Liste des tableaux

Tableau I-1 : Sources anthropiques de métaux dans l'océan (Nriagu et Pacyna, 1988) 9

Tableau II-1: Rejets de métaux lourds d'origine domestique à Ghazaouet (M.A.T.E, 2007) 29

Tableau III-1 : Raies d'émission et limites de détection des différents métaux dosés au spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme 42

Tableau IV-1 : Indice de pollution métallique (MPI) des trois espèces d'Algues prélevées sur le littoral ouest algérien 88

Tableau IV-2: Indice de pollution métallique (MPI) des deux espèces d'invertébrés marins prélevés sur le littoral ouest algérien 91

Tableau IV-3: La classification de Muller (1981) : 93

Tableau IV-4: Valeurs de l'indice de geoaccumulation des ETM dans les trois stations 93

SOMMAIRE

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE **1**

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE (ETAT DES CONNAISSANCES) **5**

I-1 LES CONTAMINANTS METALLIQUES DANS L'ECOSYSTEME AQUATIQUE 5
I-1-1 GENERALITES SUR LES METAUX 5
I-1-1-1 Le cadmium 5
I-1-1-2 Le cuivre 5
I-1-1-3 Le plomb 6
I-1-1-4 Le zinc 6
I-1-1-5 Le fer 6

I-2 REPARTITION DES METAUX DANS L'EAU ET LES SEDIMENTS **7**
I-2-1 Sédiments et contaminants 10
I-2-2 Origine des sédiments 10
I-2-3 Granulométrie des sédiments 11
I-2-4 Composition des sédiments 11

I-3-LES CONTAMINANTS METALLIQUES DANS LES ORGANISMES MARINS **12**
I-3-1 La bioaccumulation : 13
I-3-2 La bioconcentration : 14
I-3-3 La bioamplification 14

I-4 LES BIO INDICATEURS EN MEDITERRANEE 15

I-5 BIOLOGIE ET ECOLOGIE DES ESPECES ETUDIEES **16**
1-5-1 Une Chlorophycée : L'Enteromorphe *Enteromorpha linza* (Linné, 1883) 16
1-5-2 Une Chlorophycée : L'Ulve *Ulva lactuca* (Linné, 1753) 19
1-5-3 Une Rhodophycée : La Coralline *Corallina officinalis* (Linné, 1758) 21
1-5-4 Un mollusque gastéropode: La Patelle géante *Patella ferruginea* (Gmelin, 1791) 23
I-5-5 Un échinoderme : L'oursin livide *Paracentrotus lividus* (Lamarck, 1816) 25

CHAPITRE II : PRESENTATION DES SITES D'ETUDE

II-1 LE SITE DE GHAZAOUET : **28**
II-1-1 Principaux rejets de l'unité ALZINC 30
II-1-1-1 Rejets liquides 30
II-1-1-2 Rejets atmosphériques 30
II-1-1-3 Rejets solides 30
II-1-2 Chronologie des pratiques à ALZINC 31

II-2 LE SITE DE BENI-SAF **32**

II-3 LE SITE DE HONAINE **33**
CHAPITRE III : MATERIEL ET METHODES **34**

III-1 PRELEVEMENT ET MINERALISATION DES ECHANTILLONS **34**
III-1-1 Choix des stations de prélèvement 35
III-1-2 Prélèvements 37
III-1-2-1 Sédiments 37
III-1-2-3 patelles et oursins 37
III-1-3 Séchage, tamisage et dissection 38
III-1-3-1 Sédiments et algues 38
III-1-3-2 Dissection 38
III-1-4 Minéralisation 38
III-1-4-1 sédiments 38
III-1-4-2 Algues 39
III-1-4-3 Patelle et Oursin 39
III-1-5 Filtrations 39

III-2 DOSAGE DES METAUX **39**
39
III-3 LES TESTS STATISTIQUES **42**
III-3-1 Comparaison de moyennes : ANOVA et test de Student 42
III-3-2 Analyse en composantes principales 43

CHAPITRE IV : RESULTATS ET INTERPRETATIONS 44

IV-1-ALGUES **44**

IV-1-1 ENTEROMORPHE 44
IV-1-1-1 Ghazaouet 44
IV-1-1-2 Beni-saf 45
IV-1-2-L' ULVE 49
IV-1-3 CORALLINE 50
IV-1-3-1 Ghazaouet 51
IV-1-3-2 Béni-Saf 52
IV-1-3-3 Honaine 54
IV-1-3-4 Comparaison entre l'accumulation des métaux Chez La Coralline dans les régions 54
IV-1-4 COMPARAISON ENTRE L'ACCUMULATION DES METAUX CHEZ LES TROIS ESPECES D'ALGUES 56

IV-2 PATELLE ET OURSIN **58**

IV-2-1- LA PATELLE 58
IV-2-1-2 Ghazaouet 58
IV-2-1-2 Béni-Saf 60
IV-2-1-3 Honaine 61
IV-2-1-4 Comparaison entre l'accumulation des métaux chez la Patelle entre les régions 62
IV-2-2 L'OURSIN 64
IV-2-2-1- Ghazaouet 64

IV-2-2-2- Béni-Saf 66
IV-2-2-3- Honaine 67
IV-2-2-4- Comparaison entre l'accumulation des métaux chez l'Oursin entre les régions 68

IV 2-3- COMPARAISON INTER ESPECES : PATELLE-OURSIN 70

IV-3 SEDIMENTS 71
IV-3-1 Ghazaouet 72
IV-3-2 Béni-Saf 72
IV-3-3 Honaine 74
IV-3-4 Comparaison entre l'accumulation des métaux dans les sédiments entre les régions 76

IV-4 ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES 77
IV-4-1 ACP appliquée aux trois espèces d'algues 78
IV- 4-2 ACP appliquée aux différents maillons de la chaine trophique 81

IV-5-DISCUSSION 85
IV-5- 1 Les algues 89
IV-5-2 Les invertébrés marins 89
IV-5-2-1 La Patelle 89
IV-5-2-2 L'Oursin 90

IV-5-3 Les Sédiments 91

CONCLUSION ET PERSPECTIVES 94

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 98

ANNEXES 117

INTRODUCTION GENERALE

La zone littorale du plateau continental correspond à un espace d'intenses activités économiques (industrielles, agricoles, domestiques etc….) et constitue de ce fait, le réceptacle de quantités importantes de substances d'origine naturelles ou anthropiques dont un grand nombre possède des propriétés toxiques.

Les métaux lourds sont des polluants dont la nocivité est liée à leur rémanence et à leur spéciation. 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 (Duquesne, 1992).

Les métaux, qui sont des constituants normaux de l'environnement à l'état de traces (Bryan, 1971,1984) sont tous toxiques au dessus d'un certain seuil (Kucuksezgin *et al,* 2006). Les éléments traces métalliques dits essentiels (rôle important dans les processus biologiques ex : Cuivre, Fer et Zinc) peuvent produire des effets toxiques comme ceux dits non essentiels (aucun rôle dans les processus biologiques ex : plomb et mercure) lorsque leur concentration dépasse un certain seuil d'acceptabilité (Chiffoleau *etal.,* 2001; Miquel, 2001 ; Turkmen *et al*., 2005 ; Lafabrie, 2007)

L'étude de l'interaction entre les contaminants et les barrières biologiques est d'un intérêt considérable pour la compréhension des phénomènes éco toxicologiques et l'interprétation de la bioaccumulation et des transferts à travers les chaines trophiques. La biodisponibilité des contaminants dépend de nombreux facteurs physiques (granulométrie du sédiment et teneur en matière organique du sédiment et des particules en suspension etc…), chimiques (solubilité et réactivité des composés), biologiques (organismes pélagiques ou benthiques utilisés, mode de contamination etc...), (Borgmann, 2000)

Les concentrations de la plupart des métaux dans l'environnement sont de l'ordre de quelques nano grammes par litre d'eau, ce qui rend les techniques de prélèvement et de mesure complexes. Les risques de contamination au moment de l'échantillonnage et de l'analyse sont nombreux, rendant les mesures délicates. Goldberg(1975) a proposé de suivre à l'échelle internationale, les concentrations des contaminants dans les organismes vivants pour surveiller le milieu. Les organismes marins concentrent les contaminants, en relation avec les concentrations présentes dans l'écosystème (Goldberg, 1975 ; Philip, 2002). C'est le principe des « bio indicateurs quantitatifs »

Le suivi de la contamination côtière de l'extrême ouest algérien dans les trois sites de Ghazaouet, Béni-Saf et Honaine a été basé sur l'échantillonnage et la recherche d'une contamination métallique par le plomb, le zinc, le cuivre, le cadmium et le fer respectivement dans les sédiments superficiels, chez trois espèces d'algues (*Enteromorpha linza, Corallina officinalis* et *Ulva lactuca),* un gastéropode (*Patella ferruginea),* et un mollusque (*Paracentrotus lividus)* durant une période s'étalant de 2000 à 2010 .

La valeur de la concentration, mesurée dans l'organisme indicateur, est la résultante de processus impliqués à différentes échelles : à l'échelle du contaminant (nature du métal, spéciation chimique, biodisponibilité etc...), à l'échelle de l'organisme récepteur (propriétés membranaires, voies d'entrée, voies de sortie, cycle de vie etc...) mais aussi à l'échelle de l'environnement intra et extra cellulaire (température, conditions trophiques, contamination du milieu etc...). L'étude de la contamination se heurte en permanence à cette complexité due à la diversité des facteurs abiotiques et biotiques mais surtout à leurs variations et interactions dans l'espace et le temps.

Les objectifs de la thèse sont :

1) Evaluer la distribution et la biodisponibilité des métaux chez trois espèces végétales, deux espèces d'invertébrés, en plus des sédiments dans deux stations respectives des localités côtières de Béni-Saf,de Ghazaouet et de Honaine.
2) Comparer les teneurs en éléments traces métalliques dans ces différents compartiments mais aussi dans les différentes stations d'étude
3) Définir si les niveaux de contamination en polluants métalliques sont reflétés dans les tissus des espèces marines étudiées d'intérêt écologique et biologique.
4) Relier, par une méthode explicative, les concentrations dans l'organisme vivant à celles du milieu environnant
5) Comparer les différentes stratégies de bioaccumulation le long des différents maillons de la chaine trophique des métaux étudiés.

Le manuscrit s'articule autour de quatre chapitres :

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique des généralités concernant les métaux lourds et les processus de bioaccumulation le long de la chaine alimentaire, ainsi que leurs grandes caractéristiques physico-chimiques et les facteurs qui régulent leur biodisponibilité ; ainsi qu'un aperçu sur la biologie et l'écologie des espèces biologiques étudiées. Il est divisé en trois parties : La première est consacrée à la présentation du comportement des contaminants métalliques dans l'écosystème aquatique essentiellement les sédiments. La seconde partie décrit les processus de bioaccumulation et de bioconcentration dans les organismes marins et l'interaction qui existe entre les trois compartiments: Métaux-Bio indicateurs–Environnement**.** La troisième partie est un ensemble de généralités sur la biologie et l'écologie des différents maillons de la chaine trophique étudiés.

La présentation des sites d'étude et de l'emplacement des stations d'échantillonnage constitue le second chapitre.

Rapport-Gratuit.com

Le troisième chapitre décrit la stratégie expérimentale pour laquelle nous avons opté compte tenu des objectifs de l'étude et des perspectives de l'étude statistique. La présentation, le traitement et l'analyse des sédiments sont développés dans la première partie; quant à la description, l'analyse et le traitement (minéralisation) des échantillons biologiques (algues et invertébrés), ils sont regroupés dans la seconde partie**.** Tous les résultats obtenus par dosage au spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme sont traités statistiquement par différents tests paramétriques et non paramétriques pour tester l'homogénéité inter stations et inter espèces (Test de Student), ou bien entre plusieurs paramètres (espèces, stations….) (ANOVA, Kruskal-Wallis), et représenter les relations biologiques, écologiques et environnementales entre les différentes matrices étudiées (Analyse des correspondances principales ACP). Ils constituent la 3eme partie de ce chapitre.

Le quatrième chapitre regroupe les résultats obtenus, et argumentés par des discussions et des interprétations biologiques, écologiques, et environnementales. Les résultats des teneurs métalliques dans les organismes biologiques avec leurs interprétations statistiques forment la première partie**.** Le sédiment superficiel constitue la deuxième partie.

Cette analyse réalisée chez différents maillons de la chaine trophique, en relation avec leur milieu extérieur (sédiments) permettra de valoriser la capacité de bioaccumulation métallique de chacun des bio indicateurs sélectionnés. Une discussion des résultats et leurs interprétations permettront de vérifier le choix des espèces bio indicatrices de pollution et de quantifier les relations de bioaccumulation et de bioconcentration entre les différents maillons de la chaine trophique mis en expérimentation.

A la fin, une conclusion et des perspectives générales permettront de dresser un bilan de l'état de santé du littoral extrême ouest algérien, en matière de pollution métallique engendrée par les différents apports anthropiques, et de positionner cet espace dans un environnement global: la mer Méditerranée.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE (ETAT DES CONNAISSANCES)

I-1 LES CONTAMINANTS METALLIQUES DANS L'ECOSYSTEME AQUATIQUE

I-1-1 GENERALITES SUR LES METAUX

Les organismes vivants exercent une sélectivité à l'égard de la charge métallique de leur corps. Les éléments Na, K, Mg et Ca sont présents en grande quantité car ils ont un rôle essentiel dans les fonctions métaboliques (éléments majeurs) alors que d'autres métaux sont présents en beaucoup plus faibles concentrations (oligo-éléments).

Parmi les oligo-éléments, il existe ceux qui sont essentiels à la vie (Fe, Cu, Co, Mn, Zn, Al, Mo, Si, V) et ceux qui ne le sont pas (Sb, As, Ba, Be, Cd, Pb, Hg, Se, Ag).

I-1-1-1 Le cadmium

Il fait partie des éléments en traces métalliques dits non essentiels (Turkmen *etal*., 2005 ; Miquel,2001). Il provoque des dysfonctionnements du système rénal, hépatique, gastro-intestinal et reproductif des êtres vivants (Amiard *etal*, 1987). L'apport de cadmium aux milieux côtiers provient en partie du compartiment atmosphérique (fumées et poussières des fonderies, des produits de l'incinération des matériaux recouverts de cadmium) et provient d'autre part des lessivages des terrains agricoles renfermant des engrais). Sa demi-vie biologique peut aller de 10à 30ans (Nriagu et Pacyna, 1988).

I-1-1-2 Le cuivre

Est indispensable au métabolisme des êtres vivants (Clemens, 2001 ;Munoz-Olivas,2001).La toxicité vis-à-vis des organismes marins dépend de la forme chimique du cuivre et de son état

d’oxydation. Cet élément trace entre dans la composition de nombreux produits phytosanitaires, il se retrouve par conséquent dans le milieu marin et est à l’origine de perturbations au niveau des espèces (Nakhlé, 2005) .Le cuivre dans les écosystèmes côtiers provient essentiellement du rejet des eaux usées urbaines et industrielles (métallurgie, chimie) et du lessivage des sols agricoles.

Le cuivre est bio disponible pour les organismes sous le degré d’oxydation (I) ou(II), à partir de sels inorganiques ou de complexes organiques.

I-1-1-3 Le plomb

Fait partie des ETM (Eléments en Traces Métalliques) non essentiels (Miquel, 2001 ; Turkmen *etal*., 2005).Il peut être bio-amplifié dans les systèmes biologiques devenant un potentiel contaminant pour les différents maillons trophiques (Amiard *etal*, 1987). Dans l’environnement, le plomb est majoritairement présent dans le compartiment atmosphérique et provient des fonderies, des industries de la métallurgie, de la combustion du charbon, de l’incinération des déchets et des gaz d’échappement des véhicules. Le flux le plus important de plomb à l’océan provient de l’atmosphère (Gagneux-Moreaux, 2006). Le plomb apparait être moins toxique à concentration molaire égale que le cuivre, par la formation de complexes avec les hydroxydes ou les silicates dans le milieu (Stauber et Florence, 1989)

I-1-1-4 Le zinc

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. A de fortes concentrations, il devient toxique pour les végétaux et les animaux et constitue un contaminant majeur pour le milieu terrestre et aquatique. (Hemalatha *etal*, 2006 ; Lafabrie, 2007).

