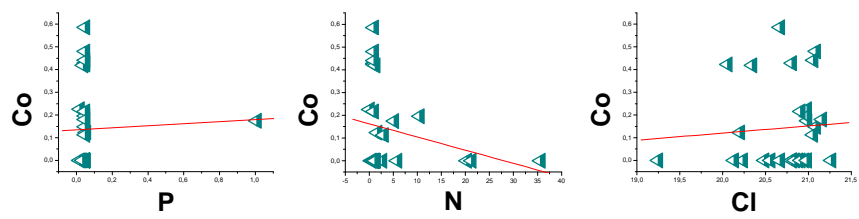
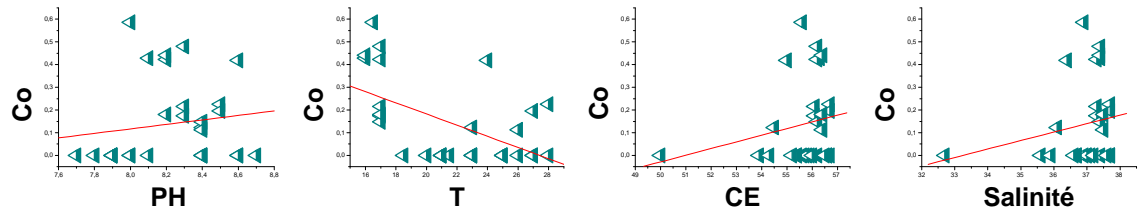


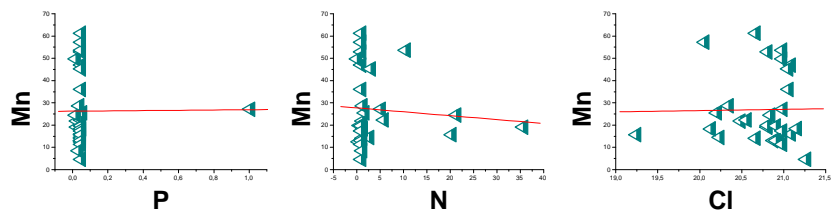
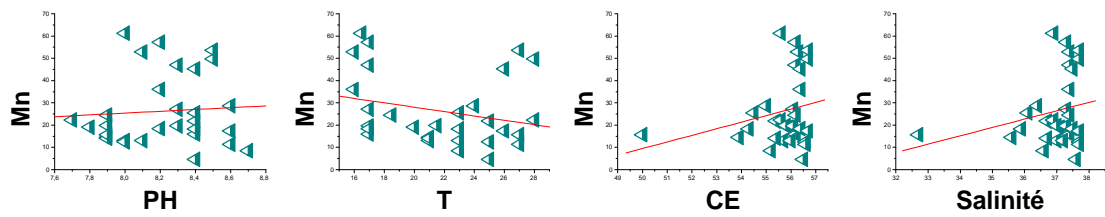
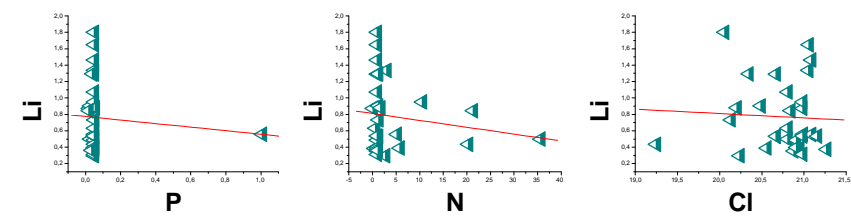
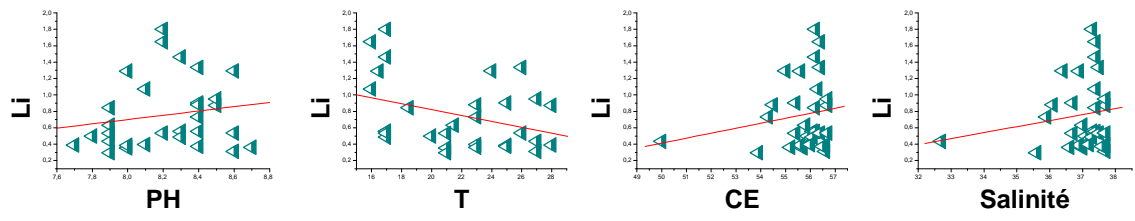
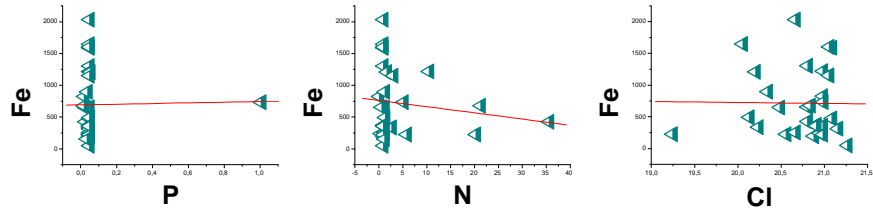
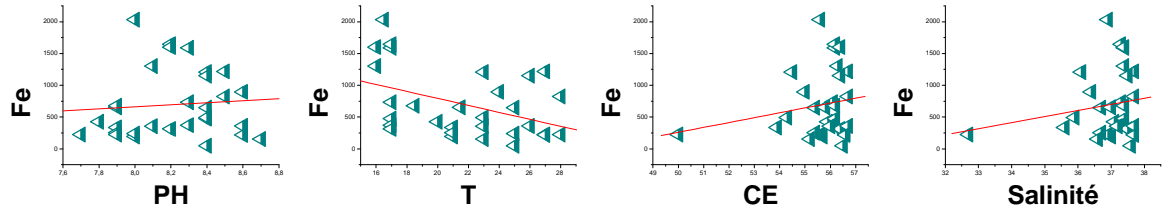


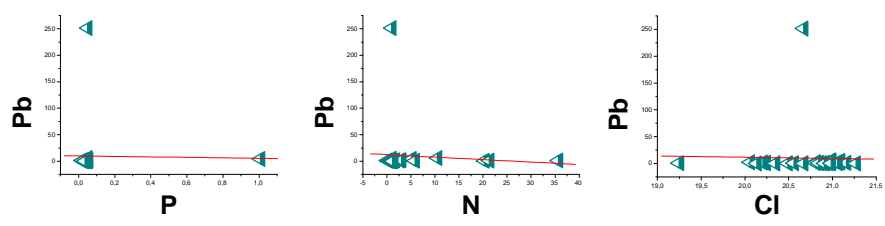
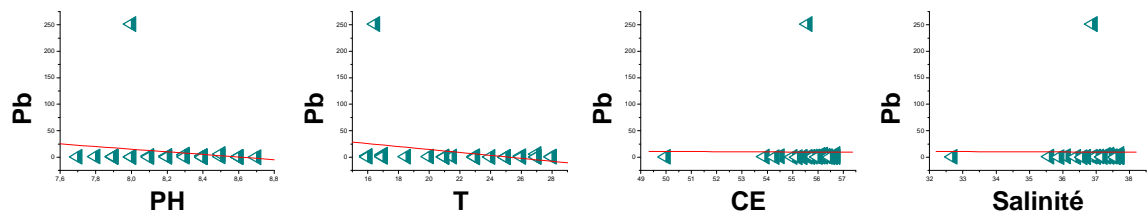
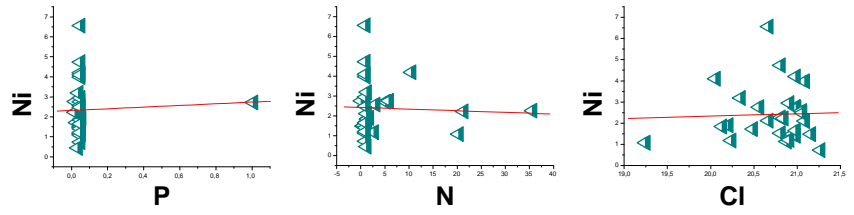
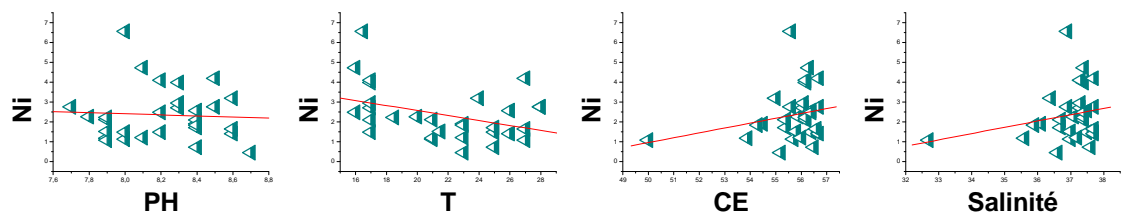
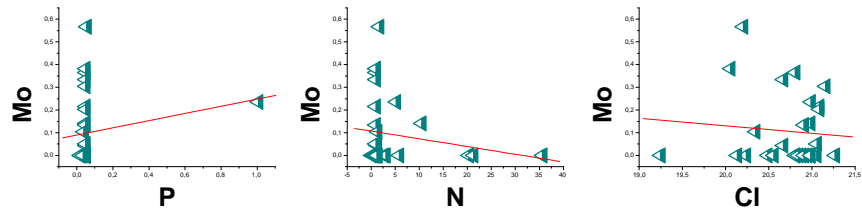
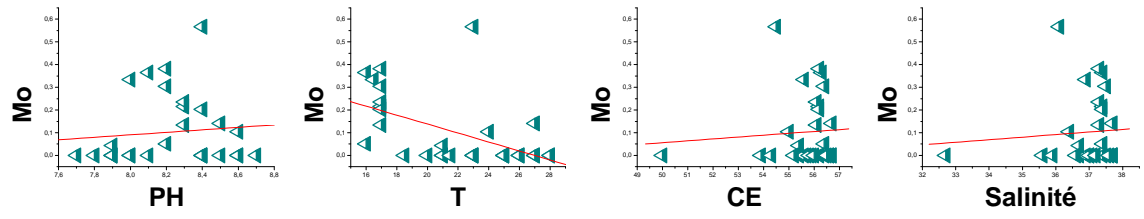
Annexe fig 2 : Représentation graphique de la matrice de corrélation entre les métaux et les paramètres hydrologiques de l'eau de mer chez l'algue verte *ulva rigida*.