I-1-1-5 Le fer

Il ne présente pas de toxicité directe pour les êtres vivants (Gaujous, 1995). C'est un oligo-élément indispensable à tous les êtres vivants, intervient dans les constitutions des molécules d'hémoglobine, des hématies et des myoglobines des muscles.

Il joue un rôle important dans les processus d'oxydoréduction cellulaire, comme constituant de systèmes électro actifs dans les pigments respiratoires des vertébrés (Nizamov, 1976)

I-2 REPARTITION DES METAUX DANS L'EAU ET LES SEDIMENTS

Les métaux sont présents naturellement dans le milieu, provenant des processus d'altération des roches. Les activités anthropiques entrainent des pollutions métalliques en concentrant dans des zones précises ,certaines espèces métalliques. Les métaux ne sont pas assimilables par un organisme vivant sous toutes leurs formes. La concentration en métal total dans un environnement ne peut donc pas permettre de prédire l'impact toxicologique et la bioaccumulation de ce métal dans les organismes. La fraction bio disponible d'un micropolluant, représente l'ensemble des molécules présentes dans le milieu et susceptibles d'entrer en contact et/ou de contaminer les organismes. Il existe trois manières complémentaires d'estimer la biodisponibilité d'un polluant :

- Méthode chimique :

La méthode chimique consiste à décrire les différentes formes chimiques sous lesquelles se trouve le contaminant dans le milieu (spéciation des métaux).

- Méthode chimique et biologique :

La méthode chimique et biologique permet de mesurer la concentration en polluant accumulé dans un organisme exposé.

- Méthode biologique :

La méthode biologique, mesure la réponse au sens large (toxique, enzymatique ou physiologique) d'un organisme à une exposition.

La détermination de cette fraction de métal, présente en équilibre dans le système, va permettre d'évaluer l'accumulation potentielle de métaux pour les organismes (Gagneux-Moreaux, 2006.)

En milieu aquatique, les métaux sont répartis dans 05 compartiments différents : l'eau de mer, les sédiments, l'eau interstitielle, la matière en suspension et le biotope. L'accumulation des métaux dans le biotope dépend de facteurs physico-chimiques ainsi que de facteurs biologiques. L'appartenance à une espèce et à un groupe zoologique donné, et par conséquent, le mode de vie, joue un rôle dominant dans l'accumulation métallique.

Le Tableau I-1, récapitule les apports à l'océan de métaux d'origine anthropique. La 1ere partie du tableau, présente les gammes de concentrations dans les effluents issus des différentes activités anthropiques. La 2eme partie du tableau présente les flux vers l'océan en milliers de tonnes /an.

Tableau I-1 : Sources anthropiques de métaux dans l'océan (Nriagu et Pacyna, 1988)

	Concentrations dans les effluents ($ng.L^{-1}$)				Flux d'apports anthropogéniques à l'océan ($10^6 Kg.an^{-1}$)		
	Cd	Cu	Pb	Zn	Cd	Cu	Pb
Eaux usées							
Centrales	0.002-0,02	0,05-0,2	0,01-0,08	0,1-0,5	0,18-1,8	4,5-18	0,9-7,2
Non centrales	0,005-0,02	0,07-0,5	0,01-0,08	0,1-0,6	0,3-1,2	4,2-30	0,6-4,8
Rejets des centrales	0,001-	0,6-3,8	0,04-	1-5	0,01-	3,6-23	0,24-1,2

électriques	0,04		0,2		0,24		
Mines	0,001-0,6	0,2-18	0,2-5	0,04-12	0-0,3	0,1-9	0,25-2,5
Activités métallurgiques							
Fer et Acier	-	-	0,2-0,4	0,8-3,5	-	-	1,4-2,8
Autres non ferreux	0,004-1,8	1,2-8,5	0,5-3	1-10	0,01-3,6	2,4-17	1-6
Procédés de manufactures							
Métaux	0,02-0,07	0,4-1,5	0,1-0,9	1-5,5	0,5-1,8	10-38	2,5-22
Chimie	0,02-0,5	0,2-3,6	0,08-0,6	-	0,1-2,5	1-18	0,4-3
Papier	-	0,01-0,13	0,004-0,3	0,03-0,5	-	0,03-0,39	0,01-0,9
Produits du pétrole	0-0,04	0,002-0,2	0,003-0,4	0,01-0,8	-	0-0,06	0-0,12
Retombées atmosphériques	-	-	-	-	0,9-3,6	6-15	87-113
Relargage des boues d'épuration	-	-	-	-	0,08-1,3	2,9-22	2,9-16
Total					**2,1-17**	**35-90**	**97-180**

Les techniques analytiques permettant de déterminer des concentrations aussi faibles sont contraignantes, et la plupart des études portant sur les métaux, utilisent pour évaluer le niveau d'exposition dans certains écosystèmes :

- Des indicateurs biologiques tels que les invertébrés dans la baie de Tanger(Maroc) (Douhri *etal* ,2009), et en baie d'Alger (Soualili *etal*, 2007), des algues sur les cotes de Turquie (Mer Noire) (Topcuoglu *etal* , 2010) et des poissons sur les cotes turques(Est de la méditerranée) (Erdogan *etal*, 2008)
- Des sédiments du golfe de Tunis (Ennouri *etal*, 2010), en baie de Cadiz(Espagne) (Rodriguez-Barroso *etal*, 2010) et en Turquie (Ozturk *etal*, 2009).

I-2-1 Sédiments et contaminants

Les sédiments plus que l'air ou l'eau, sont capables d'accumuler les polluants organiques et inorganiques. Les sources sont principalement agricoles, industrielles, minières ou urbaines. Dispersés par voie atmosphérique ou apportés sous forme d'engrais, de résidus ou de déchets solides ou liquides, les polluants peuvent être immobilisés dans le sédiment ou bien transiter vers les nappes phréatiques, les eaux superficielles, les plantes, les animaux et les hommes. (Dali youcef, 2005).

Le sédiment, compartiment important de l'écosystème aquatique, sert d'habitat et de source de nourriture pour de nombreuses espèces écologiquement et économiquement importantes. Les dépôts sédimentaires littoraux qui font l'objet de la présente étude, se forment à l'interface des zones continentales et marines. Ils constituent les réservoirs ultimes pour de nombreux composés chimiques (Chapman *et al*, 1998).

I-2-2 Origine des sédiments

Les sédiments proviennent du dépôt des particules en suspension dans l'eau dérivant elles-mêmes de l'érosion des roches et des sols, de matériaux détritiques organiques et de la floculation d'éléments colloïdaux. Ces particules parviennent au milieu aquatique par les cours d'eau et par voie atmosphérique.

Ces éléments sont dits d'origine **allochtone** quand ils sont issus de l'érosion du bassin versant par des agents dynamiques externes comme l'eau ou le vent et d'origine **autochtone** quand ils sont dus à la sédimentation de composés minéraux (carbonates, phosphates) et organiques (organismes planctoniques morts) (Ramade, 1998).

I-2-3 Granulométrie des sédiments

Les sédiments sont classés en fonction de la taille de leurs particules (Bellair et Pomerol, 1977) :

-Les particules d'un diamètre supérieur à 63µm caractérisent les sédiments grossiers constitués de sable et de matériel inorganique silicaté. Les surfaces de contact des différentes particules sont peu importantes et donc sont peu associées aux contaminants.

-Les particules d'une taille inférieure à 63µm sont constituées de minéraux argileux ayant un diamètre compris entre 0,2 et 2µm et de silt ayant un diamètre compris entre 2µm et 63µm. Les particules fines sont très cohésives, elles sont chargées négativement et leur surface de contact est importante : ces caractéristiques leur donnent un grand pouvoir adsorbant vis-à-vis des contaminants métalliques. (Geffard, 2001).

I-2-4 Composition des sédiments

Le sédiment présente principalement 3 composantes :

-Eau interstitielle : correspond à l'eau qui occupe l'espace entre les particules sédimentaires et représente une fraction importante du sédiment (Forstner, 1987)

- Phase inorganique : Elle est formée de minéraux provenant de l'érosion de l'écorce terrestre et de débris coquilliers. Composée principalement d'argiles, de carbonates et de silicates.

- Phase organique : Elle n'occupe qu'un faible volume du sédiment (quelques %) et régule la biodisponibilité d'un grand nombre de contaminants.

Les métaux étudiés dans le présent travail sont le cadmium(Cd), le cuivre(Cu), le zinc(Zn), le plomb(Pb), et le fer(Fe). Ils ont été choisis car ils sont les plus représentés et les plus problématiques dans l'environnement (Nakhlé,2003 ; Bombardier,2007 ; Lafabrie,2007 ; Morillo,2008 ; Barhoumi etal,2009 ; Pernice,2009 ; Turner,2009 ; Aubail,2010 ;Strady 2010 ., Kerambrun,2011).

I-3 LES CONTAMINANTS METALLIQUES DANS LES ORGANISMES MARINS

Jusqu'au début des années 1970, la surveillance de la contamination métallique reposait uniquement sur l'analyse chimique de l'eau. Cette technique analytique, ne fournit pas d'informations sur la biodisponibilité des éléments en traces métalliques, et ne permet pas de prévoir l'impact de ces substances sur les organismes. C'est dans ce contexte que Goldberg(1975), propose l'utilisation d'organismes pour évaluer la qualité du milieu et que nait le concept d'indicateur biologique ou bio-indicateur.

L'intérêt des bio indicateurs réside dans le fait qu'ils permettent de révéler la présence d'un déséquilibre au sein de l'écosystème et de mettre en évidence aussi précocement que possible ses modifications naturelles, ou provoquées. Une bonne connaissance de la biologie des espèces (mode de vie, stratégie de nutrition, reproduction, croissance…) est une condition essentielle à leur sélection comme bioaccumulateurs.

Les espèces choisies pour réaliser ce type de surveillance, doivent satisfaire à un certain nombre de critères :

- La sédentarité pour représenter la région où ils se développent
- Une durée de vie compatible avec les variations temporelles que l'on souhaite mesurer
- Une large répartition géographique, une abondance, présence tout le long de l'année et une grande taille pour offrir suffisamment de tissus pour les analyses.
- Un pouvoir d'accumulation vis-à-vis de la substance considérée
- Une facilité de prélèvement.

Beaucoup d'organismes marins accumulent des contaminants à de très fortes concentrations dans leurs tissus. Ces processus d'accumulation dépendent des taux d'assimilation, d'excrétion et de stockage de chaque élément (Phillips et Rainbow, 1993).

Le concept d'organisme sentinelle (Mussel Watch) s'est construit sur la base de recherches sur les modèles de métabolisme des contaminants chez les bivalves. Les limites du « Mussel Watch », ou de l'utilisation d'une seule espèce pour la surveillance de l'environnement, ont été soulignées dans de nombreux travaux (Soule, 1988 ; Rainbow et Phillips, 1993). L'utilisation de plusieurs espèces, représentant différents niveaux trophiques, a progressivement été considérée comme nécessaire pour une meilleure évaluation de l'impact des contaminants sur l'environnement.

I-3-1 La bioaccumulation :

La bioaccumulation est le processus par lequel un organisme vivant absorbe une substance à une vitesse plus grande que celle avec laquelle il l'excrète ou la métabolise. Elle désigne donc la somme des absorptions d'un élément par voie directe

I-3-2 La bioconcentration :

La bioconcentration est un cas particulier de bioaccumulation. Elle est définie comme le processus par lequel une substance (ou un élément) se trouve présente dans un organisme vivant à une concentration supérieure à celle de son milieu environnant. C'est donc l'accroissement direct de la concentration d'un contaminant lorsqu'il passe de l'eau à un organisme aquatique. Le facteur de concentration F_C est défini comme une constante issue du rapport de la concentration d'un élément dans un organisme en état d'équilibre à sa concentration dans le biotope. (Ramade, 1992).

I-3-3 La bioamplification

La bioamplification est le processus par lequel le prédateur concentre une substance (ou un élément) à un niveau supérieur à celui ou il se trouve dans la proie.

Le concept de bioaccumulation résulte de la balance nette des processus de capture, de stockage et d'excrétion d'une substance dans un organisme, due à une exposition dans l'eau, la nourriture, le sédiment et l'air (Neff, 2002). La pénétration, le stockage dans les organes cibles et l'élimination seront sous la dépendance des facteurs abiotiques du milieu, de la nature du contaminant et des caractéristiques physiologiques et biochimiques de l'organisme ou de l'espèce considérée.

Quand la contamination se fait, les barrières cutanées et respiratoires (pour la contamination directe), et intestinales (pour la contamination trophique) montrent des propriétés biologiques liées à leur structure et aux conditions physico-chimiques de l'environnement (température, pH, électrolytes, etc.)(Casas, 2005). La membrane plasmique est la structure primaire impliquée dans ces processus (Luoma, *etal*, 1982)

I-4 LES BIO INDICATEURS EN MEDITERRANEE

La moule méditerranéenne, *Mytilus galloprovencialis* est utilisée comme bioindicateur quantitatif de la contamination par les radionucléides et les métaux traces puisqu'elle est présente sur tout le littoral du bassin méditerranéen et de la mer noire (Fisher *etal*. 1987). Cependant on observe ces dernières années, une rareté voire une absence dans la distribution de cette espèce dans la partie Sud et Est de la Méditerranée. Ce changement résulte probablement de la destruction des habitats à cause du développement côtier, ou encore de l'interférence avec des espèces provenant de la mer Rouge (Nakhlé, 2003).

Au Liban, *Patella* sp est utilisée dans le contrôle du Hg, Cd, et Pb ainsi que *Brachidontes variabilis* (Nakhlé, 2003) et douze espèces d'hydrophytes de Méditerranée pour rechercher Ni, Cr et Cd (Zurayk, 2001).

En Turquie, Olgunoglu, 2008 utilise *Padina pavonica* et *Jania rubens* pour étudier Fe, Pb, Cu et Cd.

En Tunisie, Hamza-Chaffai en 1995, recherche Cd, Cu et Zn chez Diplodus et Scorpaena.

En Italie, Plusieurs espèces d'algues sont utilisées par Storelli, 2001, Ulva *lactuca, Codium vermilara, Enteromorpha prolifera* et des invertébrés *Paracentrotus lividus* et *Holothuria polii* pour quantifier les métaux traces Hg, Pb, Cd, Fe, Zn et Cu. Schintu *etal*.2007 travaillèrent sur d'autres espèces d'algues phéophycées (*Padina pavonica, Dictyota dichotoma),* Chlorophycées (Enteromorpha sp et *Ulva rigida),* Rhodophycées (*Corallina mediterranea)*

En Grèce, Sawidis, en 2001, utilise *Enteromorpha linza, Ulva lactuca et Cystoseira barbata* pour rechercher Pb, Zn, Cd, Cu, Mn et Ni.

En France, Lafabrie, 2007 recherche Cd, Co, Cr, Hg, Ni Pb chez une phanérogame *Posidinia oceanica* et un invertébré *Mytilus galloprovencialis* .Ce dernier était la matrice d'étude également de Casas en 2005 pour rechercher Hg, Cd, Pb, Cu et Zn.

En Espagne, Bergasa en 2009, utilise *Patella piperata* échantillonnés sur les cotes des iles canaries. Et Sanchiz, en 2001, travaille sur *Posidonia oceanica, Cymodocea nodosa , Caulerpa prolifera.*

En Algerie, Taleb (2007) utilise *Mytilus galloprovincialis* pour rechercher Zn, Cd, Pb Cu, Ni, Fe et Mg dans le port d'Oran. Soualili en 2007 recherche Zn, Cd, Cu, Fe, Pb chez *Paracentrotus lividus* aux abords du port d'Alger.

I-5 BIOLOGIE ET ECOLOGIE DES ESPECES ETUDIEES

1-5-1 Une Chlorophycée : L'Enteromorphe *Enteromorpha linza* (Linné, 1883)

Figure I-1: Touffes d'*Enteromorpha linza* dans leurs milieux naturels(Originale)

Les algues sont considérées comme producteurs primaires de la chaine alimentaire. Certains facteurs jouent un rôle dans la répartition des différentes espèces : nature du fond, agitation de l'eau, température, salinité, lumière, (Arzel *etal*, 1992). Les Enteromorphes sont des algues annuelles très communes qui se développent généralement en quantité très importantes, surtout au printemps, sur les rochers, et dans les cuvettes au niveau des étages médio-et infra-littoral. Elles sont fixées au substrat par un simili stipe étroit. Le thalle vert clair peut atteindre plusieurs centimètres. Ce sont des algues à structure palissadique, ayant la forme d'un tube dont le diamètre est assez constant chez un même individu, mais variable selon les espèces. Ce tube peut parfois être aplati, ou ramifié alternant des segments gonflés et des étranglements. La paroi du tube est formée d'une couche unique de cellules. Chaque cellule végétative possède un seul noyau et un seul chloroplaste (Julien, 2007).

Les Enteromorphes supportent très bien un ensoleillement important, ce qui peut entrainer une dessiccation temporaire lorsqu'elles sont présentes dans des zones découvertes par la marée. Espèces cosmopolites, supportant assez bien une faible salinité, elles sont communes dans les baies saumâtres (F.A.O, 1987).

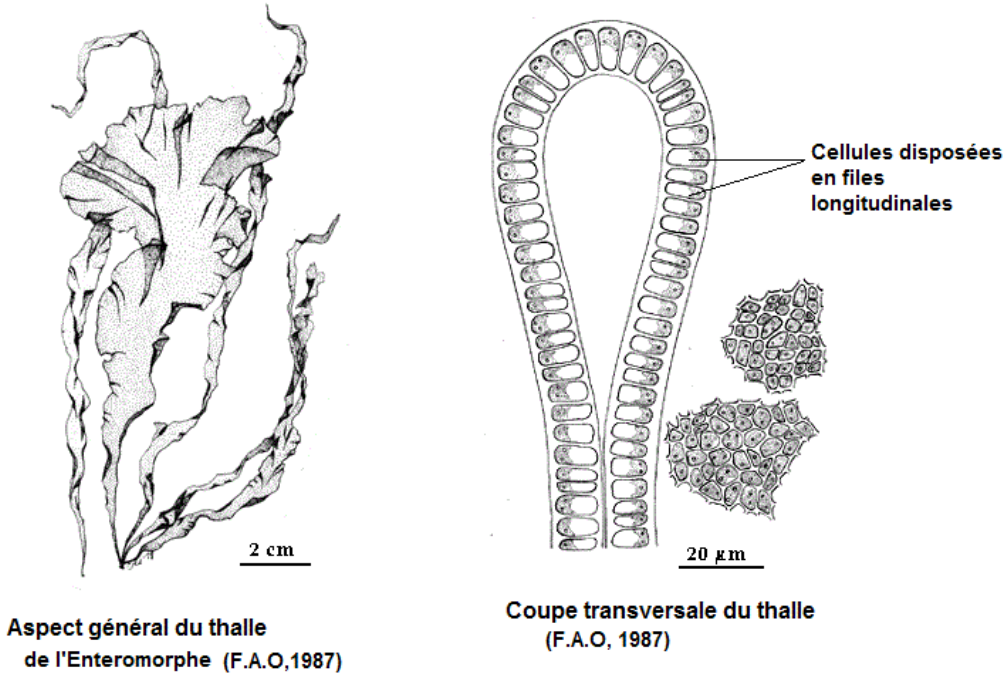


Figure I-2: Aspects externe et cellulaire du thalle de l'Enteromorphe

<u>Rang taxonomique</u>

Règne : *Plantae*

Embranchement : *Chlorophyta*

Classe : *Chlorophyceae*

Ordre : *Ulothricales*

Famille : *Ulvaceae*

Genre : *Enteromorpha*

Enteromorpha linza (Linné, 1883)

1-5-2 Une Chlorophycée : L'Ulve *Ulva lactuca* (Linné, 1753)

Figure I-3: Touffe d'*Ulva lactuca* en place (originale)

Ulva lactuca est une algue verte foliacée d'un vert brillant ou jaune clair, qui vit fixée par un très petit disque de fixation, surmonté d'un stipe très court. Elle est formée d'un thalle mince et aplati, souvent lobé, ne comportant que deux couches de cellules, possédant chacune un seul chloroplaste. Elle peut atteindre 1 mètre de longueur dans les eaux riches en matières organiques (Gayral, 1975)

L'Ulve pousse généralement au niveau de l'étage médio littoral supérieur à l'infra littoral, jusqu'à 10 mètres de profondeur. Cela lui permet de bénéficier d'un bon éclairage. Elle a une grande tolérance à la pollution et aux apports anthropiques, d'où une présence dans les ports, dans les zones de ruissellement d'eau douce, les flaques etc… Leur durée de vie est de quelques mois, mais on en trouve toute l'année, car ces individus se renouvellent, surtout au printemps et en été. Elle est considérée comme envahissante (Julien, 2010). Au départ, on a un sporophyte mature qui après une méiose donne des sporocystes. Ceux-ci libèrent des zoospores, qui à leur tour subissent une mitose et donnent des gamétophytes, qui après une

méiose donneront des gamétocystes qui vont libérer des gamètes qui évolueront en passant par une syngamie pour donner le zygote qui par mitose donnera un sporophyte mature (Gayral, 1975).

Rang taxonomique

Règne : *Plantae*

Embranchement : *Chlorophyta*

Classe *: Ulvophyceae*

Ordre : *Ulvales*

Famille : *Ulvaceae*

Genre :*Ulva*

Ulva lactuca (Linné, 1753)

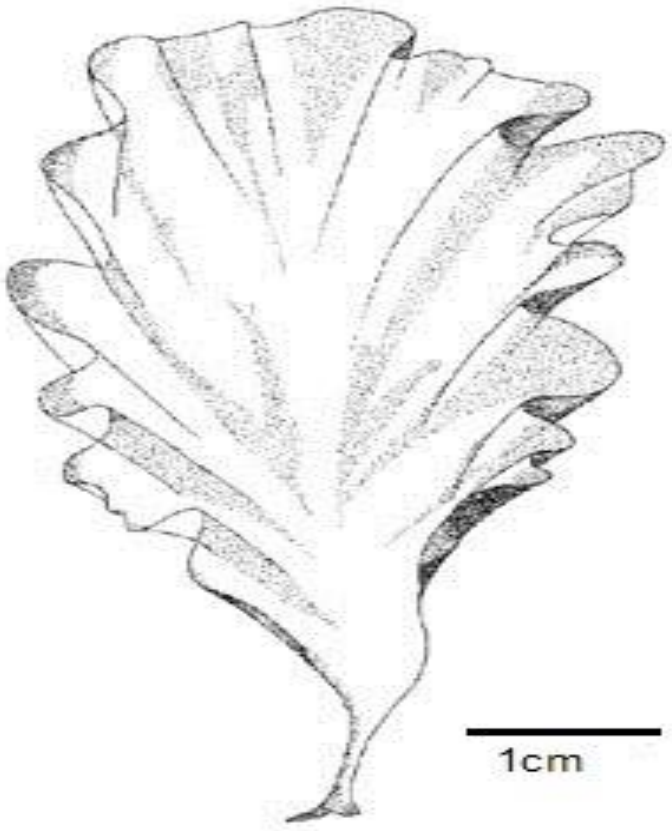


Figure I- 4 : Aspect externe du thalle d'*Ulva lactuca*

1-5-3 Une Rhodophycée : La Coralline *Corallina officinalis* (Linné, 1758)

Figure I-5 : *Corallina officinalis* dans son milieu naturel (Originale)

Les Corallines sont des rhodophycées, eucaryotes, en majorité des algues marines, avec plus de 564 espèces qui se trouvent sur les bords de mer à travers le monde. *Corallina officinalis* est une algue calcifiée qui pousse dans les zones basses et moyennes littorales, sur les cotes rocheuses. Les frondes de *Corallina officinalis* poussent en touffes qui se développent à partir d'une base. Ils sont segmentés, et ramifiés pour fournir la flexibilité dans l'eau de mer.

Corallina officinalis fournit un habitat pour de nombreux petits animaux qui se nourrissent de micro-organismes logés dans ses touffes denses. Sa taille varie de 1à 12cm de hauteur. Cette algue ne tolère pas l'effet desséchant de l'air et devient blanche en s'exposant au soleil (Gayral, 1975)

Après la fécondation, les spores diploïdes sont libérées et se développent dans un tétra sporophyte. Chaque tétra sporophyte contient des tétrasporanges.

Chaque tétrasporangium contient quatre spores. A maturité, la méiose se produit dans le tétrasporangium et tétraspores haploïdes sont libérées. Celles-ci croissent en plants males et femelles (Walker, 2009).

Figure I- 6 : Aspect général du thalle de *Corallina officinalis*

Rang taxonomique

Règne : *Plantae*

Embranchement : *Rhodophyta*

Classe : *Rhodophyceae*

Ordre : *Corallinales*

Famille : *Corallinaceae*

Genre : *Corallina*

*Corallina officinalis (*Linné, 1758)

1-5-4 Un mollusque gastéropode :

La Patelle géante *Patella ferruginea* (Gmelin, 1791)

Figure I-7 : Vues externe et interne de la coquille de *Patella ferruginea*

C’est la plus grande patelle de Méditerranée (jusqu’à 8 cm de diamètre). On reconnait la patelle géante facilement par sa taille, mais aussi par sa coquille marquée de cotes écailleuses. Pour survivre, elle doit adhérer au substrat en adaptant parfaitement le bord de sa coquille aux aspérités du rocher. Ce mollusque brouteur, ne se trouve que dans une très étroite bande du littoral rocheux, au dessus du niveau de la mer, dans une zone battue par les vagues (étage médio littoral). Il est capable de mener une vie ralentie, de supporter de longues dessiccations et des variations importantes de la salinité et de la température (Nakhlé, 2003).

Patella ferruginea est très peu mobile. Deux types de mouvements sont observables, l’un lié à la respiration de l’animal et l’autre aux déplacements. Dans l’état actuel des connaissances, des études ont montré que l’accroissement de la coquille répond à deux rythmes distincts : le premier, saisonnier, est lié à la croissance biologique normale. Le deuxième irrégulier, résulte des changements de « domicile » ; l’animal doit sécréter les matériaux nécessaires à l’ajustement de sa coquille à un emplacement nouveau. Des variations de formes et de colorations de la coquille, sont également notées selon les régions, témoignant de la grande faculté d’adaptation de l’espèce. (Laborel-Deguen *etal*, 1990 ; Culioli, 2003 ; Nakhlé, 2003)

L’espérance de vie des patelles est estimée à 10-12 ans.

D’après des observations réalisées en Algérie et en Corse, la période de reproduction se situe entre septembre et décembre. Elles sont hermaphrodites protandres, c'est-à-dire qu’elles sont d’abord males et changent de sexe pour devenir femelles (Nakhlé, 2003). Les prédateurs des patelles sont les crabes et les goélands essentiellement sur les petites tailles. Quand on récolte les patelles, on détruit en même temps ses effectifs de juvéniles car ils vivent fixés sur les coquilles des adultes.

La patelle se nourrit essentiellement d’organismes ou débris qu’elle gratte sur les rochers. Elle broute les algues brunes, vertes et rouges. La jeune larve se nourrit généralement d’algues microscopiques jusqu’à sa métamorphose et sa fixation (FAO, 1987).

Rang taxonomique

Règne : *Animalia*

Embranchement : *Mollusca*

Classe : *Gastropoda*

Ordre : *Archaeogastropoda*

Super-famille : *Patelloidea*

Famille : *Patellidae*

Sous-famille : *Patellinae*

Genre : *Patella*

Patella ferruginea (Gmelin, 1791)

I-5-5 Un échinoderme : L'oursin livide *Paracentrotus lividus* (Lamarck, 1816)

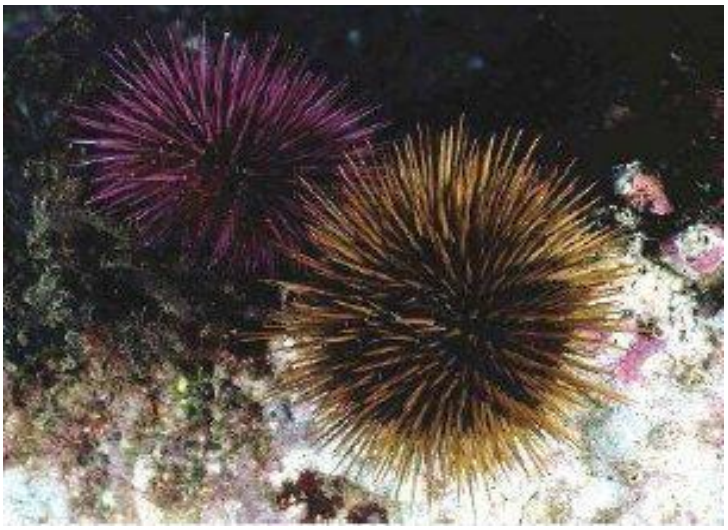


Figure I- 8 : Oursins dans leurs milieux naturels (Originale)

Oursin commun, particulièrement en Méditerranée. Les piquants, assez longs, autour de 3cm, sont lisses et épais. Le test est régulier, arrondi (contour circulaire), peu élevé, aplati en face ventrale, il présente une symétrie pentaradiée qui permet de distinguer 10 secteurs

reliant la bouche et l'anus. La taille du test se situe entre 5 et 7 cm. Test et piquants compris, la moyenne est d'environ 8cm.

L'oursin livide vit sur les fonds rocheux, les herbiers de posidonies jusqu'à 30m de profondeur. C'est un herbivore benthique. Il se nourrit principalement d'algues rouges (Bay-Nouailhat, 2005).

Paracentrotus lividus est une espèce gonochorique(les sexes sont séparés) et ovipare à fécondation externe. Le système reproducteur est composé de cinq gonades. La reproduction suit un cycle annuel : le développement des gonades a lieu durant l'été et l'automne, la maturation se déroule le long de l'hiver. Les gamètes sont ensuite libérés au printemps, début été. Une fois fécondé, l'œuf se segmente pour donner une larve pélagique à symétrie bilatérale ; celle-ci subira une série de transformations (métamophoses) avant de donner un jeune oursin.(Weinberg, 1996).

Figure I-9 : Test nu de *Paracentrotus lividus*

<u>Rang taxonomique</u>

Règne : *Animalia*

Embranchement : *Echinodermata*

Sous-embranchement : *Eleutherozoa*

Super-classe : *Cryptosyringida*

Classe : *Echinoidea*

Sous-Classe : *Euechinoidea*

Super-ordre : *Atelostomata*

Ordre : *Echinoida*

Famille : *Echinidae*

Genre :*Paracentrotus*

Paracentrotus lividus (Lamarck, 1816)

CHAPITRE II

PRESENTATION DES SITES D'ETUDE

Initialement, deux sites ont été choisis pour cette étude représentant la partie extrême ouest du littoral algérien. Ces deux sites sont les deux localités côtières de Ghazaouet et Béni-Saf. Ils ont fait l'objet de prélèvements d'échantillons depuis l'année 2000 jusqu'à 2010. Pour compléter la carte de pollution de cette partie du littoral, la baie de Honaine a également fait l'objet d'échantillonnages répétés depuis 2008.

II-1 LE SITE DE GHAZAOUET :

Ghazaouet est située à l'Ouest de l'Algérie : latitude 35°06'Nord- longitude 1°52' Ouest. Elle se trouve à 80 km au Nord du chef lieu de la wilaya de Tlemcen et à 50Km de la frontière marocaine (Figure II-1).