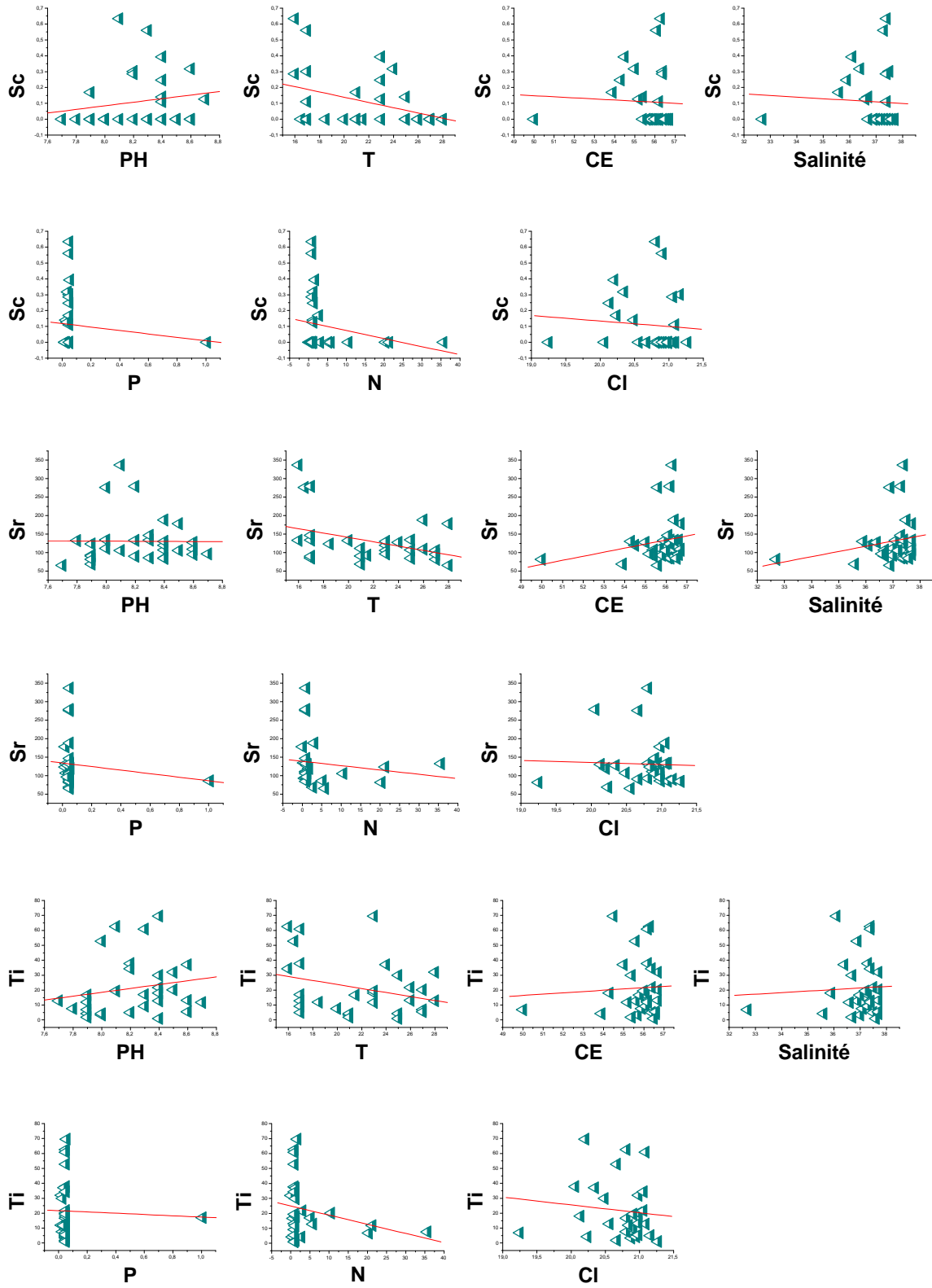


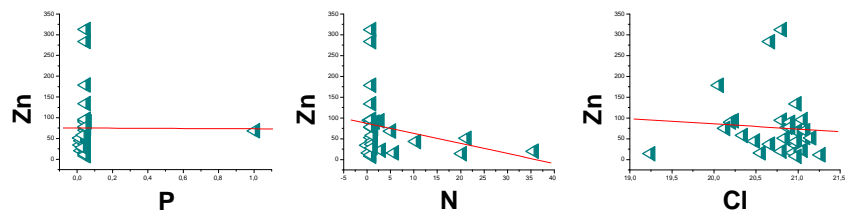
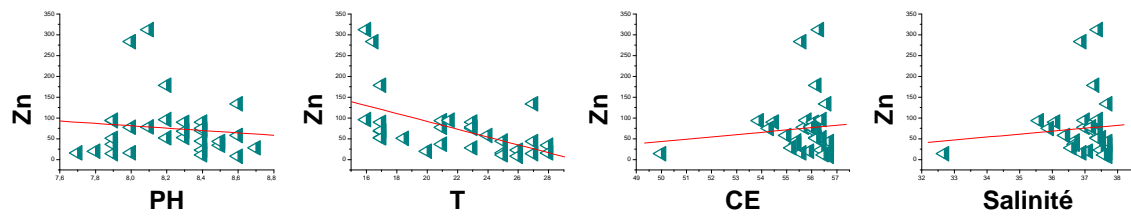
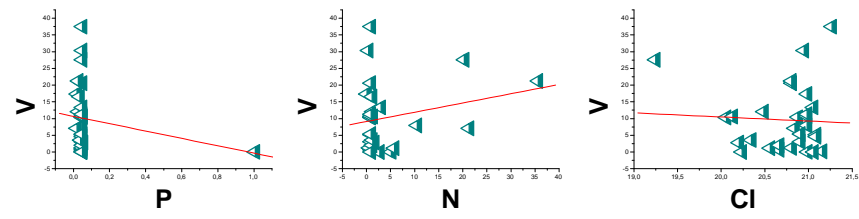
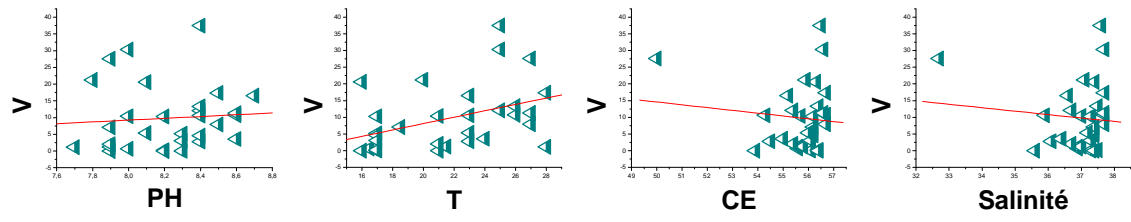
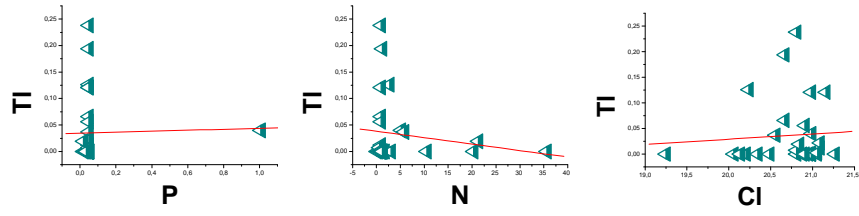
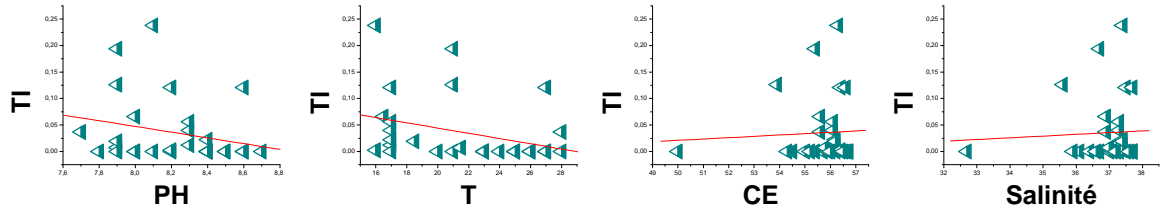




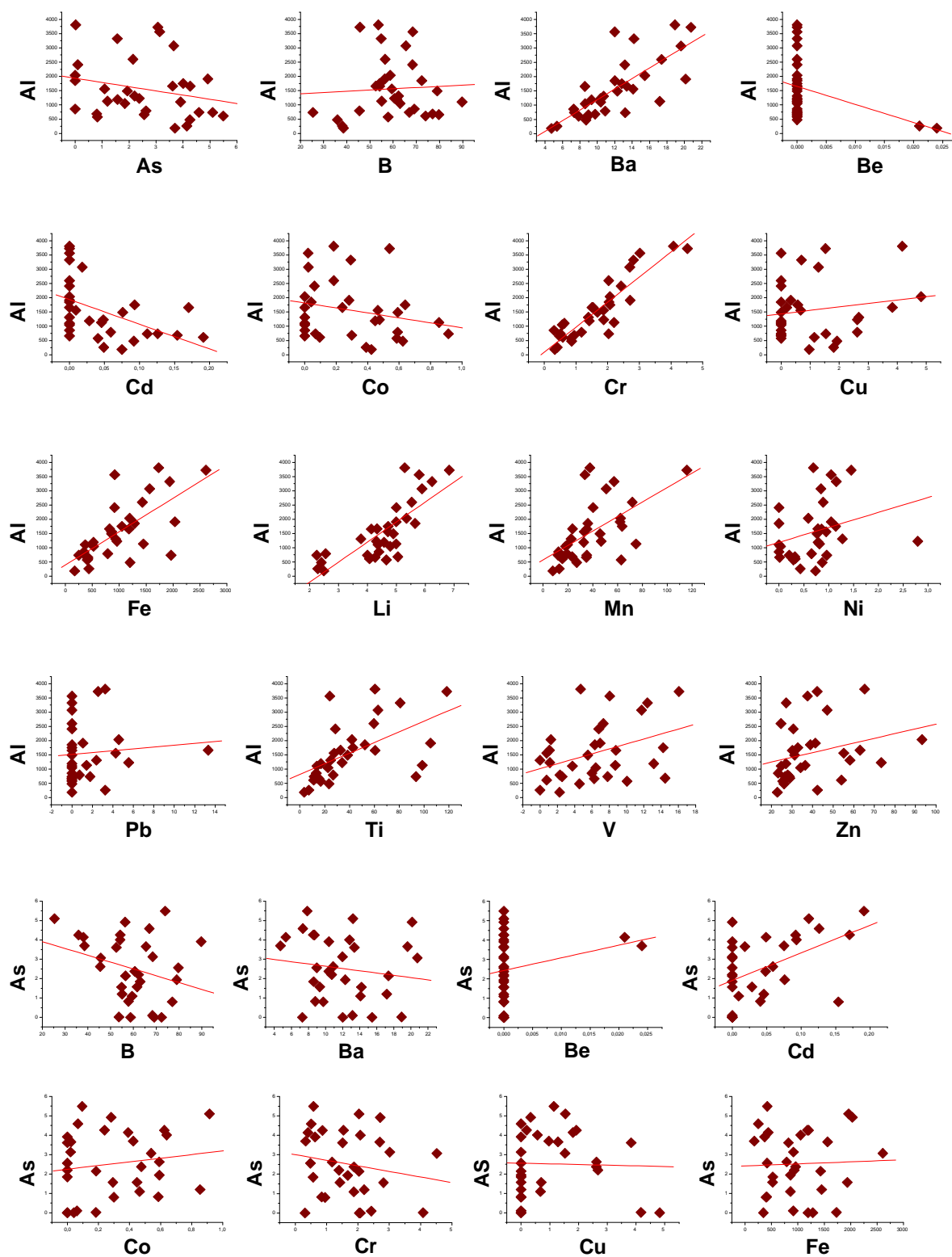


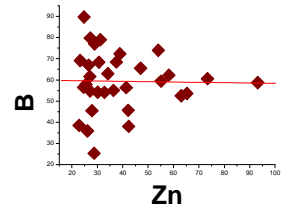
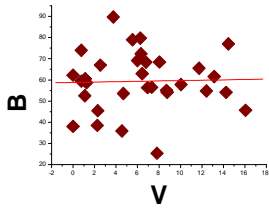
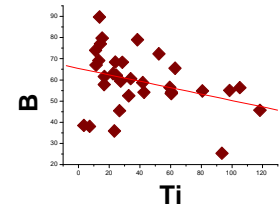
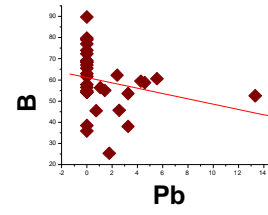
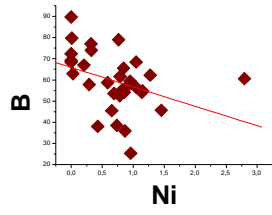
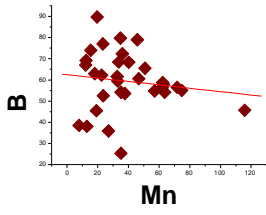
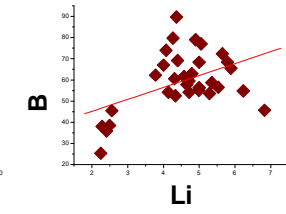
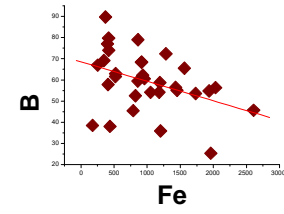
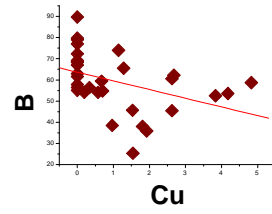
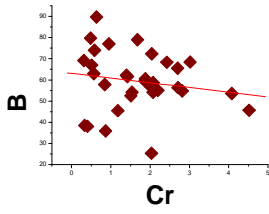
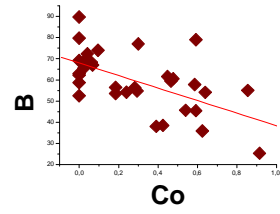
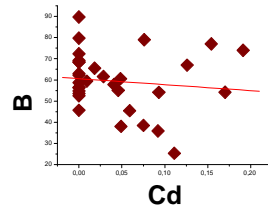
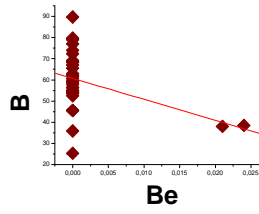
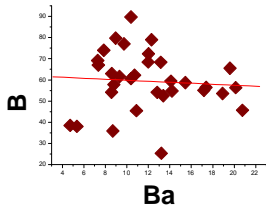
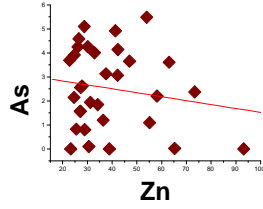
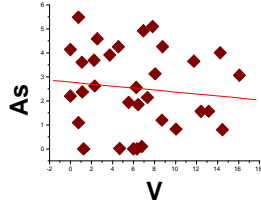
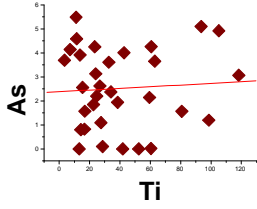
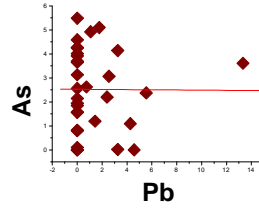
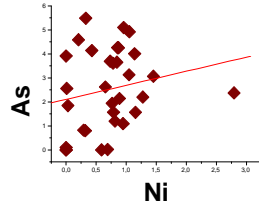
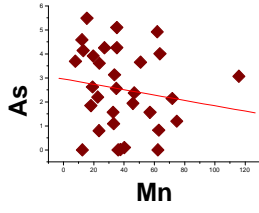
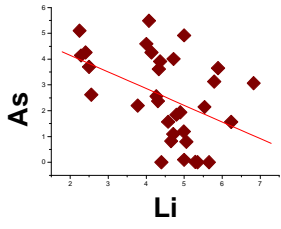


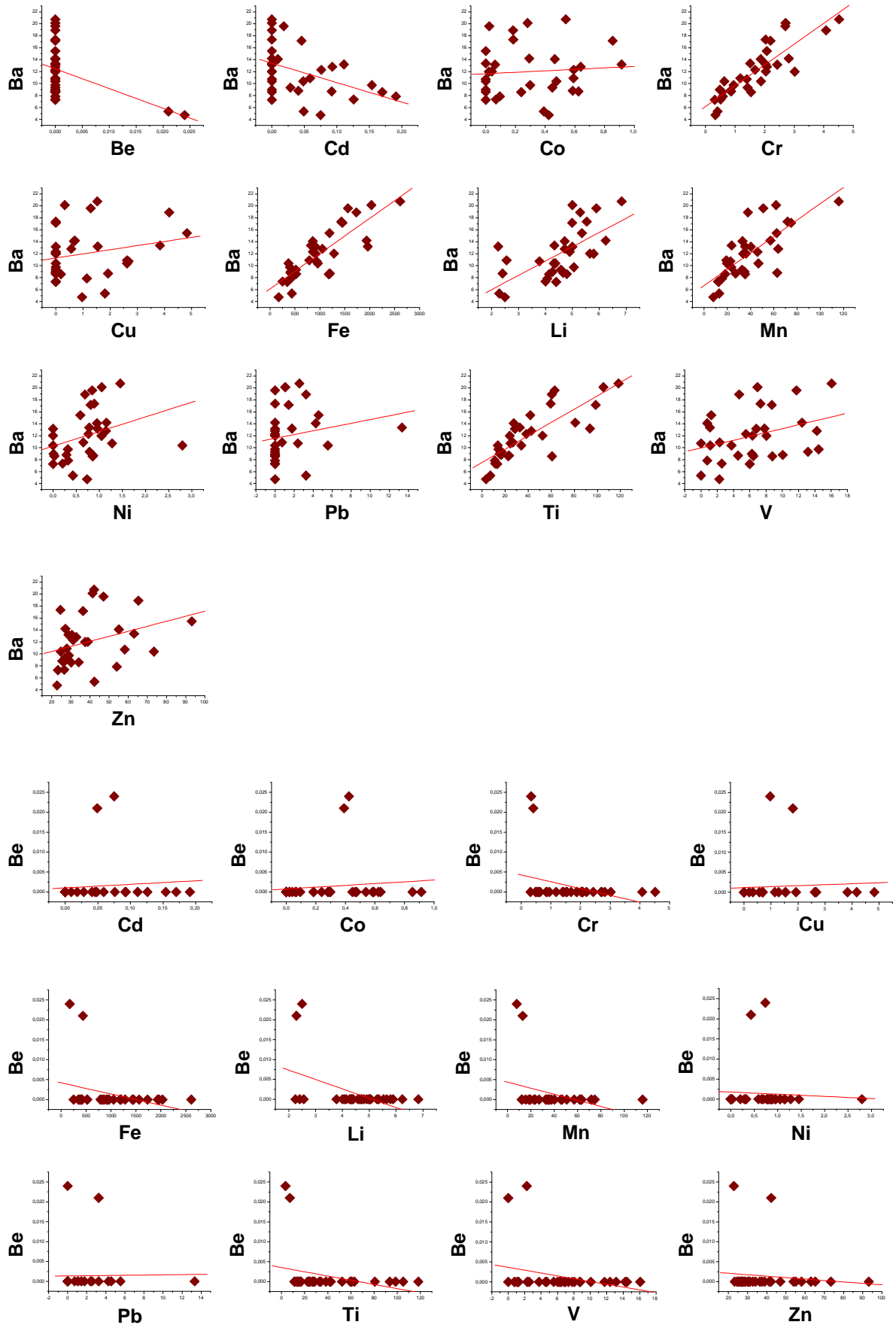


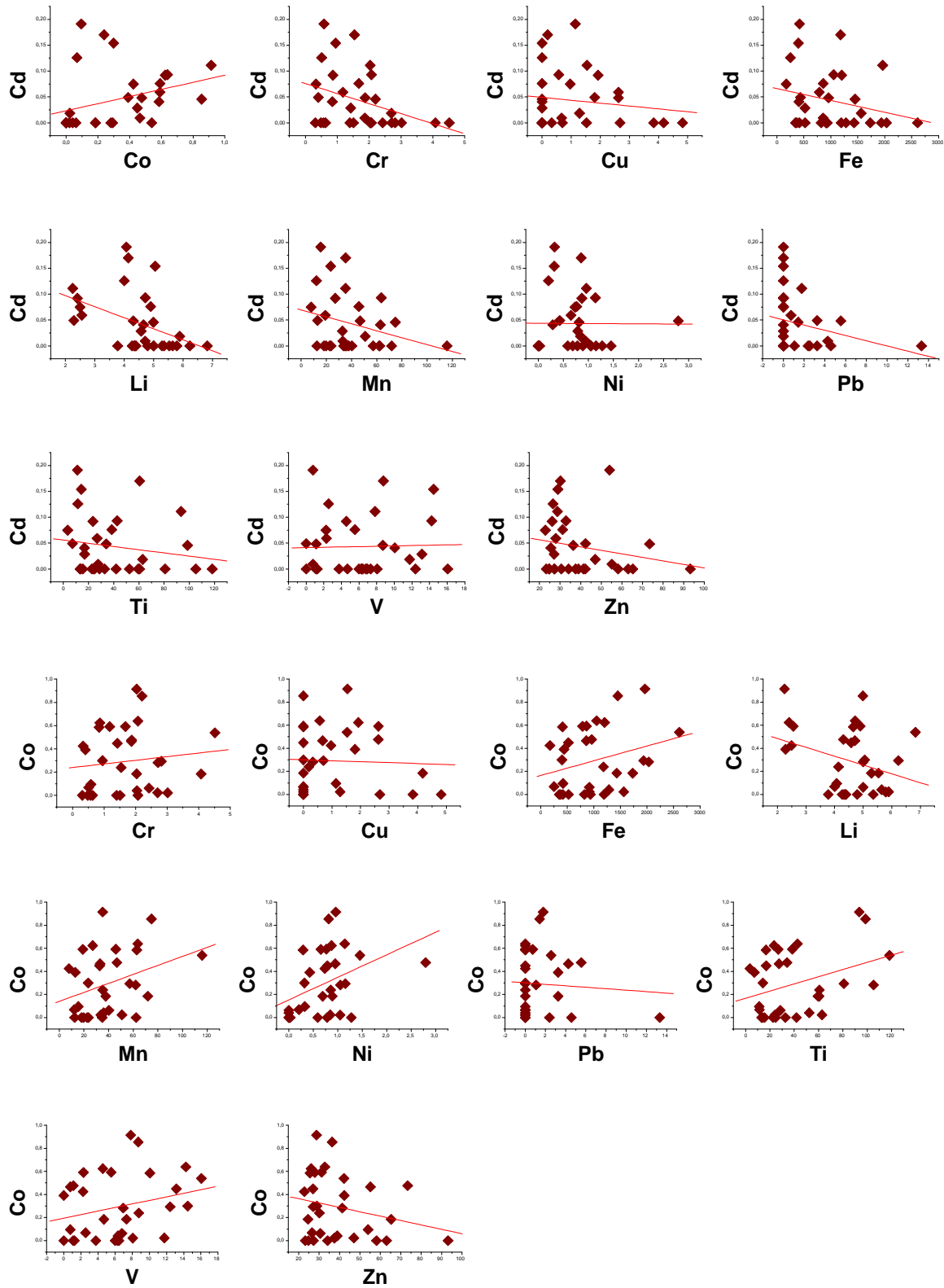


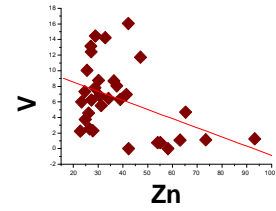
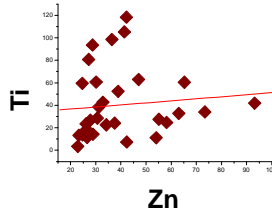
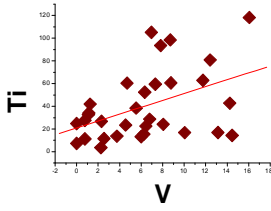
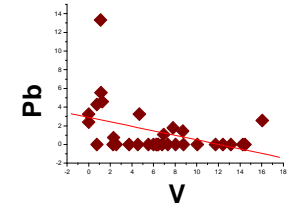
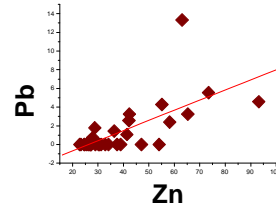
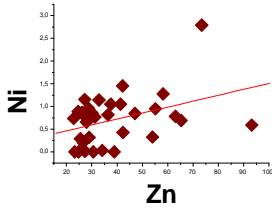
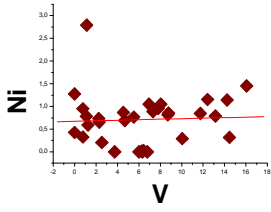
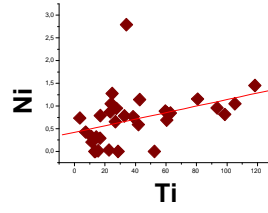
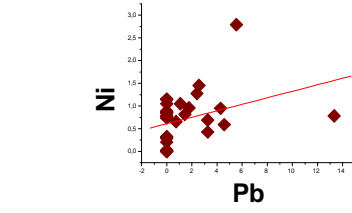
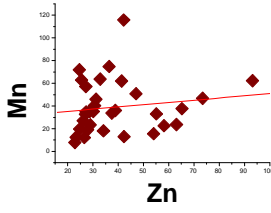
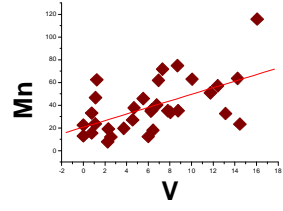
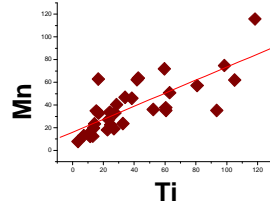
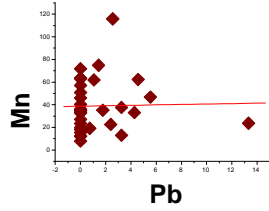
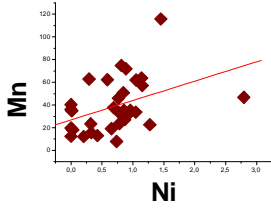
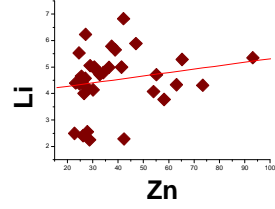
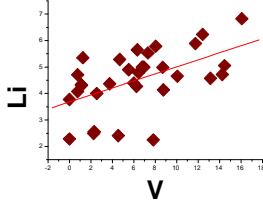
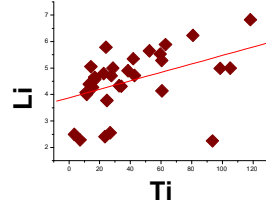
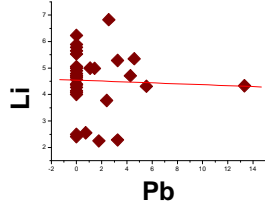
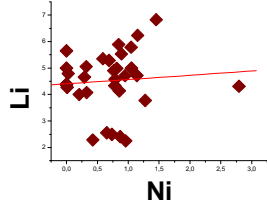
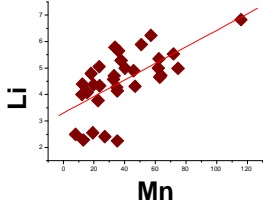
Annexe fig 3 : Représentation graphique de la matrice de corrélation entre les métaux chez l'algue rouge *corallina elongata*.