Elle s'est développée de part et d'autre de deux Oueds Ghazouana et El Ayadna qui prennent leurs sources à 1136 m d'altitude dans le djebel Fillaoucene (massif montagneux des Traras) (M.A.T.E, 2006). Mis à part le site abritant le port et le vieux centre urbain, la totalité de la côte est constituée de falaises très abruptes. (METAP, 2000). Sur le plan géologique, le massif de Traras est la principale unité structurale de la zone côtière. Le calcul du Q_2 d'Emberger nous a permis de situer Ghazaouet dans l'étage bioclimatique semi-aride à hiver chaud.

$$Q2 = \frac{1000.\mathrm{P}}{(\mathrm{M}-\mathrm{m}).(\frac{\mathrm{M}+\mathrm{m}}{2})}$$

P: Pluviosité moyenne annuelle (somme des moyennes de précipitations annuelles)

M: moyenne des maxima du mois le plus chaud

m: moyenne des minima du mois le plus froid

Dans la baie de Ghazaouet, par vent soufflant de l'Ouest, un courant est issu de l'étranglement formé par les ilots des deux frères et des deux sœurs, et la pointe Ouest. Ces courants influent sur l'épandage des polluants dans la région (L.E.M, 1997).

Figure II-1 : ville de Ghazaouet

Tableau II-1: Rejets de métaux lourds d'origine domestique à Ghazaouet (M.A.T.E, 2007)

Estimation des rejets en mer En métaux lourds	Zone ouest	G13etG14	Zone est et front de mer	Total rejet en mer	Total rejet en mer
unités	g/j	g/j	g/j	g/j	Kg/an
Cu	5,75	0,5	2	8,25	3,0
Zn	4,6	0,4	2,8	7,8	2,8
Pb	11,5	1	4	16,5	6,0
Cd	11,5	1	4	16,5	6,0
Fe	2588	225	2040	4853	1771

G13, G14 : Centre ville de Ghazaouet, Exutoire Oued Ghazouana

La région de Ghazaouet, présente un tissu industriel plus ou moins diversifié, représenté essentiellement par l'unité ALZINC (Société Algérienne de Zinc) qui est une

filiale de l'entreprise METANOF. Cette unité a pour objet, la production et la commercialisation du zinc et de ses alliages, de l'acide sulfurique, du cuivre cathodique.

II-1-1 Principaux rejets de l'unité ALZINC

II-1-1-1 Rejets liquides

L'ensemble des rejets liquides provenant du complexe sont déversés dans un réseau de collecte composé de deux caniveaux qui aboutissent à la mer. Ces rejets sont composés des eaux de lavage, de refroidissement, de fonctionnement. Les déchets de type huiles usagées sont en grande partie stockées dans des futs et remises à Naftal, pour leur recyclage éventuel.

II-1-1-2 Rejets atmosphériques

Les principaux rejets gazeux vers l'atmosphère sont identifiables principalement au niveau de l'unité d'acide sulfurique quand il y a une mauvaise conversion de SO_2 ou durant des arrêts et redémarrages de cette unité. Ces rejets se produisent lors de la production de zinc selon le procédé d'électrolyse et sont composés de :

- Poussières contenant du Zinc et du Cadmium provenant du procédé de fonte des cathodes
- Poussières contenant des métaux lourds provenant du maniement des matières premières et du produit de grillage
- Des aérosols, contenant du Zinc, du Cadmium et de l'acide sulfurique provenant du traitement des résidus.
- Du gaz perdu, contenant de l'anhydride sulfurique (H_2SO_3) provenant de la production d'acide sulfurique

Il est important de signaler que les émissions de SO_2 vers l'atmosphère ont donné lieu avant la rénovation de l'unité (réalisée en Septembre 2001) à diverses plaintes en raison des pics de pollution survenus durant certaines phases d'exploitation (D.E.T, 2004).

II-1-1-3 Rejets solides

Prés de 500.000 tonnes de boues de lixiviation de zinc sont stockées sauvagement sur des falaises surplombant la mer, 20,000 t/an continuent d'être produites. Plus de 8000 tonnes de boues cuivriques, ont été recyclés en 2004 au sein de l'usine pour la fabrication de cuivre. Des résidus de Thallium, hautement toxiques, provenant de l'atelier de cadmium, ont été stockés au sein de l'usine dans deux cuves souterraines à ouverture par trappes, d'une contenance de 1 mètre cube chacune. (D.E.T, 2004).

II-1-2 Chronologie des pratiques à ALZINC

2001 : Mise en place d'un dispositif de réduction des émissions gazeuses (SO_2) (Réduction du taux de soufre rejeté de 0.2 à 0.04%). Renouvellement des fours de séchage et d'absorption.

2005 : Création d'un nouveau site de stockage des résidus de traitement dont la durée de vie est estimée à 10 ans.

2006 : certification ISO 14001.

A venir : transfert des déchets stockés sur la crête de falaise avec création d'un centre de stockage de déchets ultimes (CSDU) hors de la bande littorale en concertation avec la direction de l'environnement de la wilaya de Tlemcen et du Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement.(M.A.T.E, 2006).

II-2 LE SITE DE BENI-SAF

Béni-Saf est située sur la côte nord-ouest de l'Algérie : latitude 35° 16'Nord –longitude 1° 28' Ouest. Elle est distante de 33 Km du chef lieu de la wilaya d'Ain- Témouchent dont elle dépend. (Figure II-2).

La daïra de Béni-Saf s'étend sur une superficie de 17414 Ha. L'espace littoral est jalonné par des plages qui drainent un flux considérable d'estivants. Le port de Béni-Saf est l'un des premiers ports de pêche avec une production moyenne de 5000 tonnes/an (P.D.A.U, 1996). La zone industrielle de Béni-Saf se limite à une seule unité fonctionnelle : la cimenterie dont les influences des rejets atmosphériques de la région sont néfastes sur l'environnement.

Les reliefs surplombant la mer, sont formés de falaises abruptes, taillées dans des formations gréso-sableuse, peu consolidées (A.N.A.T, 1996). Le calcul du Q_2 d'Emberger permet de situer Béni-Saf dans l'étage bioclimatique semi-aride à hiver chaud

Figure II-2 : Cimenterie de Béni Saf

II-3 LE SITE DE HONAINE

Honaine est située à mi-distance entre les deux sites de Ghazaouet et de Béni-Saf, à une altitude de 15 m. Ses coordonnées Lambert sont : 35° 10’ latitude Nord et 1°39’ longitude ouest. Cette ville historique se situe à 69 Km du chef lieu de la wilaya de Tlemcen.(Figure II-3).

Honaine se trouve dans une petite baie à 52 Km de la frontière algéro-marocaine. La région est formée par un substratum primaire granitique. Des mouvements tectoniques profonds ont crée un important métamorphisme régional (P.D.A.U, 2005). Le climat et l’étage bioclimatique sont identiques à ceux retrouvés à Ghazaouet et Béni-Saf. Les principales sources de pollution de la région sont :

- La pollution par des rejets d’eaux usées d’origine domestique.
- La pollution par la présence de macro déchets et de matières organiques fermentescibles abandonnés surtout par l’affluence de touristes en périodes estivales.

Figure II-3 : Le port de Honaine

CHAPITRE III

MATERIEL

ET METHODES

III-1 PRELEVEMENT ET MINERALISATION DES ECHANTILLONS

III-1-1 Choix des stations de prélèvement

Plusieurs campagnes d'échantillonnages ont été réalisées sur les deux sites de Ghazaouet et Béni-Saf, respectivement aux stations A-B et C-D (Figure III-1), pendant plus de dix années 2000 à 2011. A partir de l'année 2008, ont été inclus les stations de Lebsit E et Tafsout F à l'intérieur de la baie de Honaine, afin de compléter la carte de pollution sur cette partie du littoral extrême ouest algérien. (Figure III-1).

Pour Ghazaouet, la station A, se situe à proximité du point de rejet des eaux industrielles de l'usine d'électrolyse de zinc(ALZINC) et la station B à l'intérieur du port, au niveau de la jetée Est.

Pour Béni-Saf, la station C est à l'intérieur du port, au niveau de la jetée, par contre la station D se trouve à l'extrême ouest de la plage, au pied de l'aquarium.

Pour Honaine, la station de Lebsit E se situe sur la petite plage de Honaine et la station de Tafsout F se trouve à l'extérieur du port, de l'autre coté de la jetée Est.

Les sédiments, les algues et les invertébrés marins ont été échantillonnés à ces points de prélèvements.

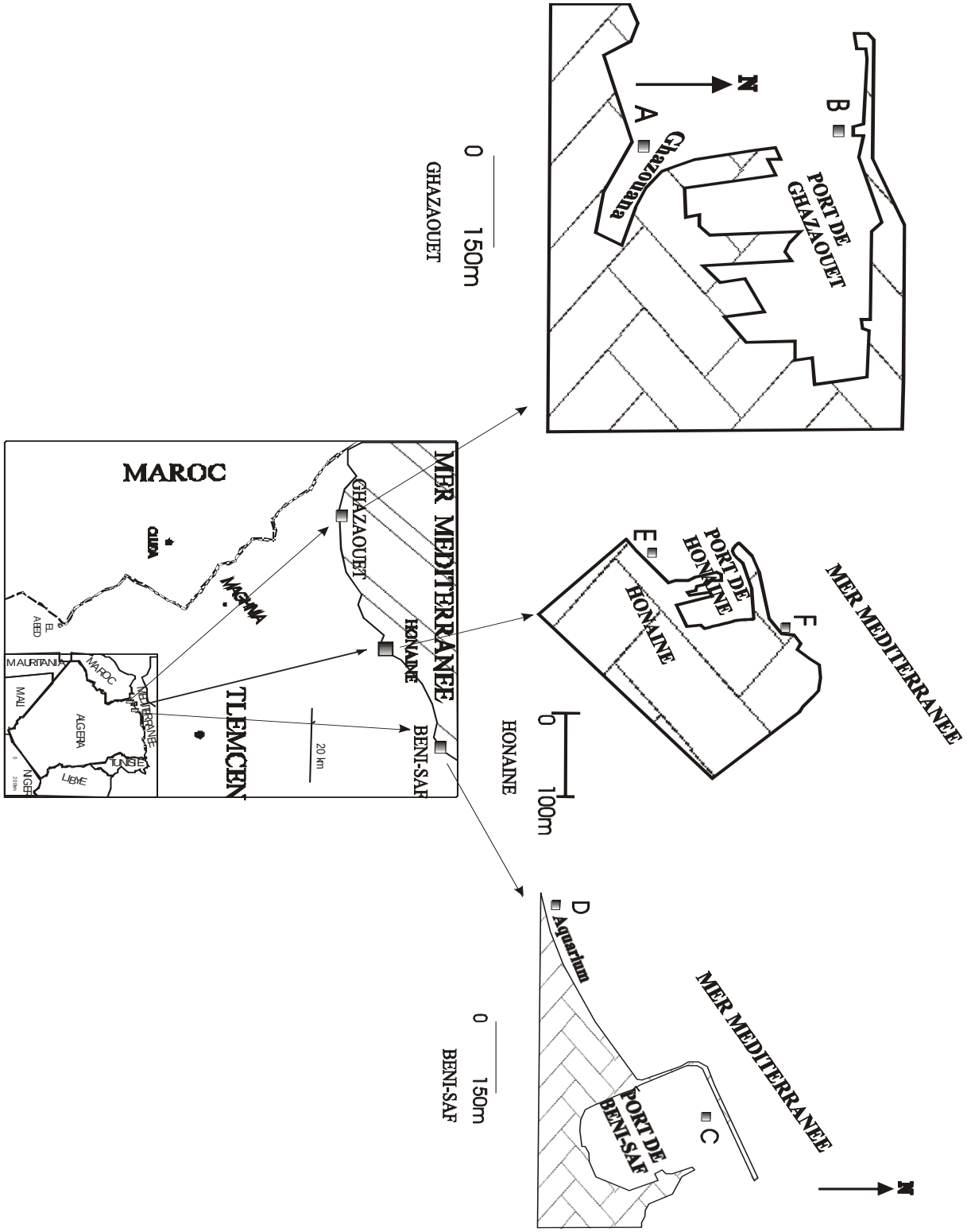


Figure III-1 : Localisation des sites (Ghazaouet, Béni-Saf et Honaine) et des stations de prélèvement (A, B, C, D, Eet F) des échantillons de l'étude.

III-1-2 Prélèvements

III-1-2-1 Sédiments

Les sédiments de surface ont été raclés, prélevés, stockés dans des sachets en plastique et séchés à température ambiante au laboratoire.

III-1-2-2 Algues

Les thalles prélevés à la main, sont mis dans des bocaux en verre et transportés au laboratoire pour être séchés à température ambiante.

III-1-2-3 patelles et oursins

Une dizaine d'individus de patelle et d'oursin sont détachés des rochers à l'aide d'un couteau en acier inoxydable, puis mis dans des sachets en plastique et transportés au laboratoire. Ils ont été conservés au congélateur jusqu'à la dissection et la minéralisation.

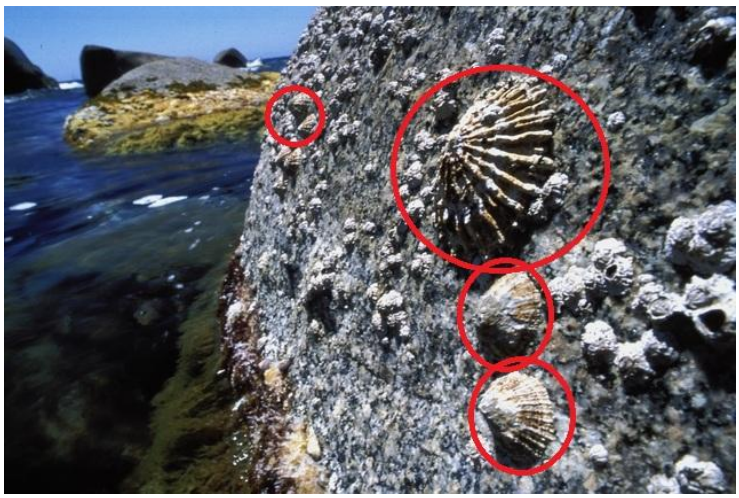


Figure III-2: Les patelles dans leur milieu naturel (originale)

III-1-3 Séchage, tamisage et dissection

III-1-3-1 Sédiments et algues

Les sédiments et les algues ont été et séchés à température ambiante au laboratoire Une opération de tamisage a permis de retenir la fraction inférieure à 63µm pour toute l'étude. Ongley *etal*, (1982) et Lick, (1982) ont montré l'importance, du point de vue géochimique, de la fraction inférieure à 63µm.

III-1-3-2 Dissection

A l'aide d'un scalpel, nous retirons la partie molle (composée essentiellement de la gonade et du tube digestif) de la coquille, et nous pesons 3 à 4g de cette matière fraiche de patelle et d'oursin et nous les plaçons dans des boites de pétri.

III-1-4 Minéralisation

Le but de la minéralisation est la destruction de la matière organique, puis la mise en solution des métaux organiquement liés par leur oxydation dans un milieu d'acides forts qui les transforme en ions métalliques libres.

III-1-4-1 sédiments

La technique de digestion totale consiste à peser 1g de sédiment broyé, lui ajouter 10 ml d'acide fluorhydrique (HF 40%), à chaud (100°C pendant 8heures). Après évaporation quasi-totale, ajouter un mélange de 6ml d'acide chlorhydrique (HCl) et 2ml d'acide nitrique (HNO_3) à chaud à 100°C. Lorsque tout le solide a disparu, évaporer l'excès d'acide, et introduire 5ml d'eau bidistillée afin de solubiliser les métaux et ajuster à 25ml.

III-1-4-2 Algues

Des fractions aliquotes d'environ 850 mg de poids sec sont digérées par 5ml d'acide perchlorique ($HClO_4$) à 80°C pendant 1 heure, ensuite après évaporation de cet acide nous ajoutons un le mélange d'acide chlorhydrique (HCl) et d'acide nitrique (HNO_3) dans le rapport (3 :1) jusqu'à disparition totale du substrat. Après évaporation nous ajustons à 20 ml avec de l'eau bidistillée. La solution est conservée dans des godets pour l'analyse par spectrophotométrie (Kut *etal*, 1999)

III-1-4-3 Patelle et Oursin

La méthode sèche est celle qui est appliquée pour la digestion : Les échantillons sont pesés (3à 4g) et placés dans l'étuve à une température de 110°C pendant 03 heures. Ils sont ensuite placés dans un four à moufle pendant 15min à 450°C puis ils sont humectés avec de l'acide nitrique (HNO_3) et replacés dans le four à 350°C pendant 1h30min.