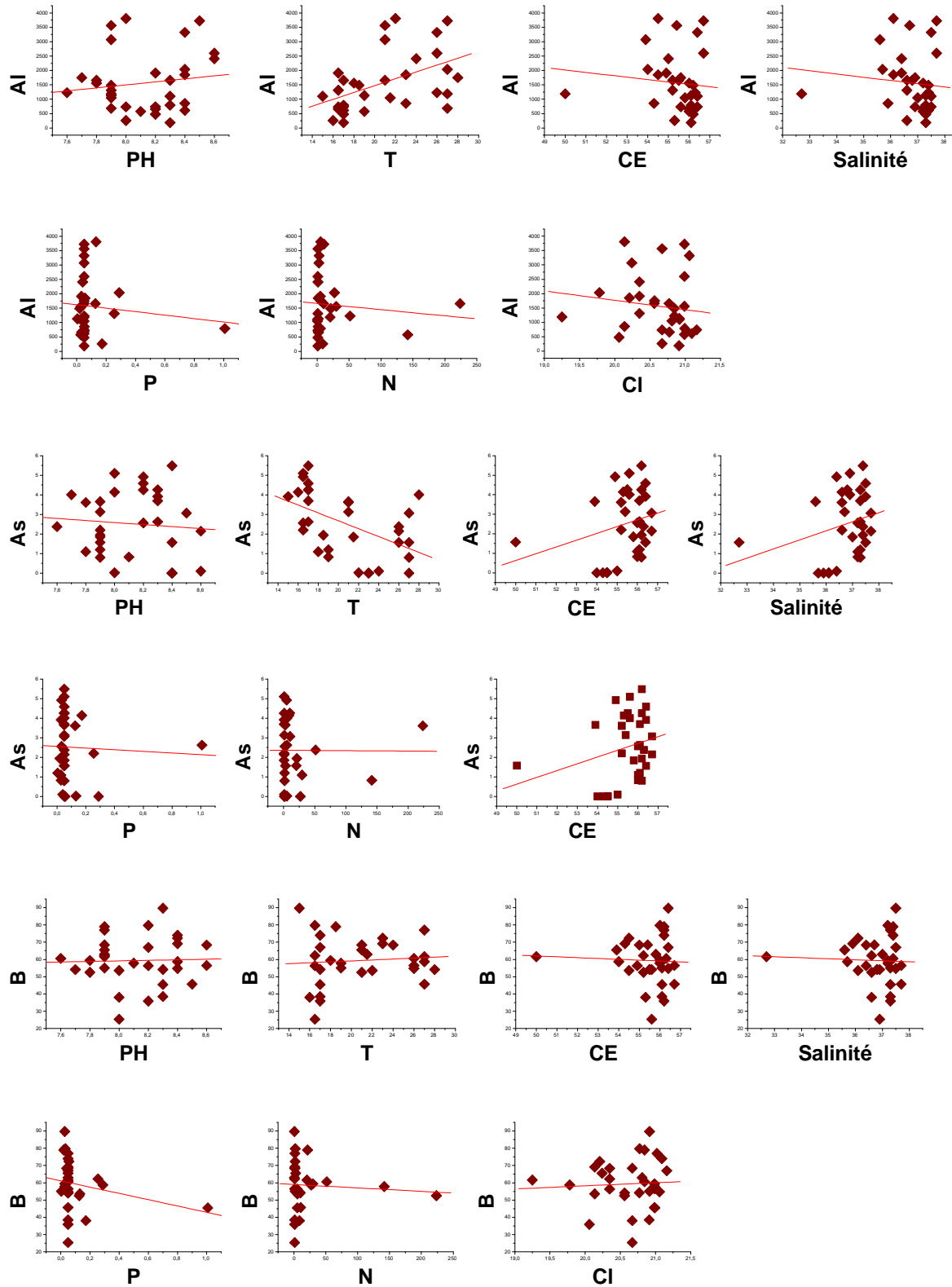


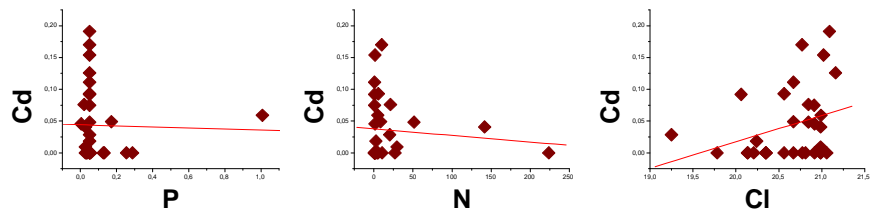
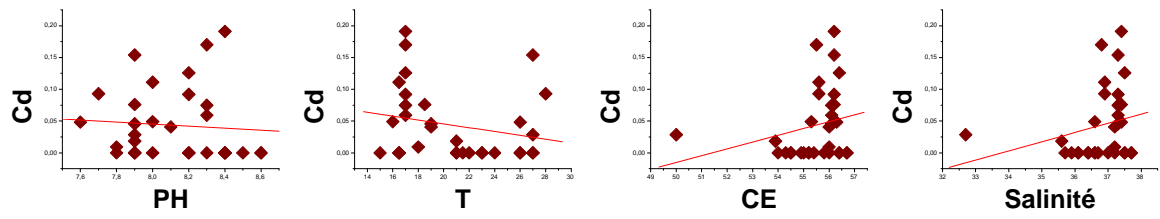
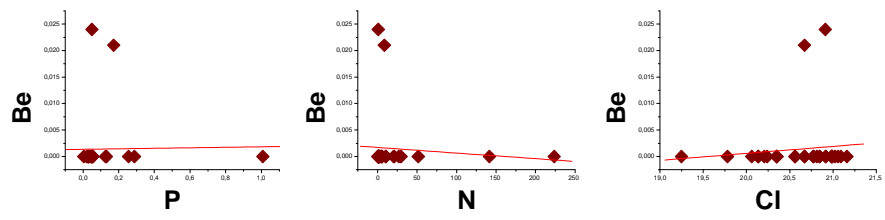
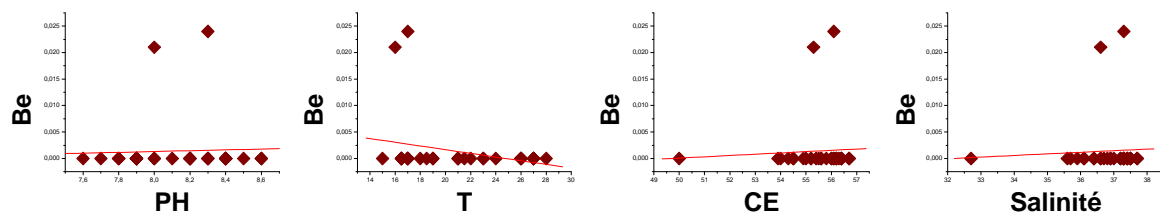
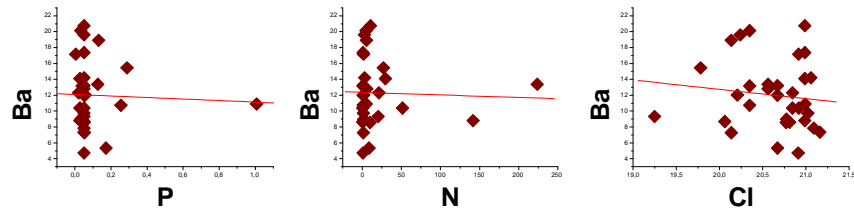
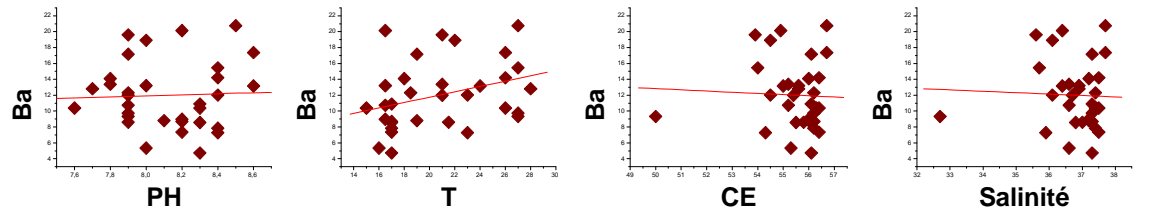


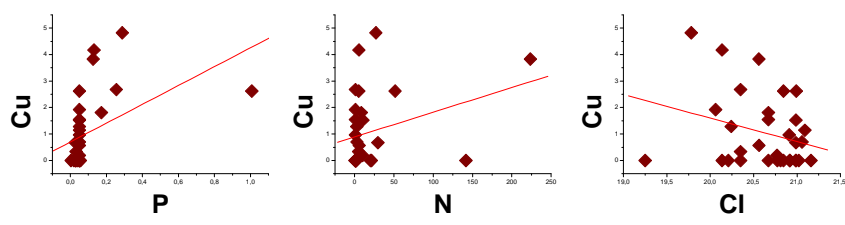
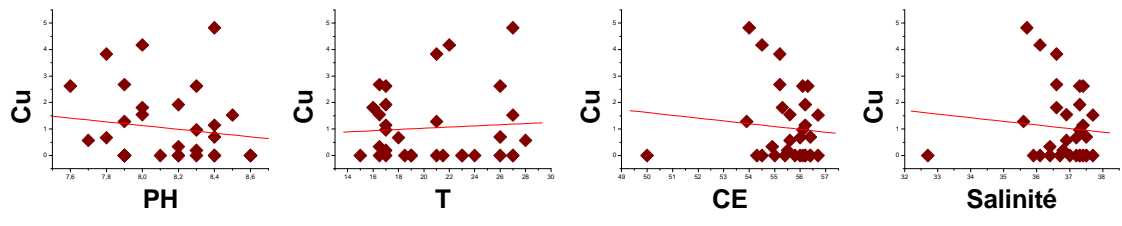
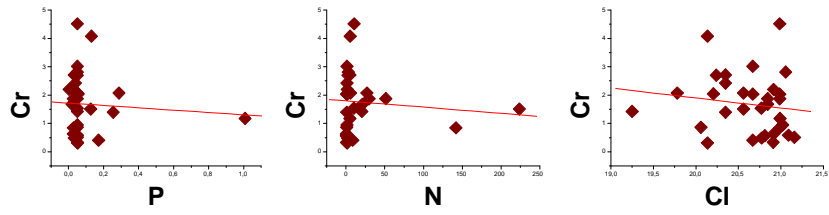
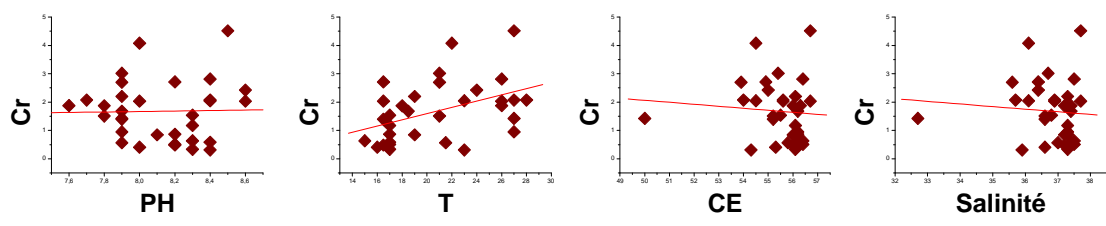
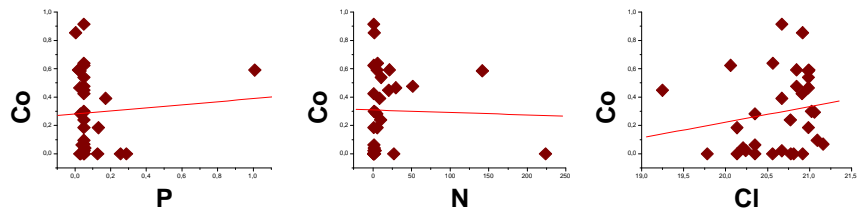
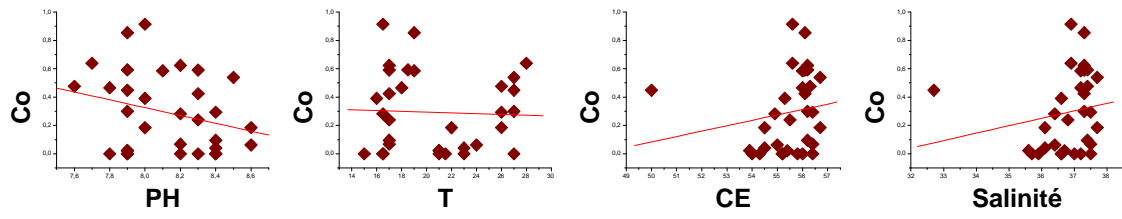


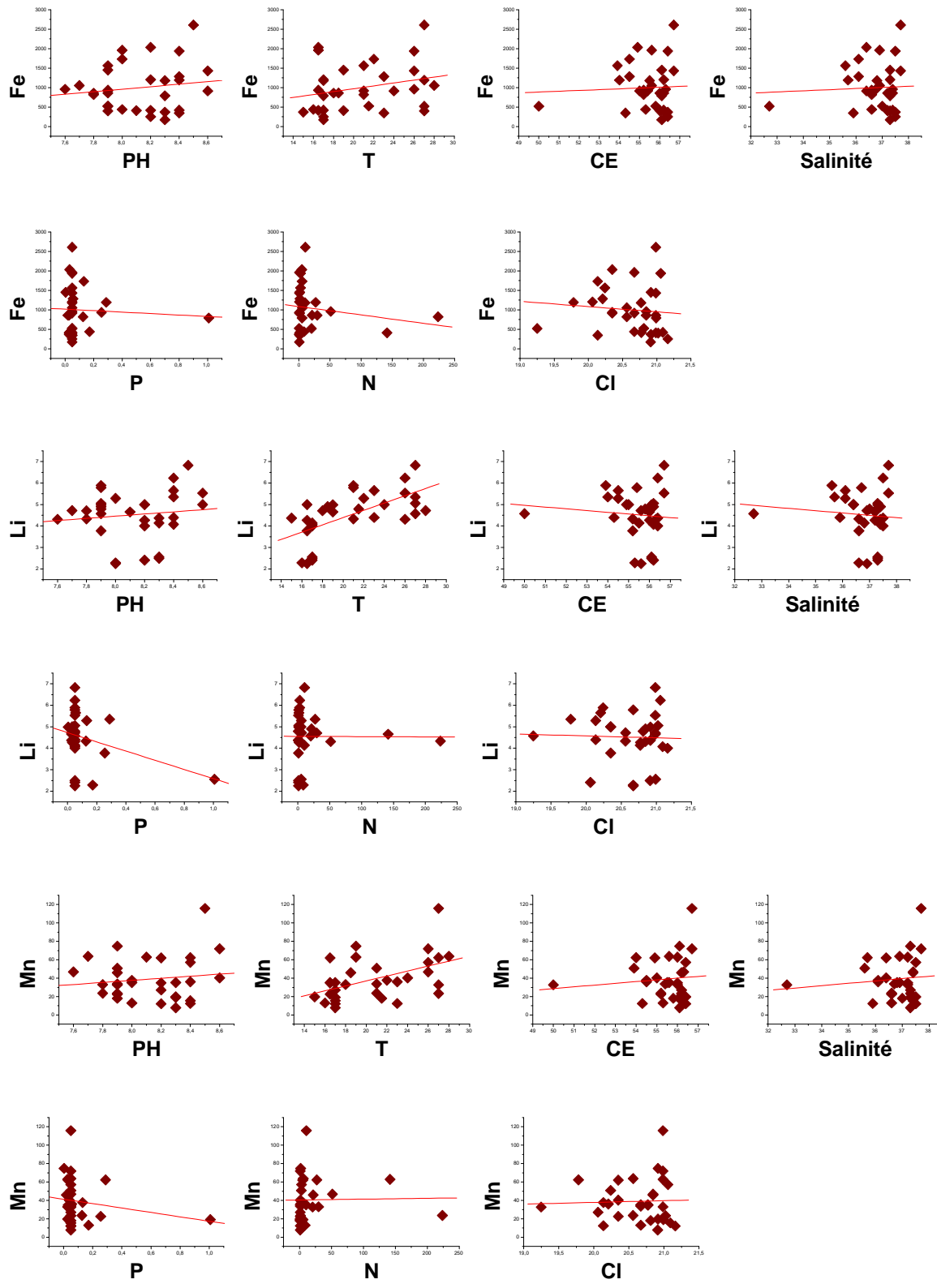


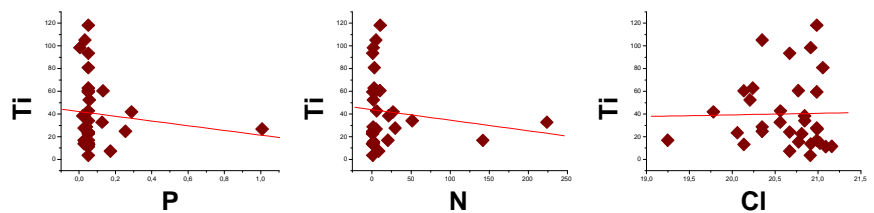
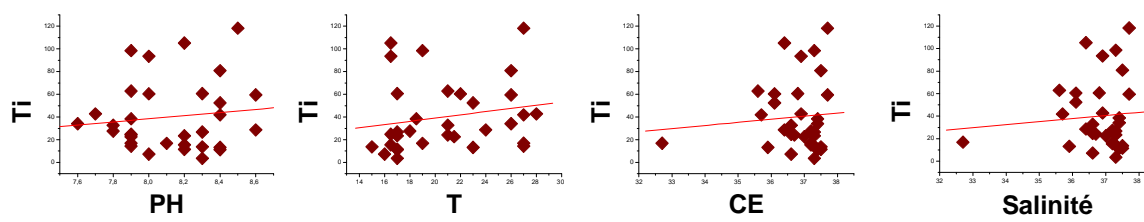
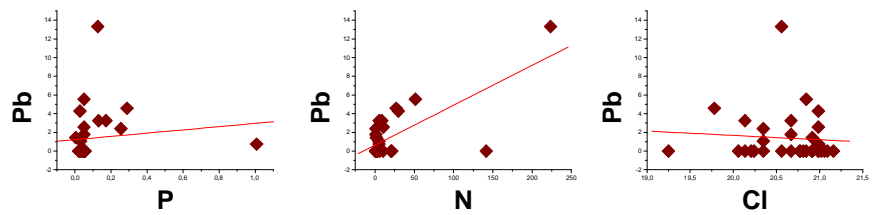
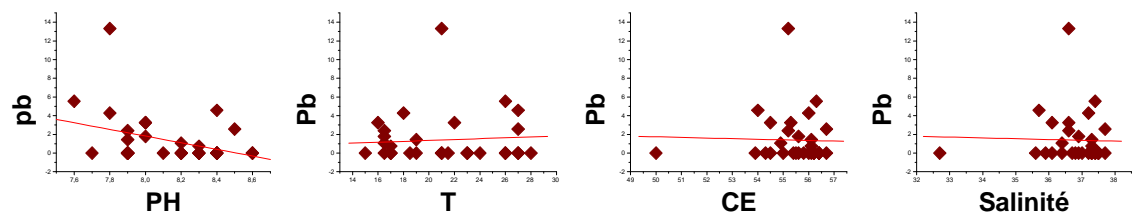
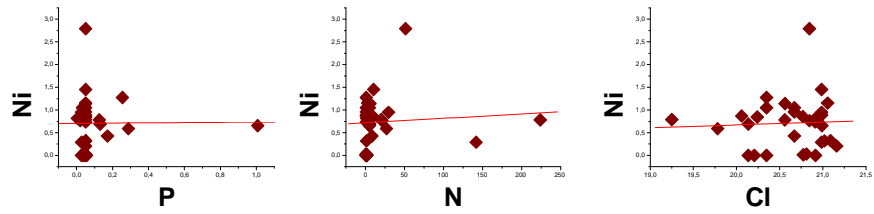
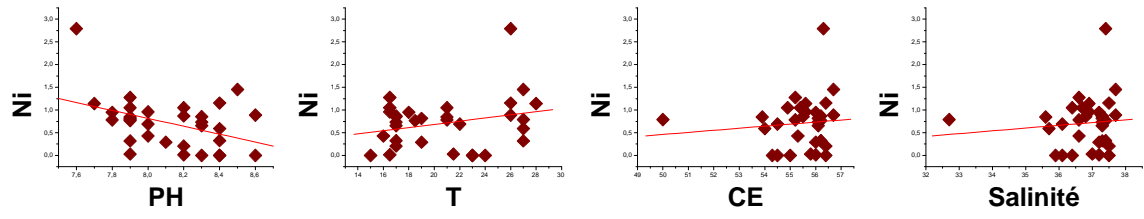
Annexe fig 4 : Représentation graphique de la matrice de corrélation entre les métaux et les paramètres hydrologiques de l'eau de mer chez l'algue rouge *corallina elongata*

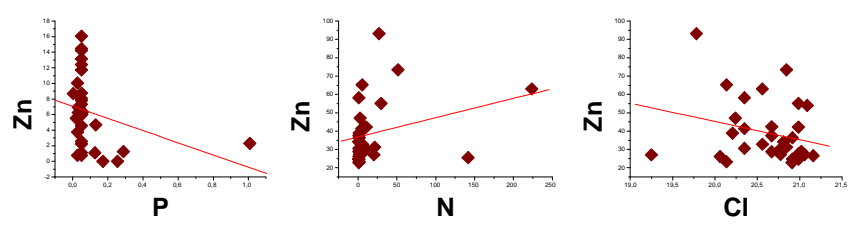
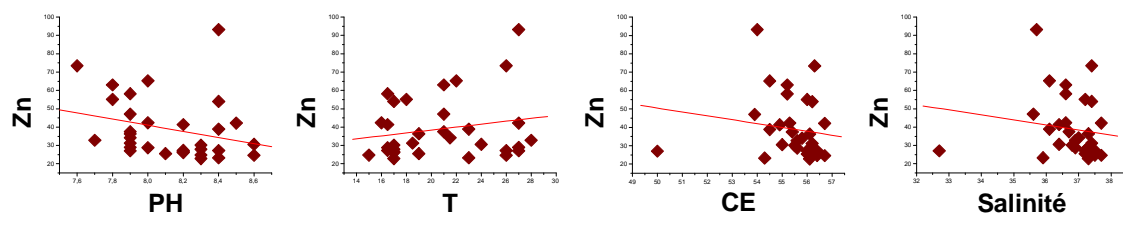
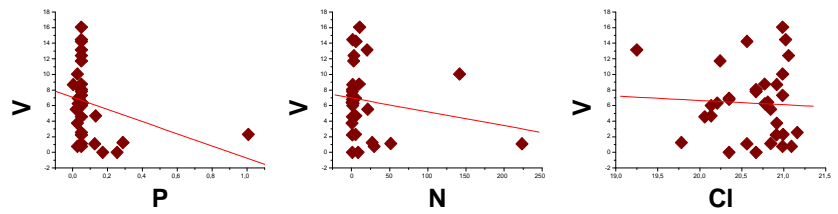
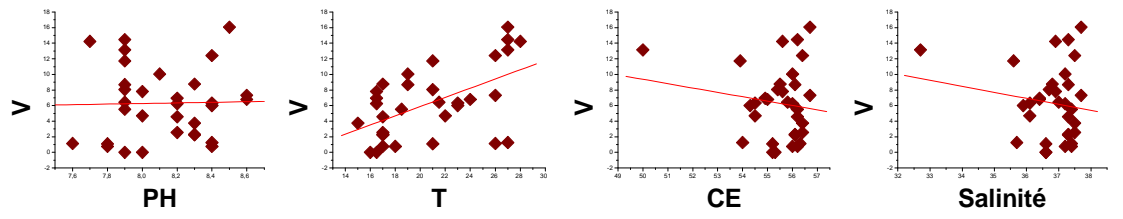