III-1-5 Filtrations

Les solutions obtenues des différentes minéralisations ont été filtrées en utilisant un swinex et le papier filtre de porosité 0,45 µm. Elles ont été ajustées à 25ml puis elles ont été mises dans des godets et conservées au frais jusqu'à analyse par spectrophotométrie d'absorption atomique (Calapaj, 1978 ; Kingston et Jassie, 1988 ; Loring et Rantala, 1992 ; Dali youcef, 2005).

III-2 DOSAGE DES METAUX

Le dosage des métaux est réalisé par la spectrophotométrie d'absorption atomique avec flamme (SAA). Cette méthode est appliquée pour les sédiments et pour le matériel biologique (Pinta *etal*, 1980).

Une solution contenant l'élément métallique à doser est injectée dans une flamme dans laquelle les éléments tendent à rester à l'état fondamental. Une radiation de longueur d'onde caractéristique de l'élément à doser provenant d'une lampe à cathode creuse est émise à travers la flamme. En absorbant cette énergie, les atomes passent à l'état excité. La baisse de l'intensité de la radiation due à l'absorption d'énergie est mesurée par un spectrophotomètre, et elle est fonction du nombre d'atomes présents sur le chemin de la radiation à tout moment (Delval, 1984). L'intensité de l'absorption dépend directement du nombre de particules absorbant la lumière selon la loi de Beer Lambert selon laquelle l'absorbance est proportionnelle au coefficient d'absorption spécifique a, au trajet optique b et à la concentration c.

$$A = abc$$

Ou $A = \log l_o/l$

I= intensité après absorption par les atomes

l_o= intensité initiale de la source lumineuse

Cependant en pratique, cette relation n'est pas toujours vérifiée. On n'obtient pas toujours une droite d'étalonnage. C'est le cas si la concentration devient trop élevée. La gamme de dosage est le domaine dans lequel la droite d'étalonnage est pratiquement une droite. Il est limité pour les faibles concentrations par la limite de détection et pour les fortes concentrations par l'erreur sur la fidélité : à une très forte variation de la concentration

correspond une faible variation de l'absorbance. La gamme de dosage est généralement donnée par le constructeur. Elle dépend de la raie de dosage utilisée. (Daniel, 2009)

En mode flamme, la limite de détection est de l'ordre du ppm. La sensibilité des dosages en mode flamme est limitée par des réactions secondaires (évaporation) et par le temps très court de passage dans la flamme. Un certain nombre de perturbations (interférences) peuvent entacher d'erreurs les résultats obtenus. Ces interférences sont d'ordre : spectrales, physiques, chimiques, d'absorption non spécifique :

-Les perturbations spectrales : une raie d'absorption d'un composant de la matrice coïncide avec la raie d'émission de résonnance de la source

-Les perturbations physiques : concernent les phénomènes de viscosité et de tension superficielle. Une faible viscosité et une faible tension conduiront pour une même concentration à des valeurs de l'absorbance plus élevées.

- Les perturbations chimiques : les atomes présents dans la flamme n'absorbent que s'ils sont à l'état fondamental. A l'état excités ou ionisés, ils n'absorberont pas.

- Les perturbations d'absorption non spécifiques : elles sont dues à la présence dans la flamme de molécules qui absorbent l'énergie de la lampe. Cette absorption moléculaire s'ajoute à l'absorption atomique et donne une réponse par excès.(Vandegans *etal*, 1997).

L'appareil de mesure utilisé est de type AURORA AI 1200 (2006). Les raies d'émission et les limites de détection de l'appareil sont regroupées dans le tableau III-1.

Tableau III-1 : Raies d'émission et limites de détection des différents métaux dosés au spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme

Eléments	Longueur d'onde (nm)	Limites de détection (ppm)
Cadmium	228.8	0.03
Cuivre	324.7	0.05
Plomb	283.3	0.10
Zinc	213.9	0.05
Fer	248.3	0.20

La concentration du métal dans l'échantillon est calculée selon la formule :

$$C=\frac{C1\ x\ V}{P}$$

C : Concentration du métal de l'échantillon en mg/kg

C1 : Concentration de la solution échantillon en mg/l

V : Volume final de la solution de minéralisation en ml

P : Masse de l'échantillon en g

III-3 LES TESTS STATISTIQUES

III-3-1 Comparaison de moyennes : ANOVA et test de Student

Les relations entre différentes variables ont été analysées par des tests statistiques comme l'analyse des variances (ANOVA). En effet, les écarts observés entre les estimations peuvent être uniquement le fruit des fluctuations fortuites d'échantillonnage. Ce test permet

de s'en assurer. Le test ANOVA, permet également de savoir, dans une étude à plusieurs variables, (espèces, année, station) laquelle influe le plus sur les moyennes finales (teneurs moyennes en métaux). Les valeurs des résultats de l'analyse de la variance, permet de vérifier la valeur du F de Fisher et sa probabilité « p » : Si F est inférieur à 5% ($p<0,05$), l'hypothèse nulle est rejetée, donc la différence entre les moyennes est hautement significative (Ramousse *etal*.,1996). Les valeurs moyennes obtenues pour différents échantillonnages ont été comparées 2 à 2 par des tests de comparaison de moyennes (test t de Student).

III-3-2 Analyse en composantes principales

Des analyses en composantes principales (ACP) ont permis de traiter de façon plus synthétique des fichiers comprenant différents échantillons (individus) affectés de plusieurs paramètres (variables quantitatives).

L'analyse en composantes principales est un ensemble de méthodes permettant de procéder à des transformations linéaires d'un grand nombre de variables intercorrélées de manière à obtenir un nombre relativement limité de composantes non corrétées. Cette approche facilite l'analyse en regroupant les données en des ensembles plus petits et en permettant d'éliminer les problèmes de multicolinéarité entre les variables. (Vogt, 1993).

Un ensemble de n individus, associé à un ensemble p variables peut être représenté sous la forme d'un nuage de points dans un espace de dimension p. Le nuage de points représentant les individus est « centré-réduit » ce qui permet de donner la même « importance » à chaque variable dans le calcul des distances entre individus (Volle, 1985). Le but de l'ACP est de représenter ce nuage dans un espace de dimension réduite.

Ces études statistiques simples et multidimensionnelles ont été effectuées à l'aide du logiciel MINITAB 16.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

VI-1- ALGUES

Les tableaux concernant les algues sont données en annexes 1.

La ligne horizontale dans chacune des figures indique la valeur moyenne de références pour chaque élément d'après l'AIEA-392, (AIEA, 2005)

VI-1-1 ENTEROMORPHE

Les figures IV-1-3 montrent les résultats des analyses des éléments métalliques (Zn, Pb, Cu, Cd et le Fe) obtenus à partir d'un grand nombre d'échantillon analysé par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) sur une durée de 10 ans. Nous comparons les concentrations métalliques moyennes annuelles entre les années 2000 à 2009 ainsi que les stations de chaque région (A et B de Ghazaouet et C et D de Beni-saf) et finalement les deux régions entre elles.

VI-1-1-1 Ghazaouet

Pour Ghazaouet, la figure IV-1 permet de donner les valeurs des concentrations en Zinc, Plomb, Cuivre et Cadmium, de l'année 2000à 2004 aux stations A et B.

Apriori, l'année 2004, et la station A présentent les taux les plus élevés pour le Zinc, le Cuivre et le Cadmium. Pour le plomb, c'est plutôt l'année 2000 et la station A qui présentent les plus fortes concentrations. Le Fer n'a pas été dosé dans cette région, pendant cette période. Pour le Zinc, et le cuivre toutes les valeurs restent en dessous des normes établies par l'AIEA-392,2005 qui sont respectivement de 128 mg/kg de Poids sec, et de 23,2mg/kg. Pour le plomb et le cadmium, les valeurs obtenues sont supérieures aux normes respectivement de 0,574 mg/kg et 0,0173 mg/kg.

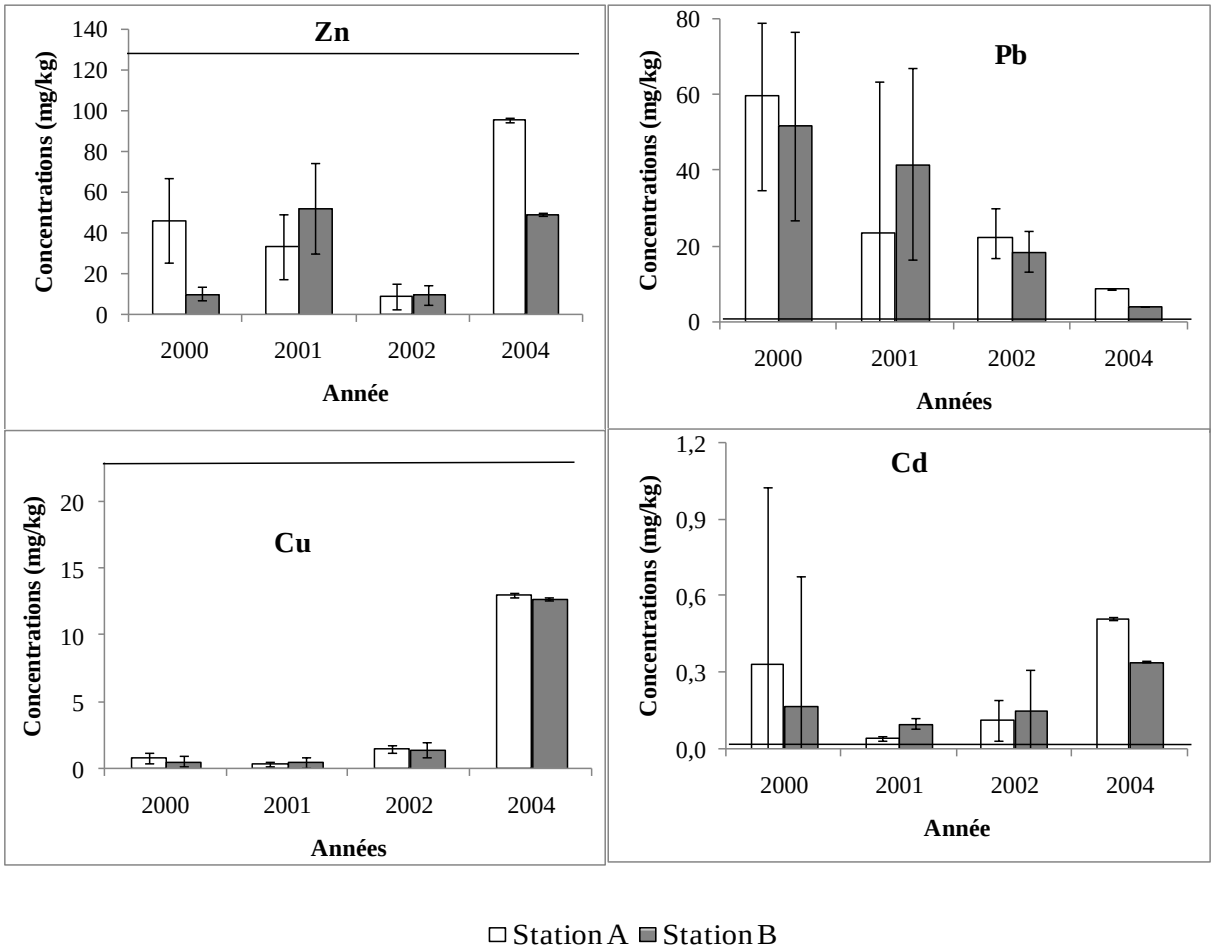


Figure IV-1 : Comparaison des teneurs métalliques moyennes annuelles chez *l'enteromorphe* entre les années et les stations à Ghazaouet

l'ANOVA 2, ne révèle aucune différence significative inter stations pour l'accumulation des 04 métaux. (p (colonnes)>0,05) Cependant, on observe une différence hautement significative quelque soit la station étudiée pour le plomb et le cuivre (p=0,03 et p= 6.10^{-6} . Par contre pour le zinc et le cadmium, il n'y a aucune différence significative entre les teneurs moyennes et ceci pour les deux stations étudiées A et B à Ghazaouet (p =0,19 et p=0,07).

VI-1-1-2 Beni-saf

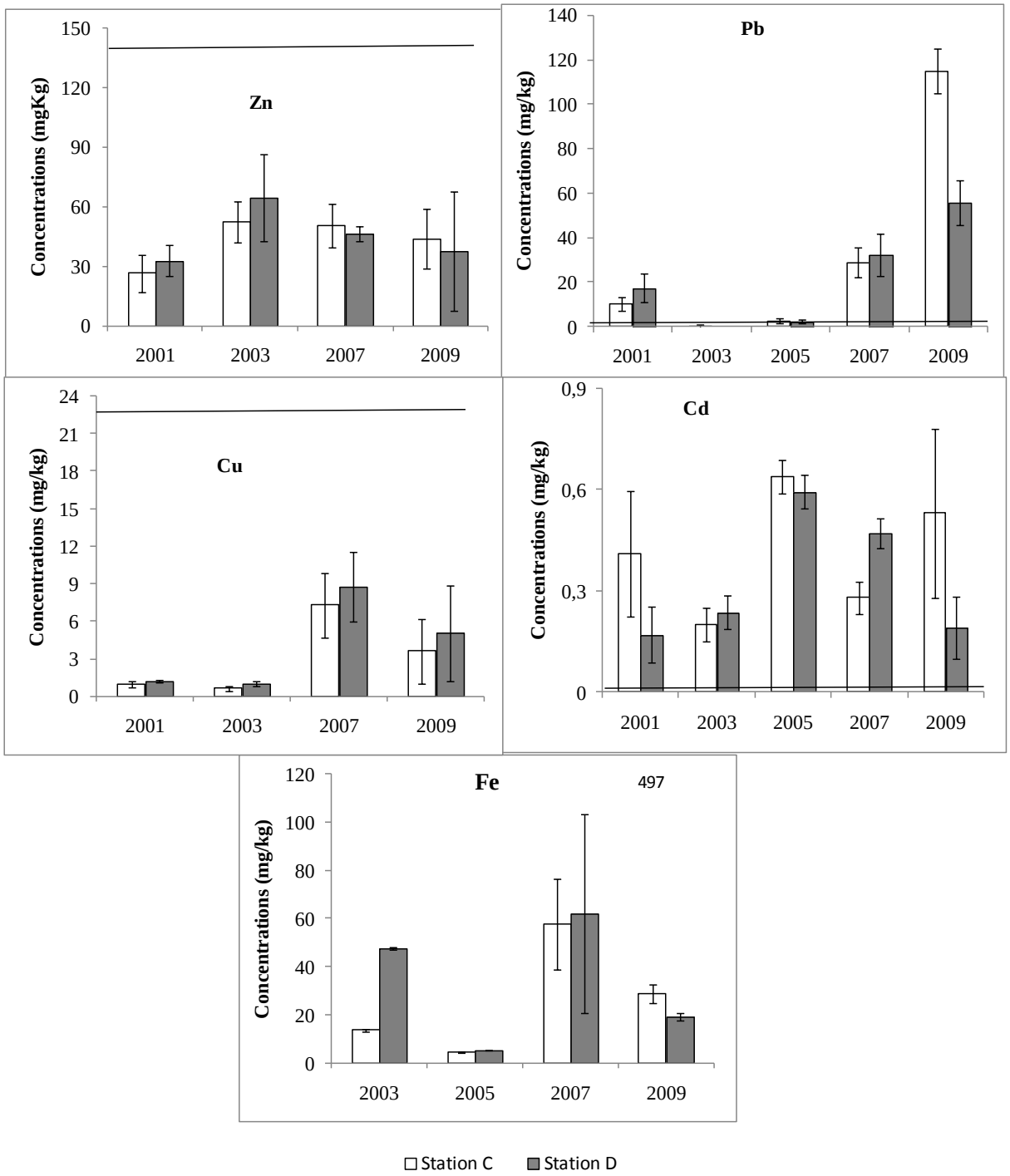


Figure IV-2 Comparaison des teneurs métalliques moyennes annuelles chez *l'enteromorphe* entre les années et les stations à Béni-Saf

La station de Béni-Saf, représentée par la figure IV-2, donne des valeurs annuelles moyennes, entre les années 2001 et 2009 pour les concentrations en zinc, plomb, cuivre, cadmium et fer aux stations Cet D. Les valeurs fluctuent d'une station à une autre et d'une

année à une autre. Avec quelques pics pour le zinc en 2003, pour le plomb en 2009 et pour le fer en 2007.

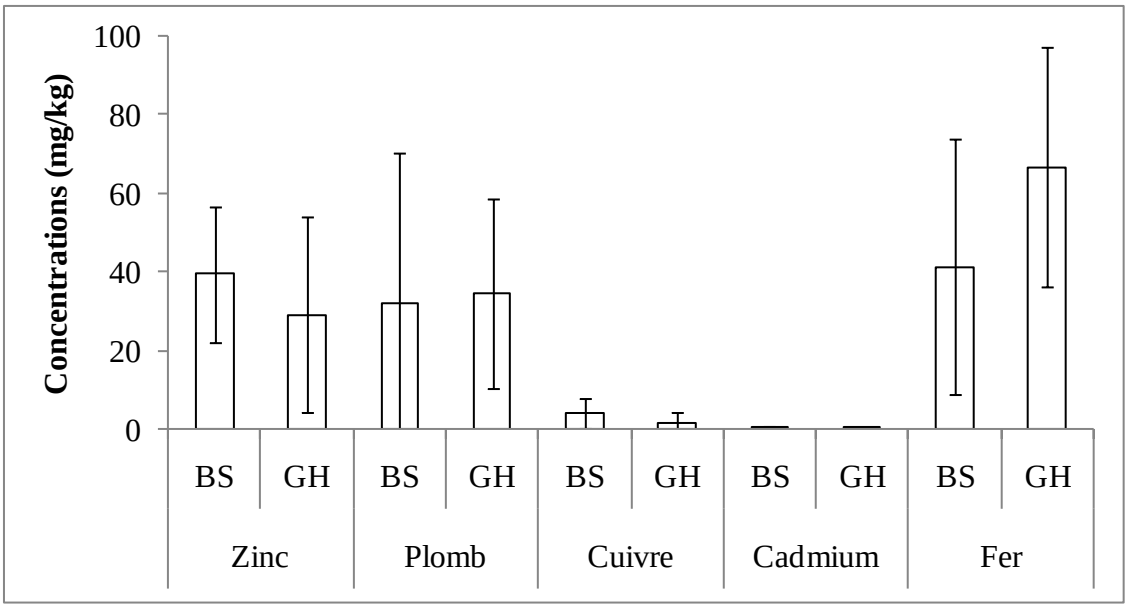
Pour Beni- saf, l'ANOVA2 utilisée pour effectuer cette comparaison ne donne aucune différence significative dans les stations entre les teneurs moyennes des métaux lourds (p(colonnes)>0,05.

Pour la variabilité inter années, les résultats de l'ANOVA 2 donnent des différences significatives pour le plomb (p (lignes)=0,04) et hautement significatives pour les teneurs moyennes en Cuivre. Cette différence significative provient d'un pic en plomb à partir de l'année 2007 (32,42 mg/kg en 2007 et 56,03 mg/kg en 2009) alors que pour les années antérieures, les valeurs étaient faibles quelque soit la station d'échantillonnage.

De même pour les teneurs en cuivre, le pic est révélé à partir de l'année 2007 également (Teneurs faibles pour les années précédentes).

Cependant, on ne note aucune différence significative quant aux valeurs moyennes du zinc, du cadmium et du fer (p>0,05) respectivement p=0,058 ; p=0,25 ; p=0,08

Pour Ghazaouet et Béni-Saf, nous constatons un effet « année » concernant les teneurs moyennes en plomb et en cuivre. Par contre, il n'y a pas un effet station observée dans les deux sites d'échantillonnages.



BS (Beni saf) GH (Ghazaouet

Figure IV-3 Comparaison des teneurs métalliques moyennes annuelles chez *l'enteromorphe* entre les régions étudiées Ghazaouet (GH) et Béni-Saf (BS)

Le test T de Student a été adopté pour comparer entre la variabilité d'accumulation des métaux lourds chez l'enteromorphe des deux régions (Béni-Saf et Ghazaouet).

Les résultats montrent une différence significative pour les teneurs moyennes de zinc ($p<0,05$). On constate une accumulation en zinc chez l'enteromorphe à Béni-Saf plus importante que Ghazaouet (39,44mg/kg de PS à Béni-Saf, contre 29,15 mg/kg de PS à Ghazaouet). Il faut remarquer que ces deux valeurs restent en dessous de la valeur recommandée par l'AIEA pour les algues et qui est de 128mg/kg de poids sec. (IAEA-392, 2005).

Pour le plomb, nous constatons qu'il n'y a pas de variabilité inter régions (31,85mg/kg à Béni-Saf et 34, 72mg/kg à Ghazaouet) ($p>0,05$) . Ces valeurs sont nettement supérieures aux valeurs recommandées par l'AIEA (0,574mg/kg de PS (AIEA-392, 2005))

Pour le cuivre, la variabilité entre la région de Béni-Saf et Ghazaouet reste hautement significative avec une valeur moyenne nettement supérieure à Béni-Saf(3,84 mg/kg de PS) par

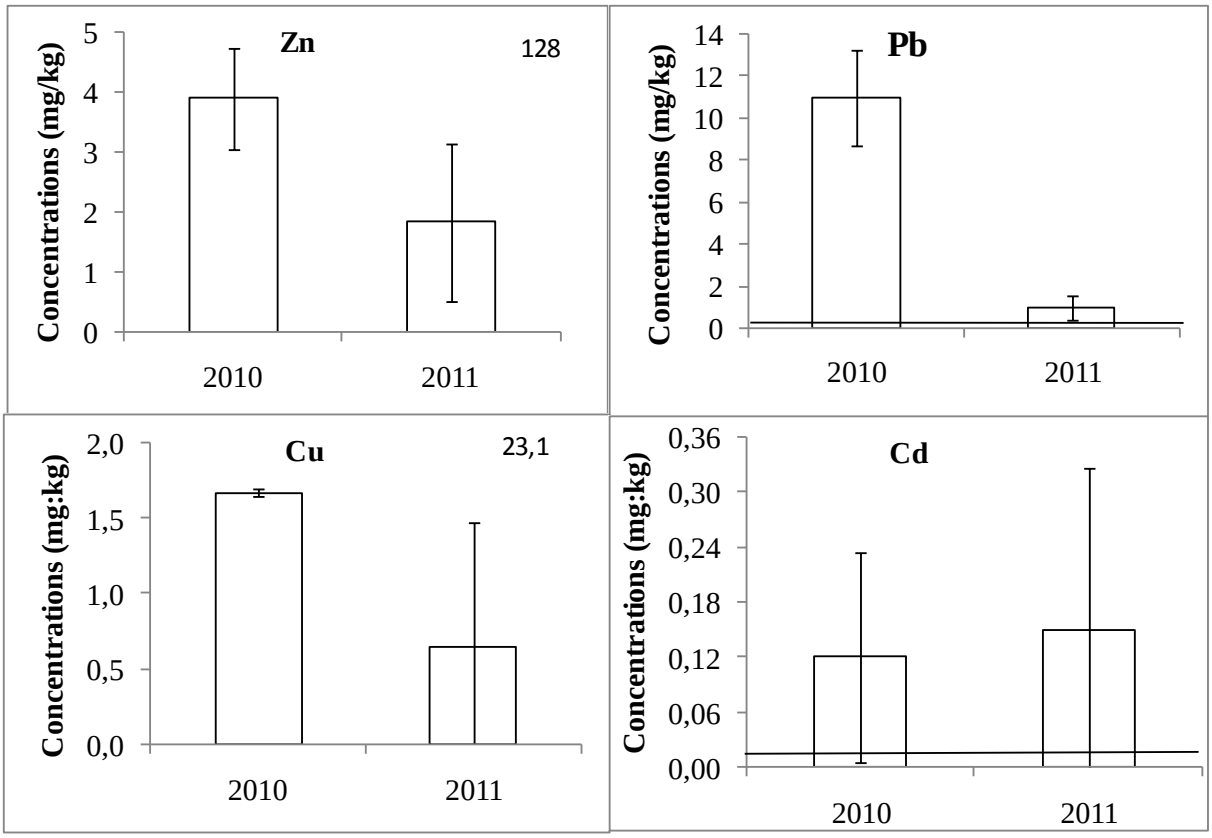
rapport à Ghazaouet(1,51 mg/kg de PS). Cependant ces valeurs demeurent très inférieures à celles recommandées pour les algues par l'AIEA (23,2mg/kg de PS) (AIEA-392, 2005).

Pour le cadmium, il y a une variabilité hautement significative inter régions avec une valeur deux fois supérieure à Béni-Saf qu'à Ghazaouet (0,36mg/kg à Béni-Saf et 0,16 mg/kg à Ghazaouet). Ces valeurs sont très supérieures aux normes de l'AIEA (0,0173mg/kg de PS (AIEA-392, 2005)).

Quant aux teneurs moyennes en fer, le test de T montre une différence significative inter régions (p=0,036). La valeur la plus élevée est observée à Ghazaouet (66,7mg/kg de poids sec) alors qu'à Béni-Saf on note 41,36 mg/kg de poids sec. Ces valeurs restent toutefois bien inférieures à celle recommandée par l'AIEA pour l'accumulation du fer par les algues (497 mg/kg de PS (AIEA-392, 2005).

VI-1-2 ULVE

L'Ulve (*Ulva lactuca)* a été retrouvée à Honaine en tant que algue verte pour compléter et remplacer les échantillonnages de l'Enteromorphe (*Enteromorpha linza*) effectués à Béni-Saf et Ghazaouet. Ces échantillonnages se sont étalés sur deux années 2010 et 2011. La figure VI-4 montre la comparaison des teneurs métalliques moyennes entre les années dans la région de Honaine. Les échantillons de l'Ulve ont été prélevés à la station E en 2010 et à la station F en 2011 sur le littoral de de Honaine. Apparemment, le plomb, le zinc et le cuivre présentent des pics de concentrations en 2010, sans toutefois dépasser les normes établies par l'AIEA sauf pour le plomb. La norme étant de 0, 574 mg/kg de poids sec.



La figure VI-4 : Comparaison des teneurs métalliques moyennes entre les années chez l'Ulve de la région de Honaine

Le test T de Student, révèle une différence hautement significative inter années 2010 et 2011 pour les concentrations moyennes de Zn (p=0,004), Pb ($p=7{,}90.10^{-5}$), et Cu (p=0,009). Cependant pour le Cd, il n'y a aucune différence significative entre les deux années (p>0.05).

Les valeurs obtenues pour l'Ulve à Honaine pour le zinc et le cuivre restent en dessous des normes internationales recommandées par l'AIEA pour les algues.

Pour le plomb et le cadmium, nos résultats sont supérieurs à ceux fixés par l'AIEA pour les algues (Pb=0,574mg/kg et Cd =0,0173mg/kg de poids sec (AIEA-392, 2005).

IV-1-3 CORALLINE

Les figures IV-5-7 présentent les résultats obtenus pour la coralline respectivement à Ghazaouet, Beni saf et à Honaine.

IV-1-3-1 Ghazaouet

Les résultats obtenus pour la coralline (*Corallina officinalis*) sont issus de neuf années d'échantillonnage. La figure IV-5, montre les teneurs métalliques moyennes entre les années 2001, 2002 et 2006 respectivement pour les stations A et B de la région de Ghazaouet et pour les métaux suivants : zinc, plomb, cuivre et cadmium.

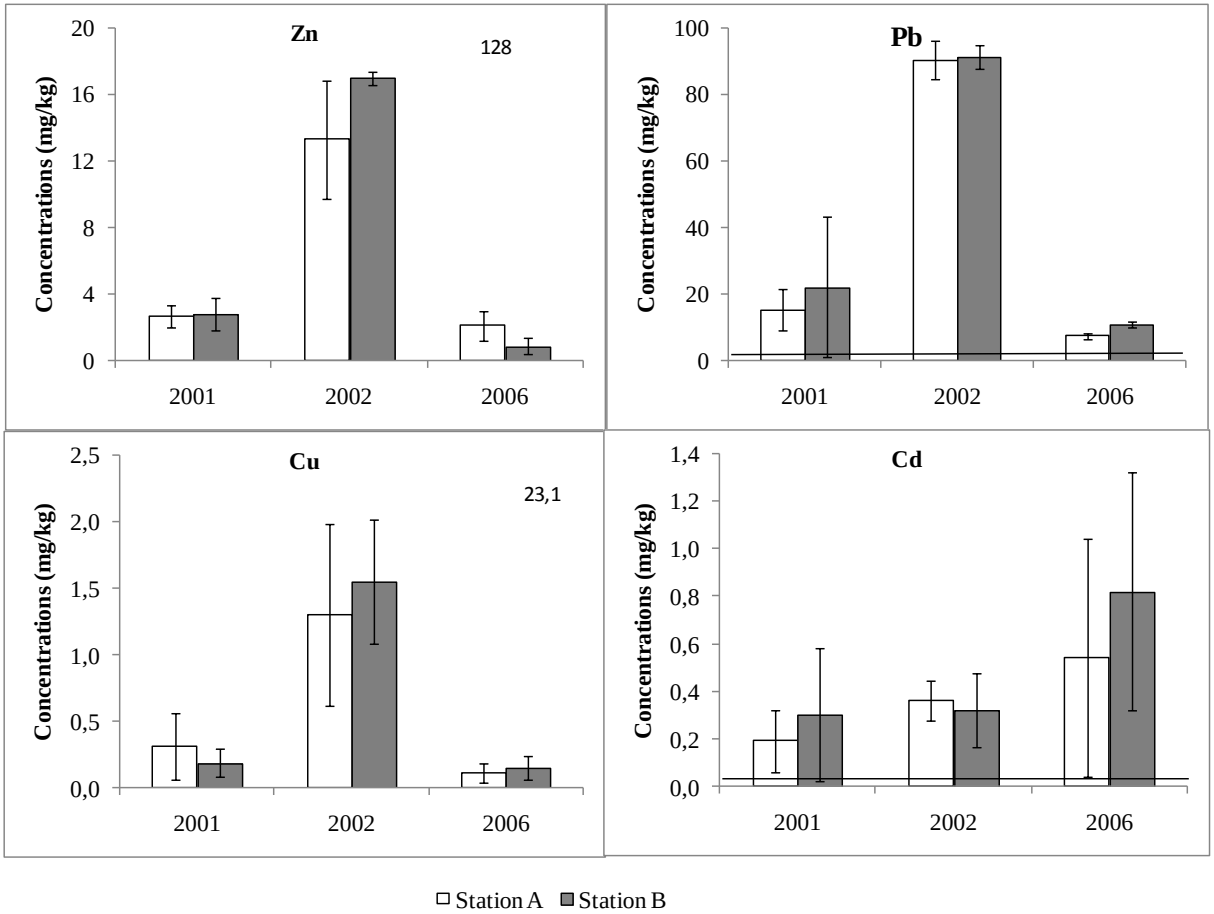


Figure IV-5 : Comparaison des teneurs métalliques moyennes chez la coralline entre les années dans la région de Ghazaouet

L'année 2002 parait être une année présentant les plus fortes concentrations surtout pour le zinc, le plomb et le cuivre aux deux stations A et B. Le plomb se trouve à des concentrations dépassant de loin la norme de l'AIEA (Figure IV-5).

Dans le souci d'avoir un effet station dans l'accumulation des métaux par la Coralline à Ghazaouet, nous avons faits des prélèvements dans les deux stations. Les résultats obtenus montrent qu'il n'y a pas d'effet station (aucune différence significative dans l'accumulation des métaux par la Coralline dans les deux stations A et B. $p>0,05$ p (lignes) variant de 0,15pour le plomb, 0,32 pour le cadmium, 0,61 pour le zinc à 0,66 pour le cuivre.