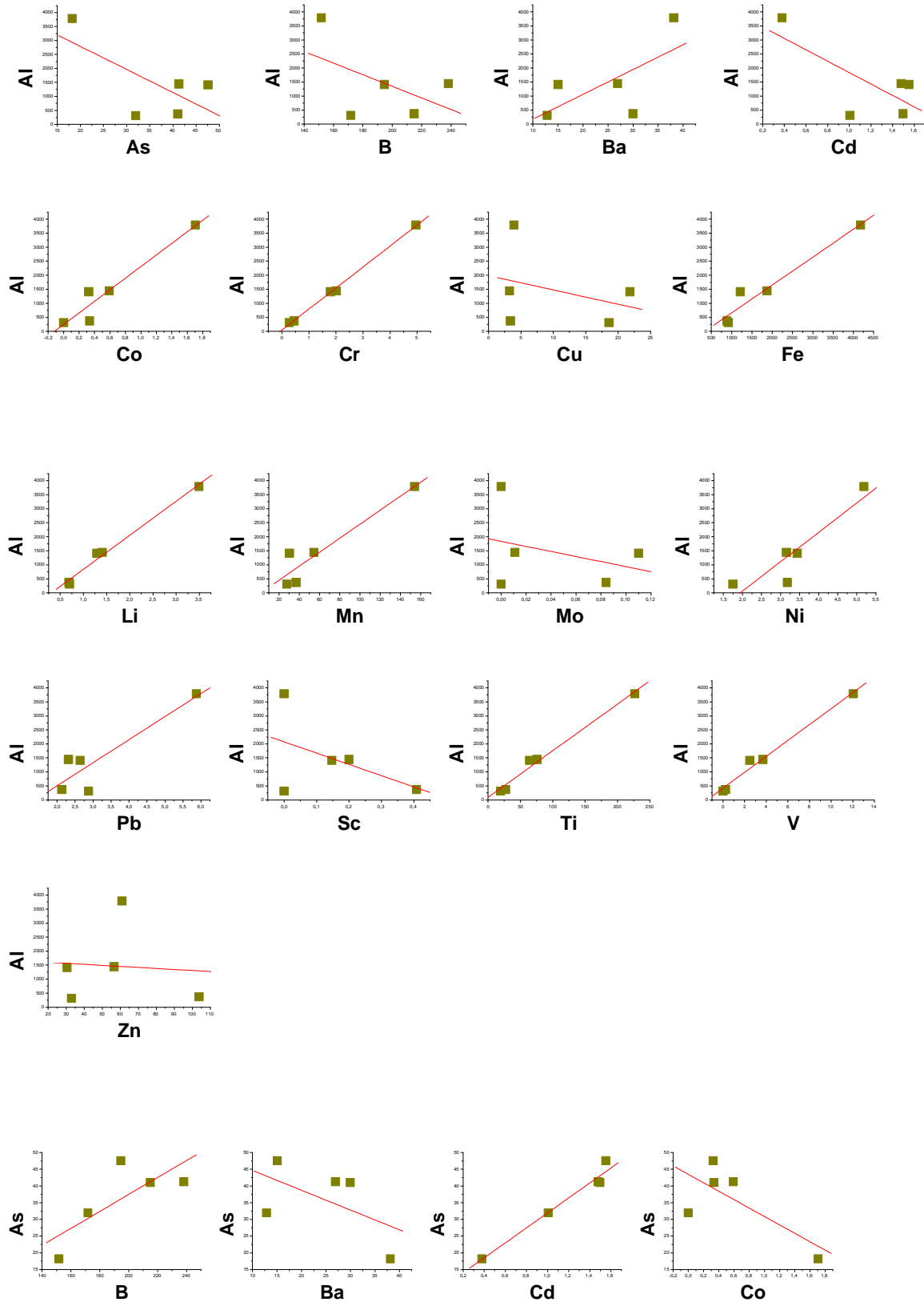


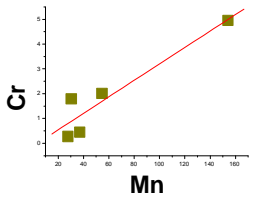
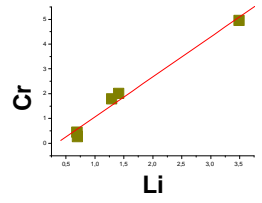
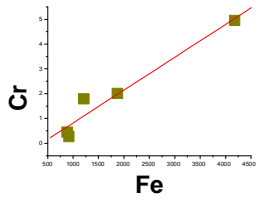
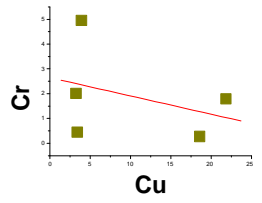
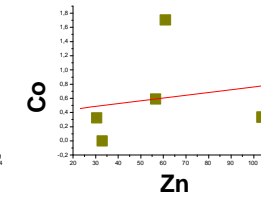
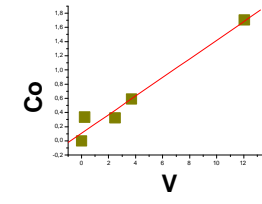
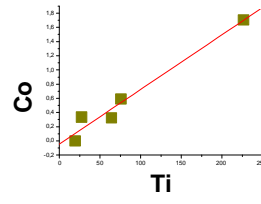
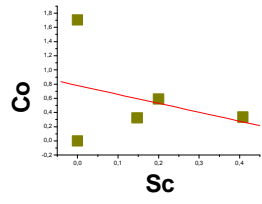
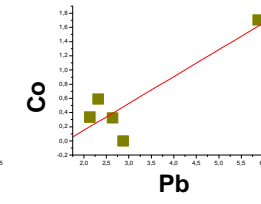
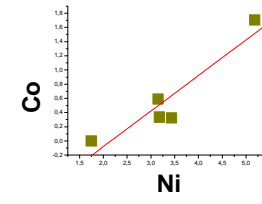
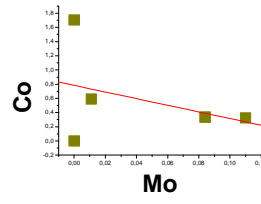
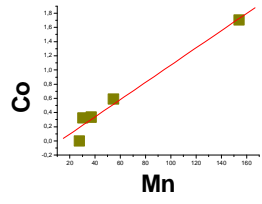
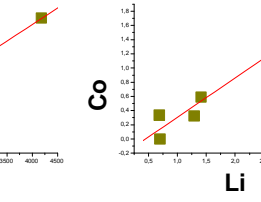
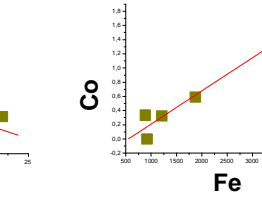
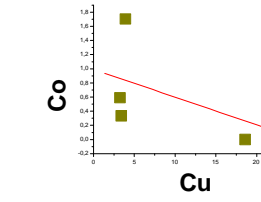
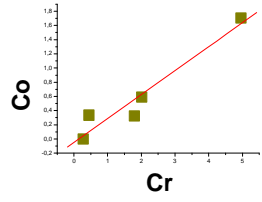
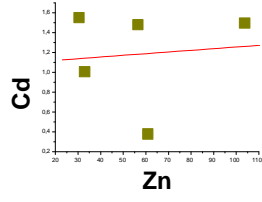
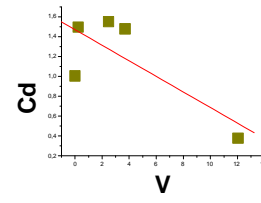
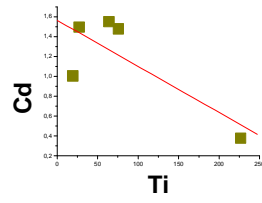
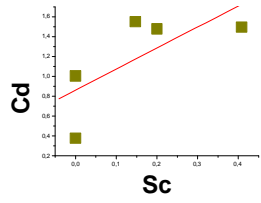
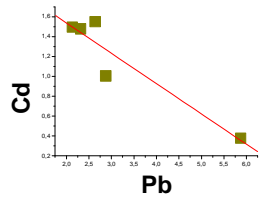


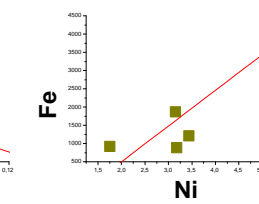
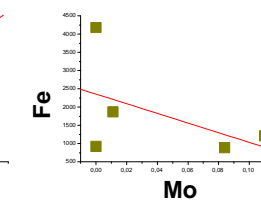
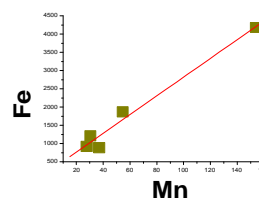
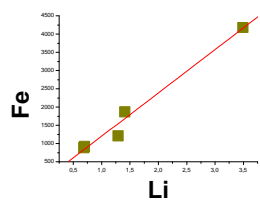
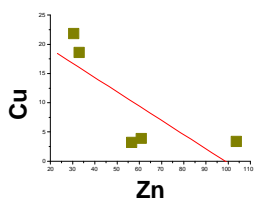
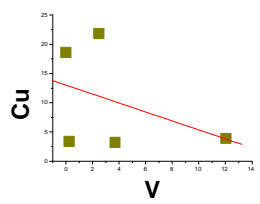
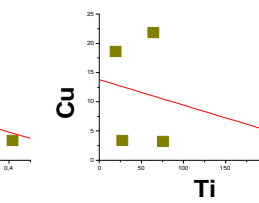
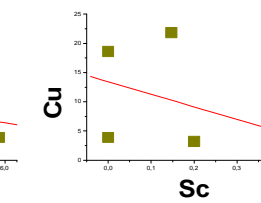
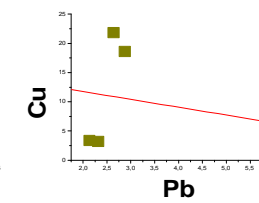
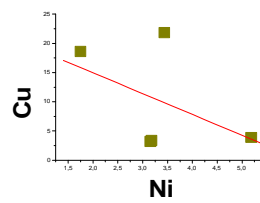
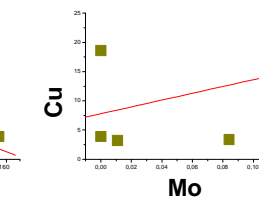
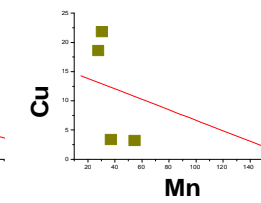
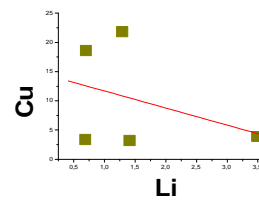
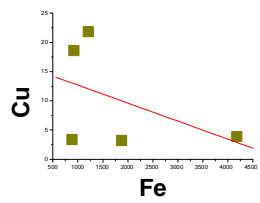
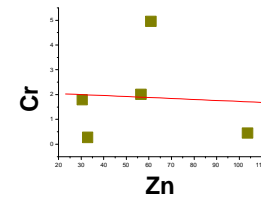
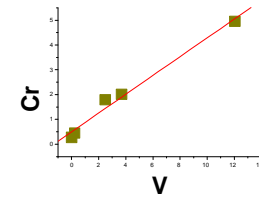
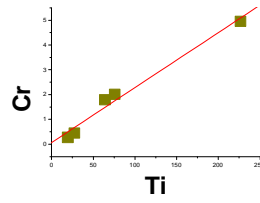
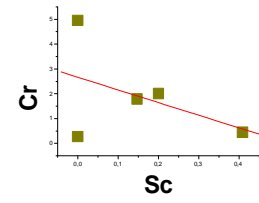
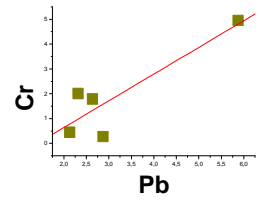
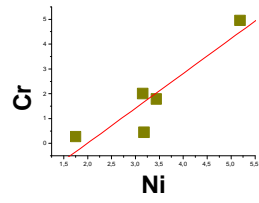
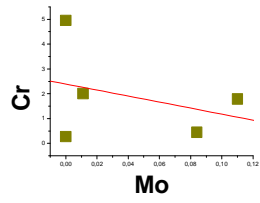


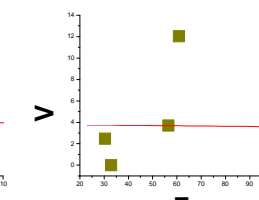
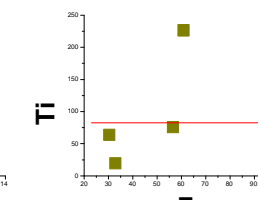
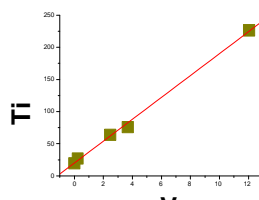
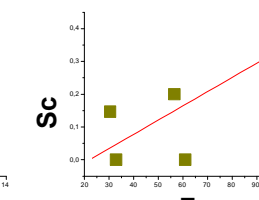
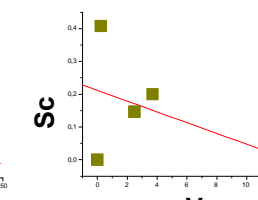
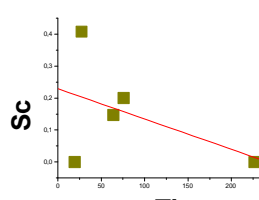
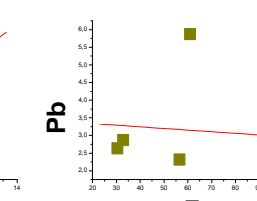
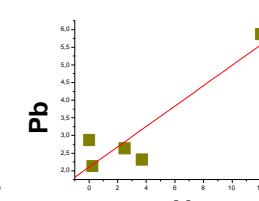
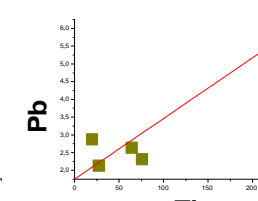
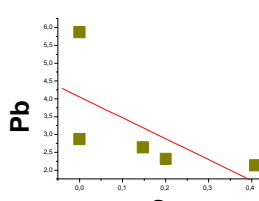
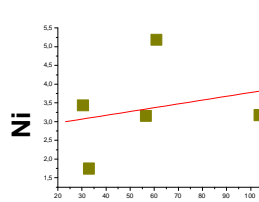
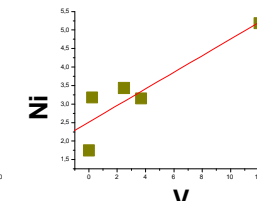
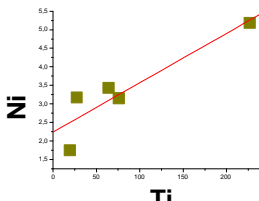
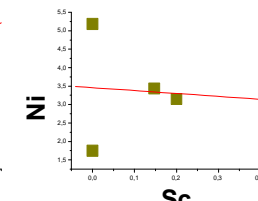
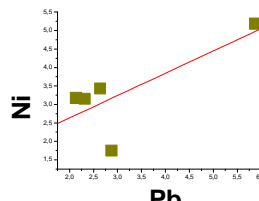
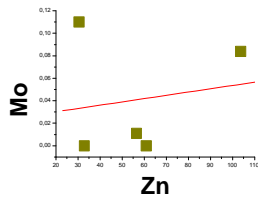
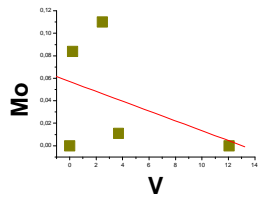


Annexe fig 5: Représentation graphique de la matrice de corrélation entre les métaux analysés chez l'algue brune *Dictyota dichotoma*.