Par contre, la variation inter années est hautement significative pour le zinc, le plomb et le cuivre.(respectivement $p=0,02$; 0,001 ;0,01), à l'exception du cadmium.

Cette différence entre les moyennes, provient de l'année 2002, ou les valeurs du Zn, du Pb et du Cu sont très élevées par rapport aux années 2001 et 2006. Ces résultats sont confirmés dans les deux stations d'échantillonnage.

Ces doses de zinc, de plomb et de cuivre sont la conséquence du problème qui a surgit en 2002, voire la fermeture et le démarrage de l'usine d'électrolyse de zinc de Ghazaouet.

IV-1-3-2 Beni saf

Les échantillonnages et analyses pour la Coralline à Béni-Saf ont englobés les années 2001 et 2009.

Les valeurs des concentrations des métaux chez la Coralline de Béni-Saf présentent des fluctuations entre les années avec pour chaque métal des concentrations élevées en 2001 par rapport à 2009.

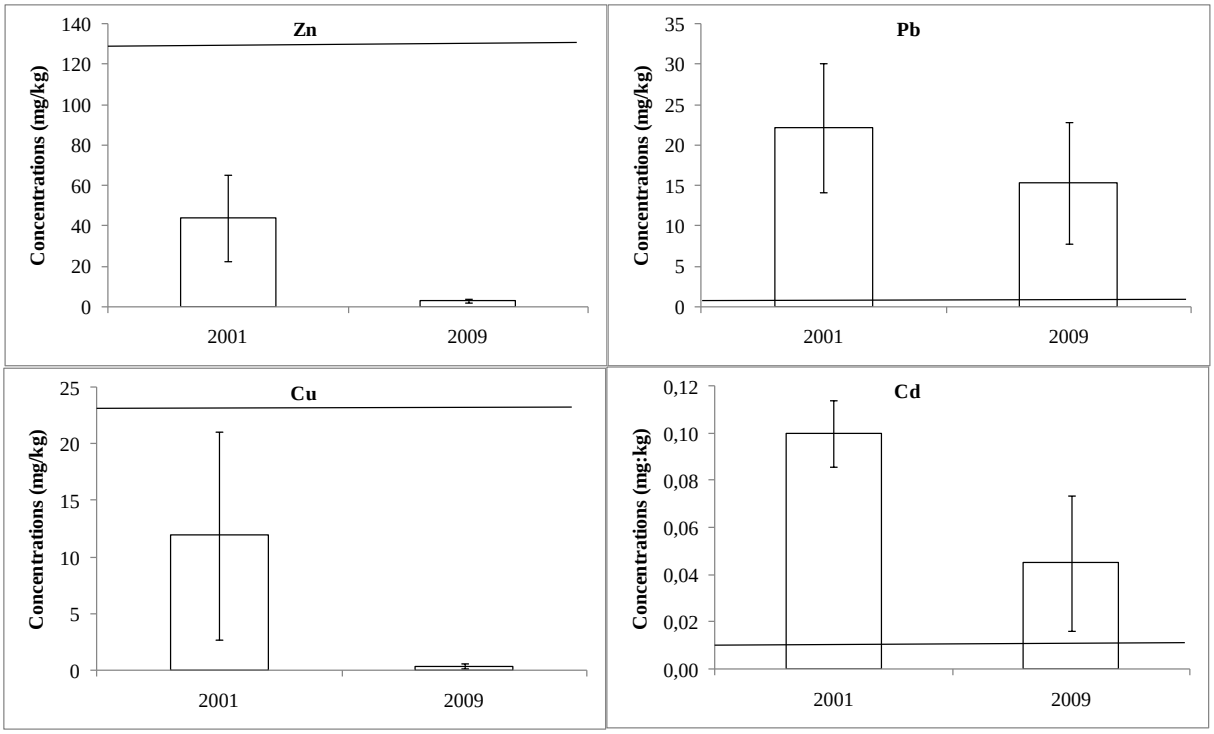


Figure IV-6 : Comparaison des teneurs métalliques moyennes chez la coralline entre les années dans la région de Béni saf

La comparaison entre les années à l'aide du test de Student a permis de constater des différences significatives entre l'accumulation en zinc (p=0,006) et en cuivre (p=0,03) de l'année 2001 à l'année 2009. Les concentrations en zinc et en cuivre ont changé en une décennie passant de 43,86mg/kg de poids sec en 2001 à 2,96 mg/kg de poids sec en 2009 pour le zinc et de 11,94 mg/kg de PS en 2001à 0 ,34 mg/kg de PS en 2009 pour le cuivre.

Par ailleurs, on trouve que pour le plomb et le cadmium, il n'y a pas de différences significatives constatées dans l'accumulation par la Coralline durant ces neuf années. P=0,24 pour le plomb et p=0,33 pour le cadmium. Nous constatons encore une fois, une baisse des teneurs en plomb (passant de 22,13 mg/kg en 2001 à 15,38 mg/kg en 2009) et en cadmium (0,1mg/kg en 2001 à 0,045 mg/kg en 2009) chez cette rhodophycée durant la période 2001-2009 pour la région de Béni-Saf. Ces doses sont supérieures aux normes internationales en vigueur pour l'accumulation du plomb par les algues établies par l'AIEA.

IV-1-3-3 Honaine

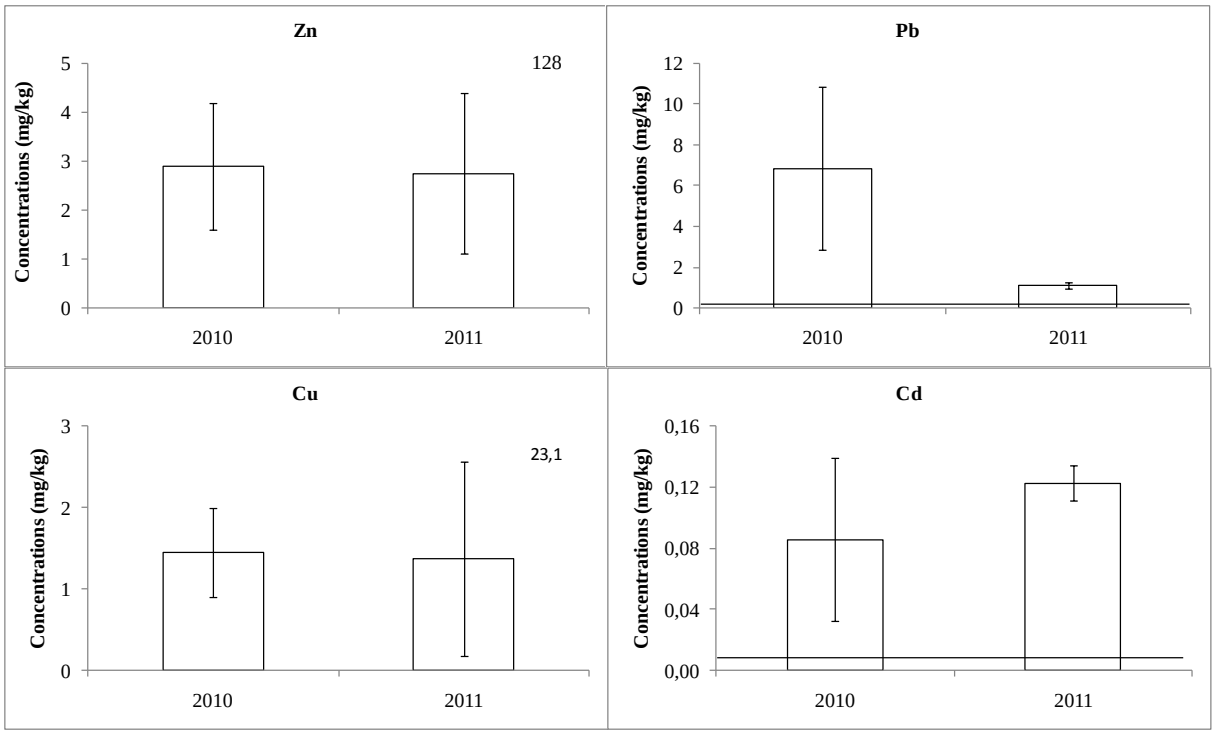


Figure IV-7 : Comparaison des teneurs métalliques entre les années chez la coralline à Honaine

La figure IV-7 permet de donner les concentrations en Zn, Pb, Cu et Cd chez la coralline à Honaine pendant les années 2010 et 2011. Nous remarquons une disparité dans la distribution des concentrations entre les années surtout pour le Pb et le Cd. Pour le Zn et le Cu les concentrations ne sont pas très différentes entre les années.

IV-1-3-4 Comparaison entre l'accumulation dans métaux chez la Coralline dans Les régions

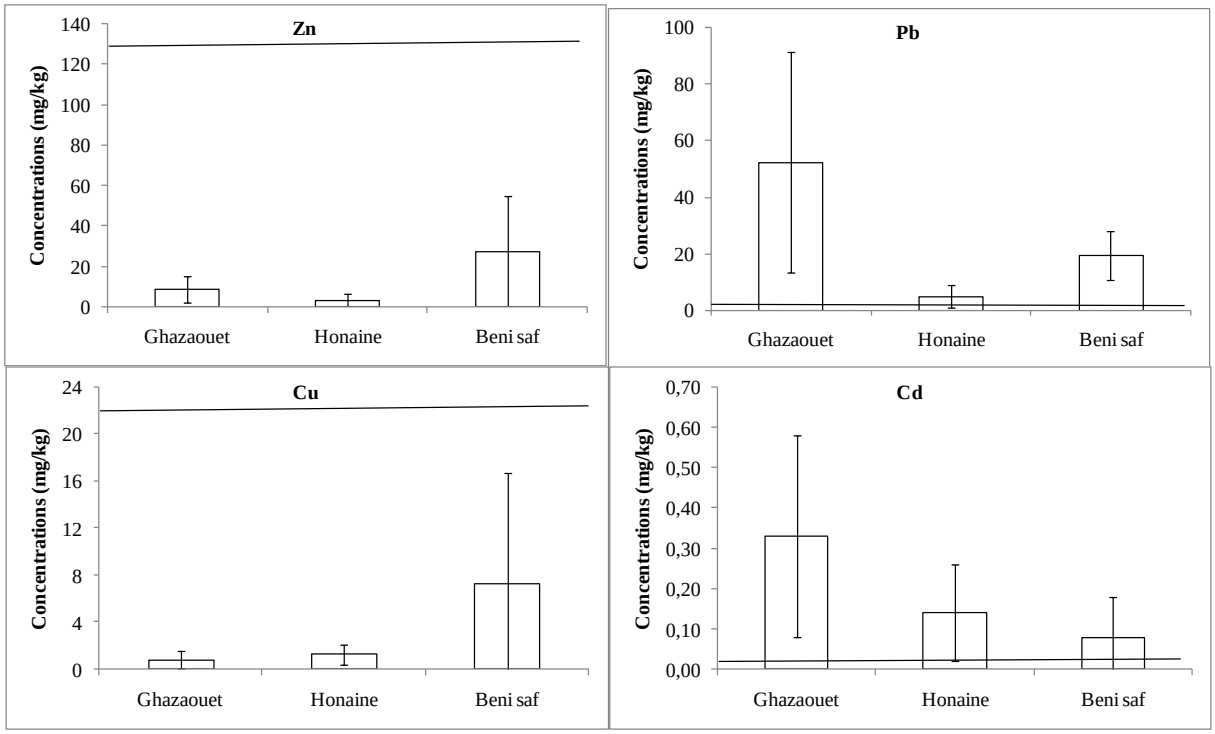


Figure IV-8 : Comparaison des teneurs métalliques moyennes chez la Coralline entre les régions (Ghazaouet, Honaine et Beni saf)

L'ANOVA 1 testée sur les concentrations de métaux lourds chez la Coralline a montré une différence hautement significative pour la teneur en zinc entre les trois régions étudiées.($p \leq 0,0001$). Il y a donc un effet région quant à la quantité moyenne de zinc. On obtient le classement suivant :

Béni-Saf>>Ghazaouet >>Honaine

Pour le plomb : La variation inter régions est hautement significative $p=2.14\ 10^{-5}$. Le classement peut être validé en : Ghazaouet est en 1ere position d'accumulation de Pb par la Coralline, suivie de Béni-Saf , et c'est Honaine qui présente les plus faibles concentrations.

Le cuivre : La variabilité est hautement significative ($p=0,0004$) entre les régions. A Ghazaouet et Honaine les concentrations en Cu chez la Coralline sont sensiblement égales. A Béni-Saf , la concentration est de 05 fois supérieure à celle des autres régions.

Pour le cadmium : Les différences entre les régions sont significatives. (p=0,001) La plus forte dose est enregistrée chez la Coralline de Ghazaouet, (0,32 mg/kg de PS) suivie par la moitié de la teneur à Honaine (0,14mg/kg de PS) et enfin Béni-Saf qui présente les doses les plus faibles dans un rapport sensiblement égal à 1,7 (0,08mg/kg de poids sec).

Ces résultats nous amènent à classer nos zones comme suit :

02 zones extrêmes (Ghazaouet et Honaine) et une zone mitigée entre les deux tendances (Béni-Saf). Ghazaouet reste la zone caractéristique par des doses en métaux lourds les plus élevées, à l'exception du cuivre. Pour le Zn, la valeur obtenue pourrait être due à un biais d'échantillonnage ? ou bien à une caractéristique propre à l'algue rouge Coralline.

Quant à Honaine, elle reste une zone présentant les doses les plus faibles, ce qui nous amène à suggérer que la zone d'Honaine est une zone témoin pour l'évaluation des quantités de métaux lourds.

IV-1-4 COMPARAISON ENTRE L'ACCUMULATION DES METAUX CHEZ LES TROIS ESPECES D'ALGUES

Cette comparaison a englobé l'ensemble des espèces d'algues étudiées dans ce travail (deux espèces de Chlorophycées selon leur disponibilité dans la zone d'étude (*Enteromorpha linza* et *Ulva lactuca)*; et une espèce de Rhodophycée (*Corallina officinalis).* Pour cette comparaison, nous avons un élément supplémentaire : le fer.