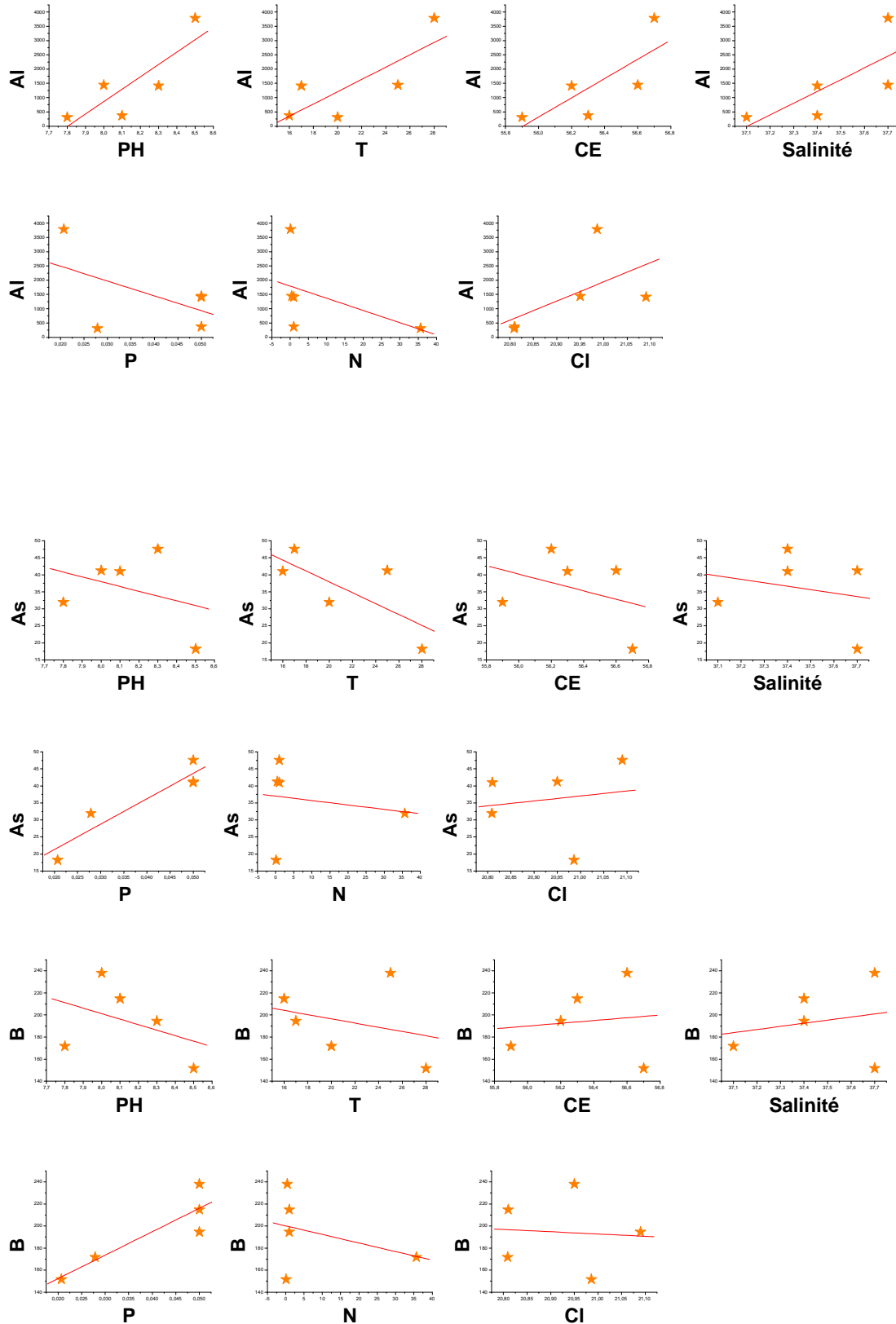


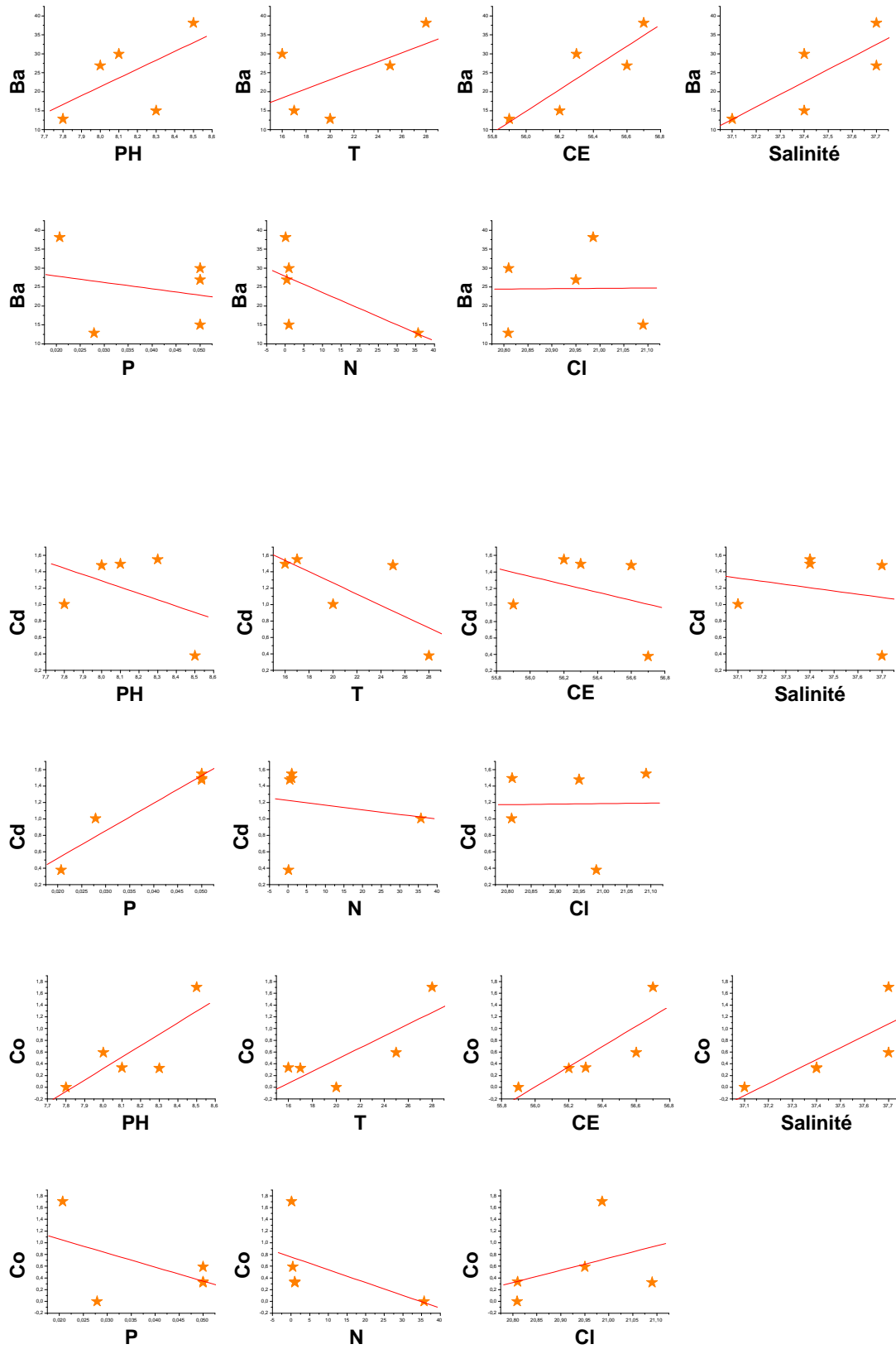


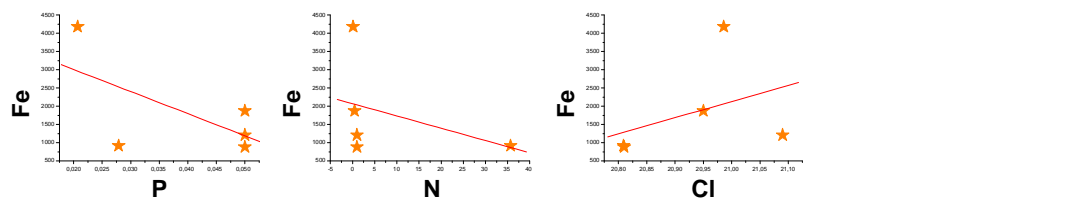
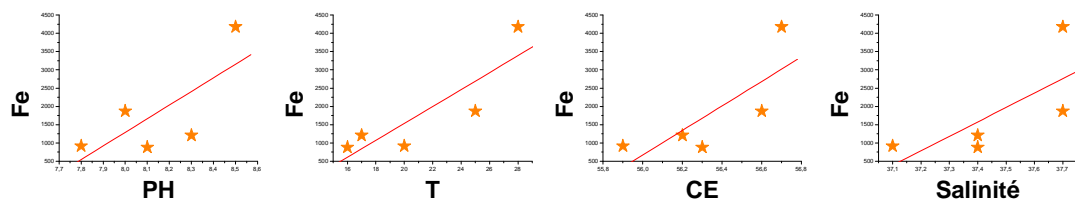
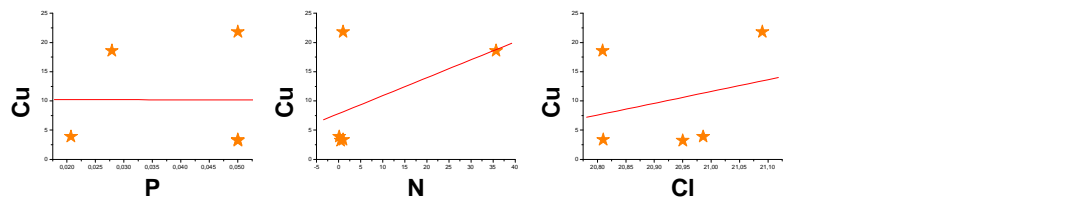
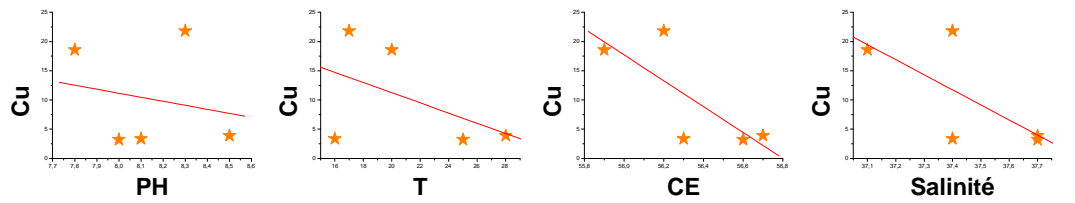
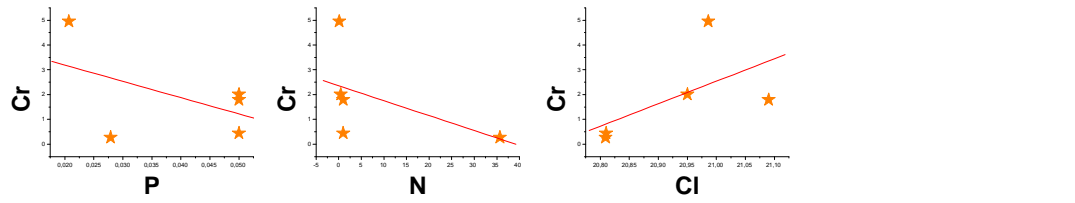
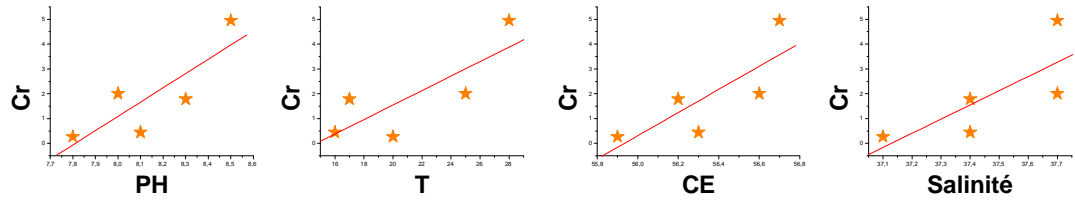


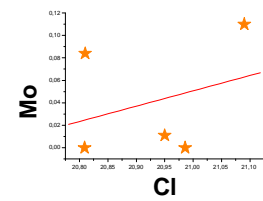
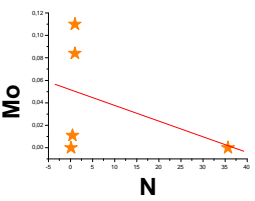
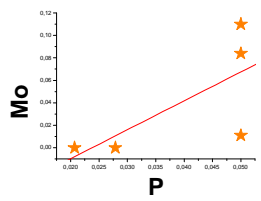
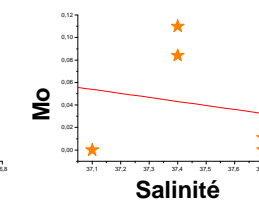
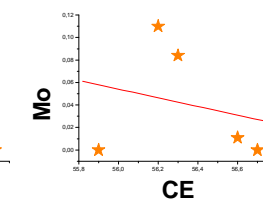
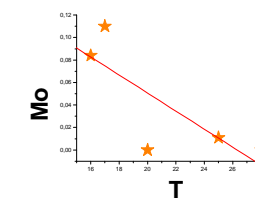
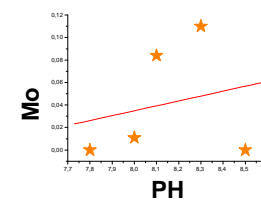
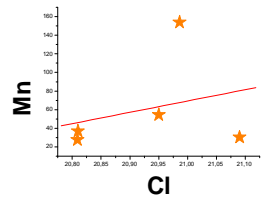
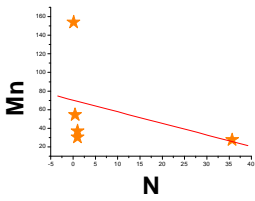
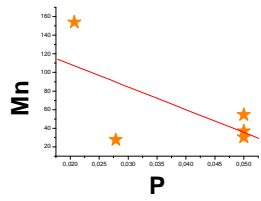
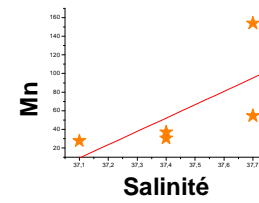
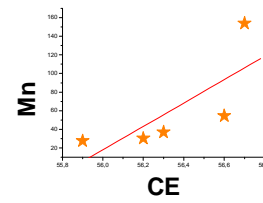
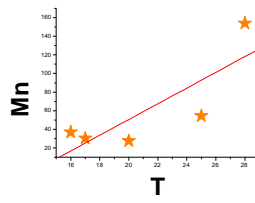
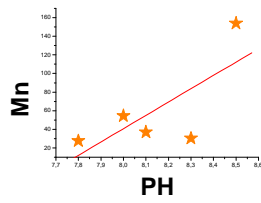
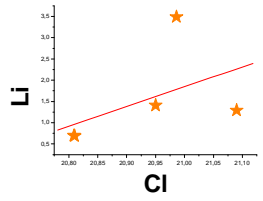
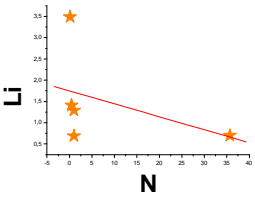
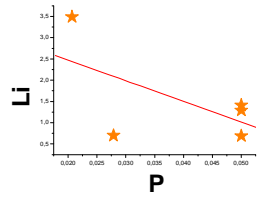
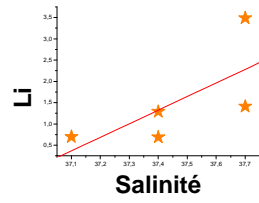
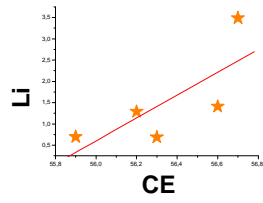
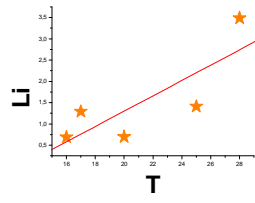
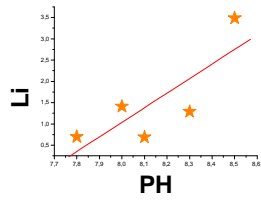


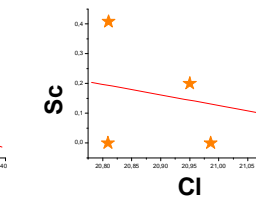
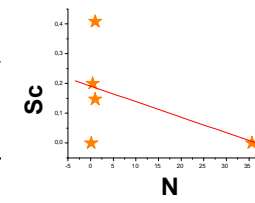
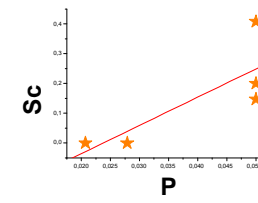
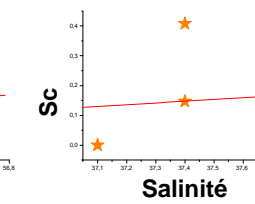
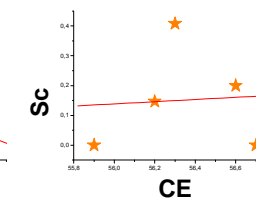
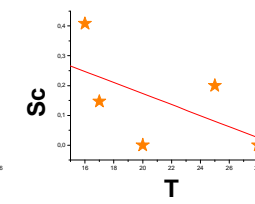
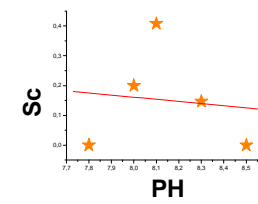
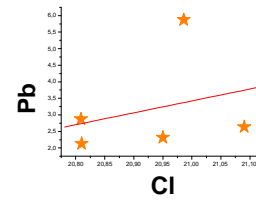
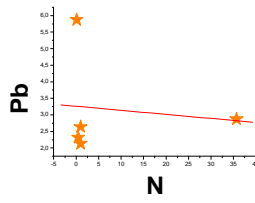
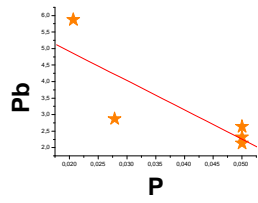
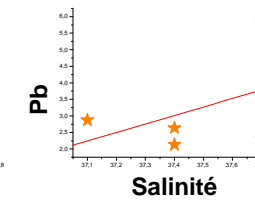
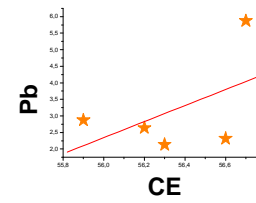
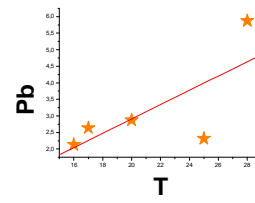
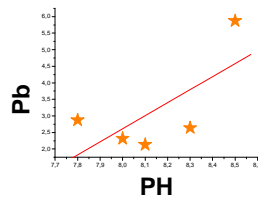
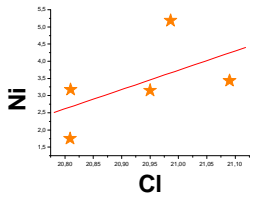
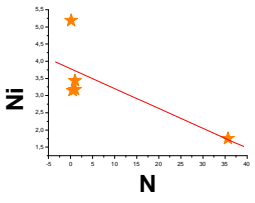
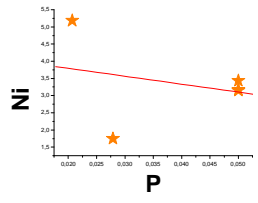
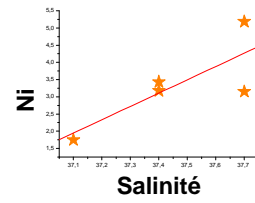
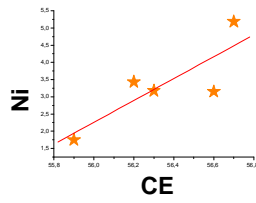
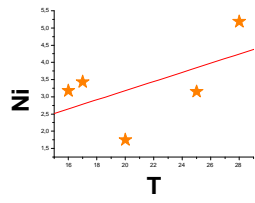
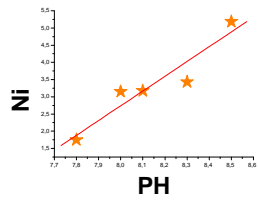
Annexe fig 6: Représentation graphique de la matrice de corrélation entre les métaux et les paramètres hydrologiques de l'eau de mer chez l'algue brune *Fucus spiralis*

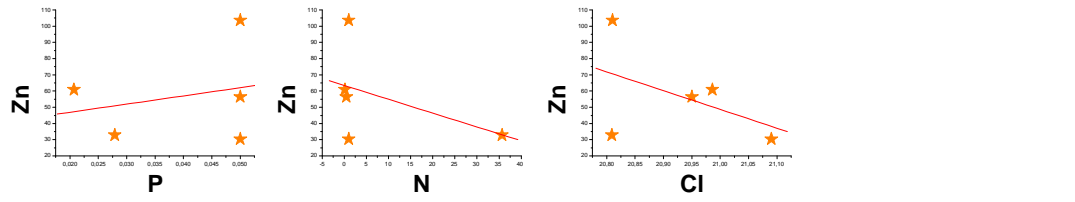
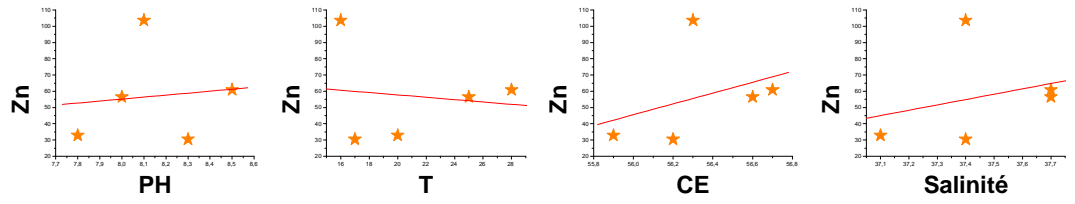
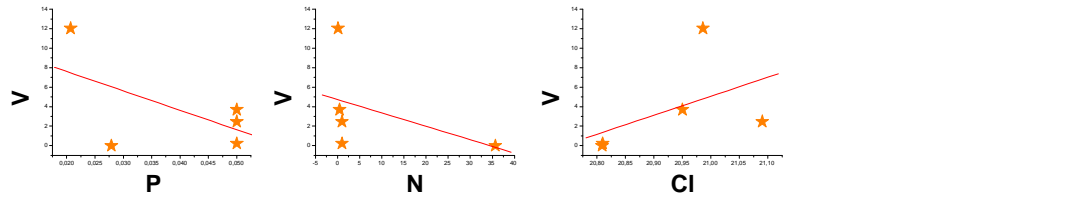
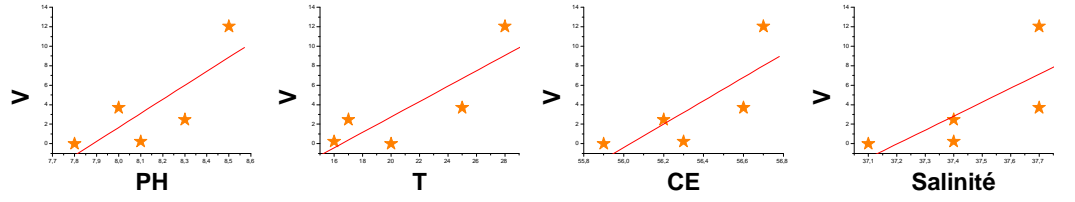
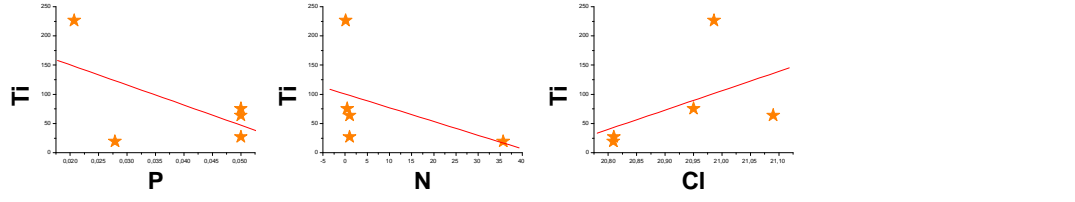
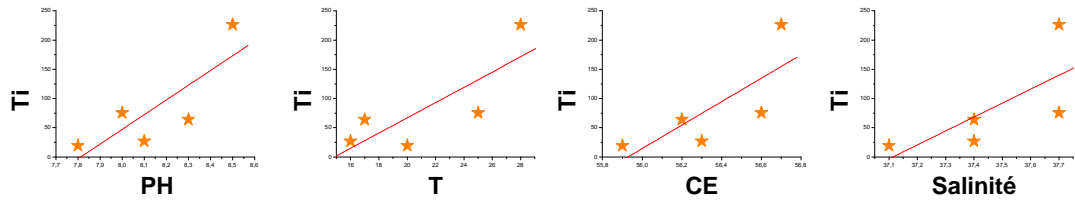












Résumé :

Les algues marines ont la capacité de fixer et accumuler les éléments naturellement présents dans l'eau de mer, mais aussi les polluants tels que les métaux lourds. En raison de leur aptitude à caractériser l'état d'un écosystème soumis à un stress environnemental ou prévoir des changements significatifs pouvant survenir à l'intérieur de ce même écosystème, les algues marines sont largement utilisées comme bioindicateurs de la pollution. La présente étude porte sur l'évaluation de la variabilité spatiale et temporelle des concentrations en éléments traces (Al, As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sc, Sr, Ti, Tl, V et Zn) accumulés chez trois espèces d'algues marines : l'algue rouge (*Corallina Elongata*), l'algue verte (*Ulva Rigida*) et l'algue brune (*Dictyota dichotoma*), collectées dans six stations d'échantillonnage dans la région d'étude, dont certaines sont caractérisées par des rejets d'effluents urbains et industriels ou issus d'activité portuaire et d'autres sont des sites balnéaires. Les résultats montrent que la capacité d'accumulation dépend principalement, de la nature du métal, du site de prélèvement, des propriétés physicochimiques du milieu marin et de la saison.

Mots clés : Bioindication - Bioaccumulation – pollution - macroalgue - ETM – eau marine – effluents – Littoral de Ain Temouchent.

الخلاصة :

الطحالب البحرية لديها القدرة على تثبيت وتراكم العناصر المتواجدة بشكل طبيعي في مياه البحر، وكذلك الملوثات مثل المعادن الثقيلة. وبسبب قدرتها على وصف حالة النظام البيئي المعرض لتلوث المحيط أو التنبؤ بالتغيرات الهامة التي قد تحدث داخل نفس النظام الإيكولوجي، تستخدم الطحالب البحرية على نطاق واسع كمؤشرات حيوية للتلوث. هذه الدراسة تشمل تقييم التغير المكاني والزمني لتركيزات العناصر النزرة المتراكمة في ثلاث طحالب بحرية، الطحالب الحمراء (كورالينا إلونغاتا) الطحالب الخضراء (أولفا ريجيدا) والطحالب البنية (ديكتيوتا ديكتوماتا)، التي جمعت في ست محطات في منطقة الدراسة، التي بعضها يتميز بتدفق النفايات السائلة من المناطق الحضرية والصناعية أو من أنشطة الموانئ وأخرى مواقع خاصة بالأصطياف. وأظهرت النتائج أن قدرة التراكم تعتمد أساساً على طبيعة المعدن، موقع أخذ العينات، الخصائص الفيزيائية والكيميائية للبيئة البحرية وكذلك الموسم.

الكلمات المفتاحية : المؤشرات البيولوجية - التراكم البيولوجي - التلوث - الطحالب الكبيرة - المعادن - المياه البحرية - المخلفات السائلة – ساحل عين تموشنت.

Summary :

Marine algae have the ability to fix and accumulate naturally occurring elements in seawater, but also pollutants such as heavy metals. Because of their ability to characterize the state of an ecosystem under environmental stress or to predict significant changes within the same ecosystem, marine algae are widely used as bioindicators of pollution. The present study deals with the evaluation of the spatial and temporal variability of trace element concentrations (Al, As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sc, Sr, Ti, Tl, V and Zn) accumulated in three species of marine algae: red algae (*Corallina Elongata*), green algae (*Ulva Rigida*) and brown algae (*Dictyota dichotoma*), collected in six sampling stations in the study area, some of which are characterized by discharges of urban and industrial effluents or from port activities and others are seaside sites. The results show that the accumulation capacity depends mainly on the nature of the metal, the sampling site, the physicochemical properties of the marine environment and the season.

Key words: Bioindication - Bioaccumulation - pollution - macroalga - ETM - marine water - effluents - Littoral de Ain Temouchent.