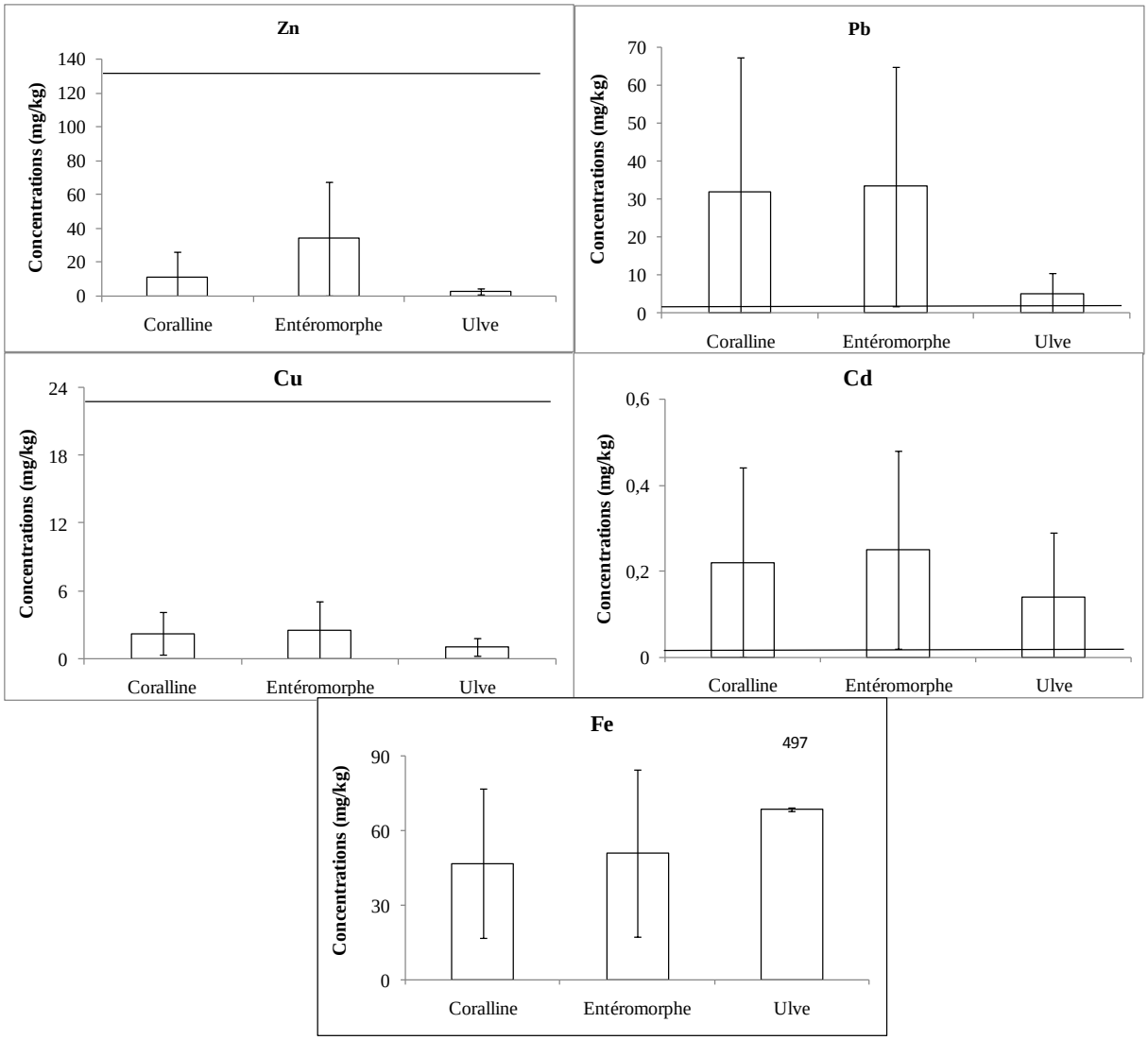


Figure IV-9: Comparaison des teneurs métalliques moyennes entre les espèces d'algues

Les résultats de l'ANOVA 1 montrent d'une part une différence hautement significative quant aux moyennes du zinc et du plomb ($p=2,08\ 10^{-11}$ pour le zinc et $p=0,009$ pour le plomb) et d'autre part, aucune différence significative n'est signalée par rapport aux doses moyennes du cuivre, cadmium et fer ($P>0,05$).

Il faut remarquer également que les taux les moins élevés se trouvent chez l'Ulve, par contre les taux les plus élevés apparaissent chez l'Enteromorphe et la Coralline, à l'exception du fer.

Pour le zinc : La plus petite concentration est retrouvée chez l'Ulve, suivie de la Coralline. Par contre, la plus forte concentration est celle enregistrée chez l'Enteromorphe.

Pour le plomb : La plus faible accumulation concerne l'Ulve. Il n'y a aucune différence entre les concentrations de ce métal chez la Coralline et l'Enteromorphe.

Nos résultats montrent que dans la majorité, l'Ulve reste l'algue qui accumule les valeurs les moins élevées en zinc, plomb, cuivre et cadmium.

Cependant, la Coralline et l'Enteromorphe concentrent les mêmes taux à l'exception du zinc pour lequel l'Enteromorphe accumule beaucoup plus.

VI-2 PATELLE ET OURSIN

Les tableaux concernant les échantillons de patelles et d'oursins sont donnés en annexes 2.

La ligne horizontale dans chacune des figures indique la valeur moyenne de références pour chaque élément d'après l'AIEA-407 (AIEA, 2003).

IV-2-1 La Patelle

Les figures IV-10-12 présentent les teneurs moyennes chez la patelle à Ghazaouet, Béni saf et Honaine respectivement pendant les années 2000 à 2006, 2002 à 2006 et 2010 à 2011.

Pour les échantillons de patelle, les années et les stations ont présenté plusieurs manques et insuffisances dans les nombres d'individus, aussi nous avons procédés directement aux comparaisons inter régions.

IV-2-1-1 Ghazaouet

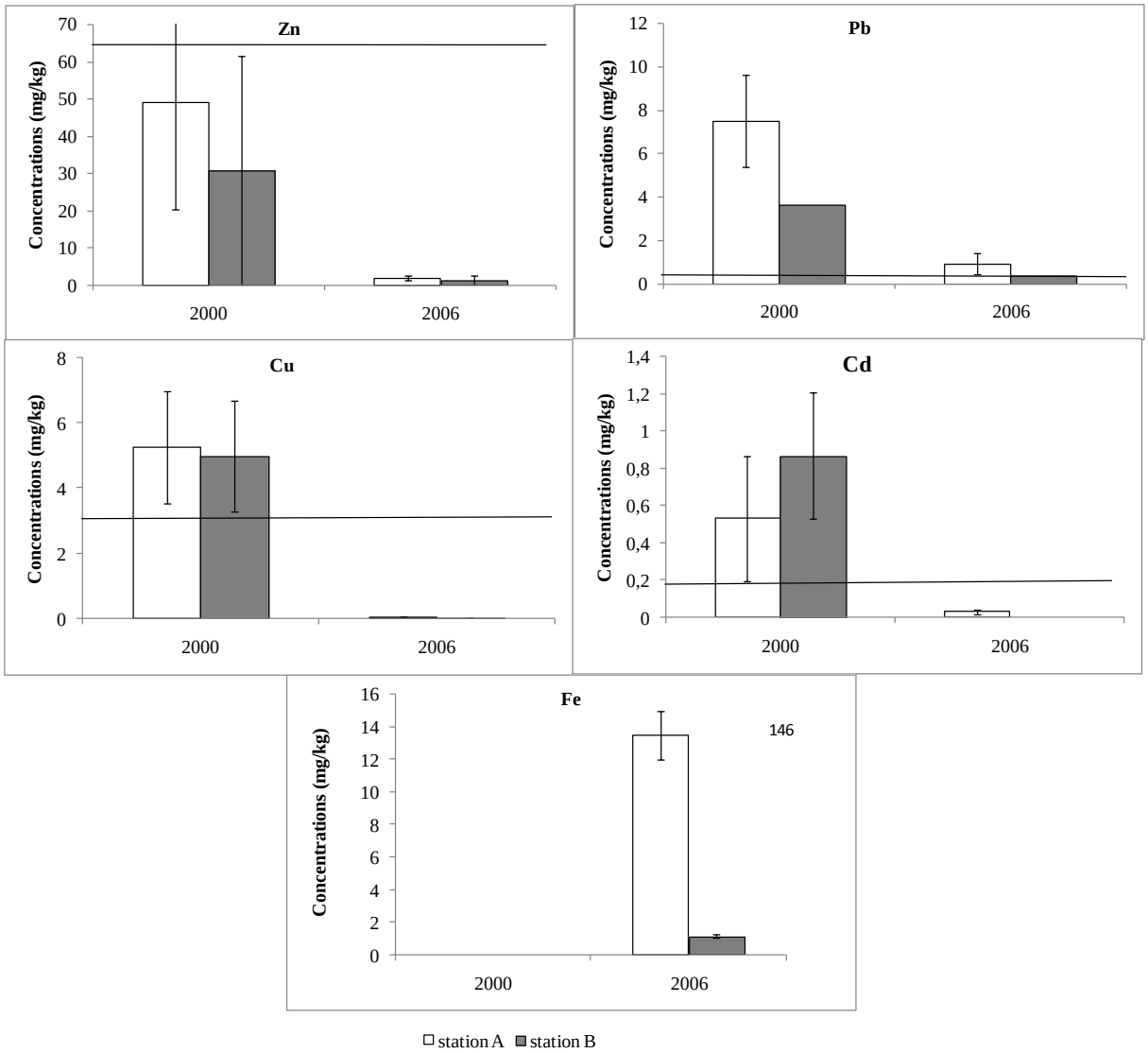


Figure IV-10: Comparaison des teneurs métalliques moyennes entre les années et les stations chez la patelle de Ghazaouet

Pour le zinc, le plomb, le cuivre et le cadmium les concentrations sont faibles pour l'année 2006. Le fer n'a pas été dosé en 2000. Les concentrations moyenne en fer sont élevées pendant l'année 2006 mais ne dépassent pas la norme admise. Pour le plomb, le cadmium et le cuivre les concentrations dépassent les normes pour l'année 2000. Généralement les concentrations dans la station A sont plus élevées que dans la station B.

IV-2-1-2 Beni saf

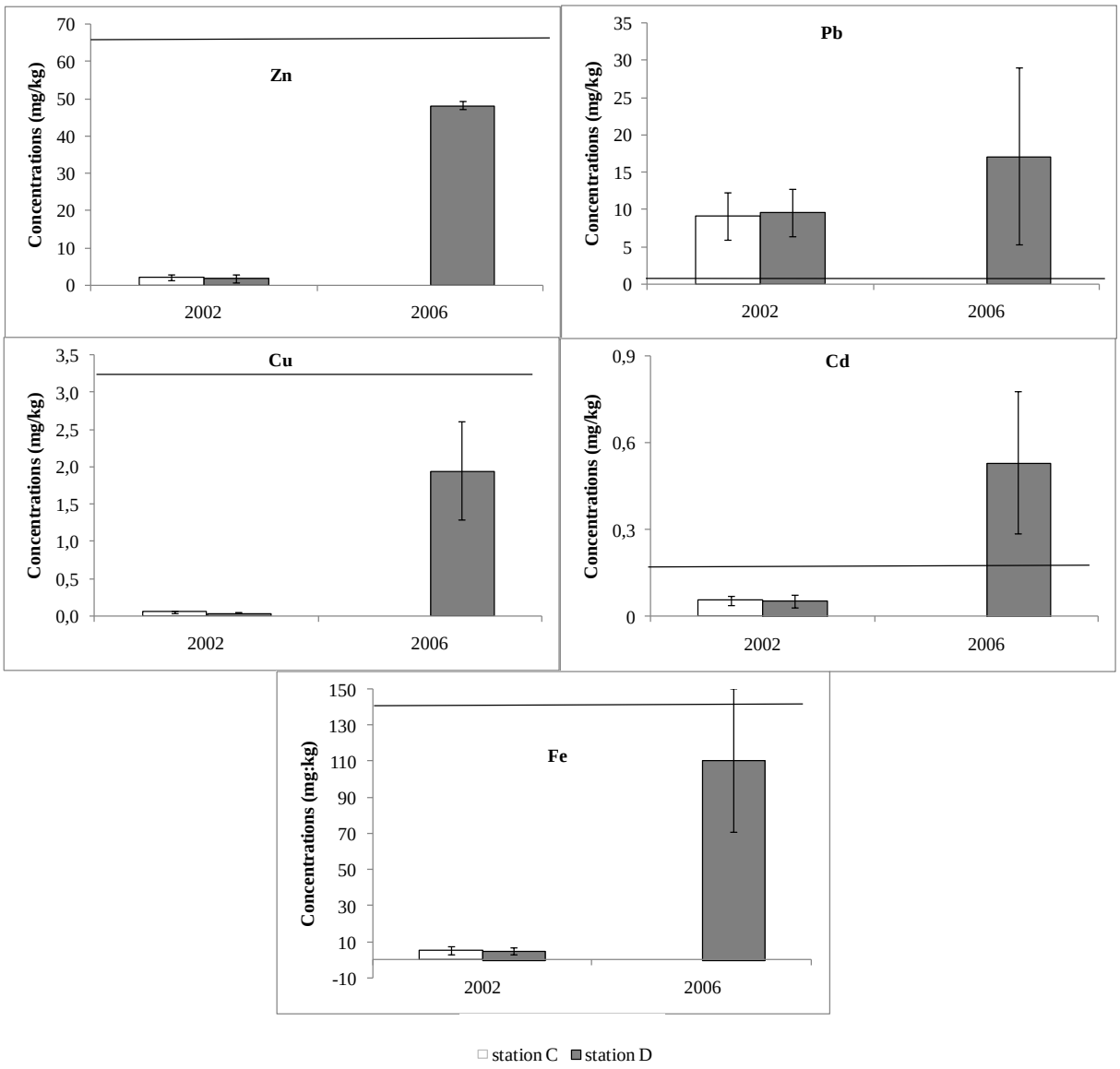


Figure IV-11: Comparaison des teneurs métalliques moyennes entre les années et les stations chez la patelle de Beni-saf

L'année 2006 présente les plus fortes concentrations pour tous les métaux à la station D. Le Cd présente des concentrations supérieures à la norme admise.

IV-2-1-3 Honaine

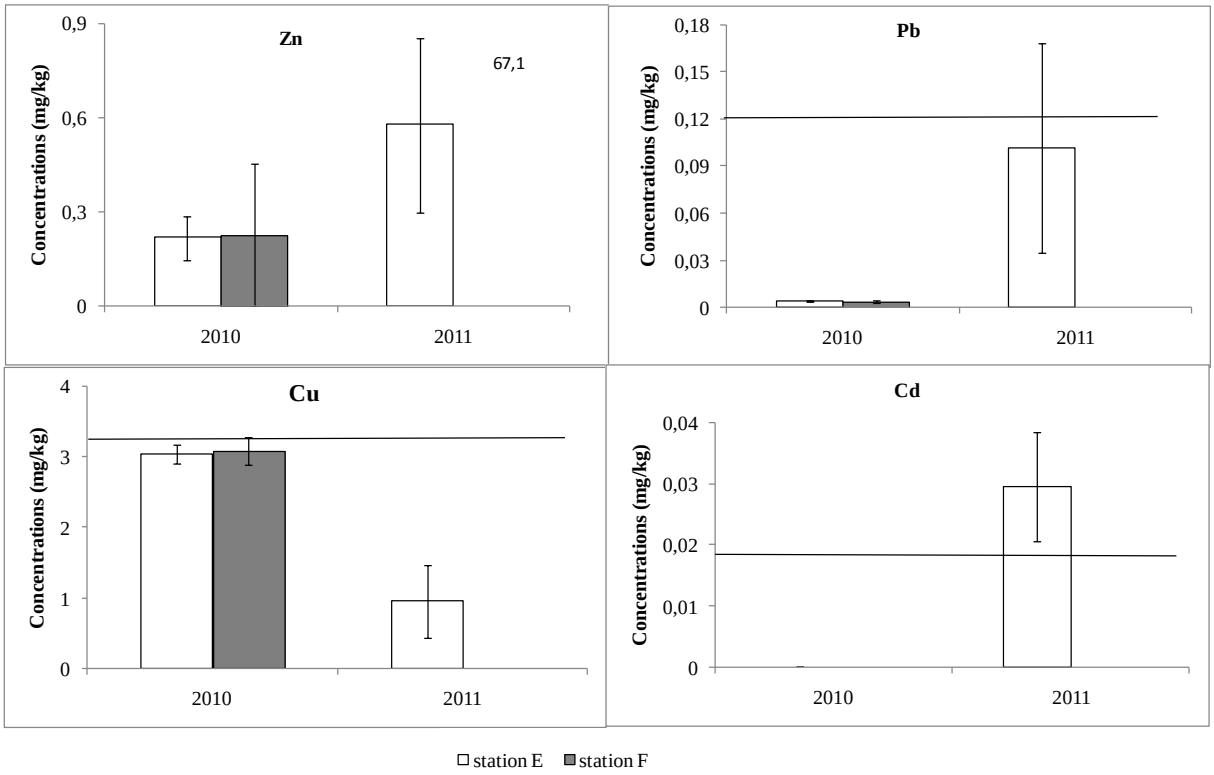


Figure IV-12: Comparaison des teneurs métalliques moyennes entre les années chez la patelle de Honaine

L'année 2011 présentent les concentrations les plus élevées pour le Zn, le Pb et le Cd.

Le Cd enregistre des concentrations supérieures à la norme admise.

IV-2-1-4 Comparaison entre l'accumulation des métaux chez la patelle entre les régions

La figure IV-13 présente la comparaison entre l'accumulation des métaux chez la patelle dans les trois régions.

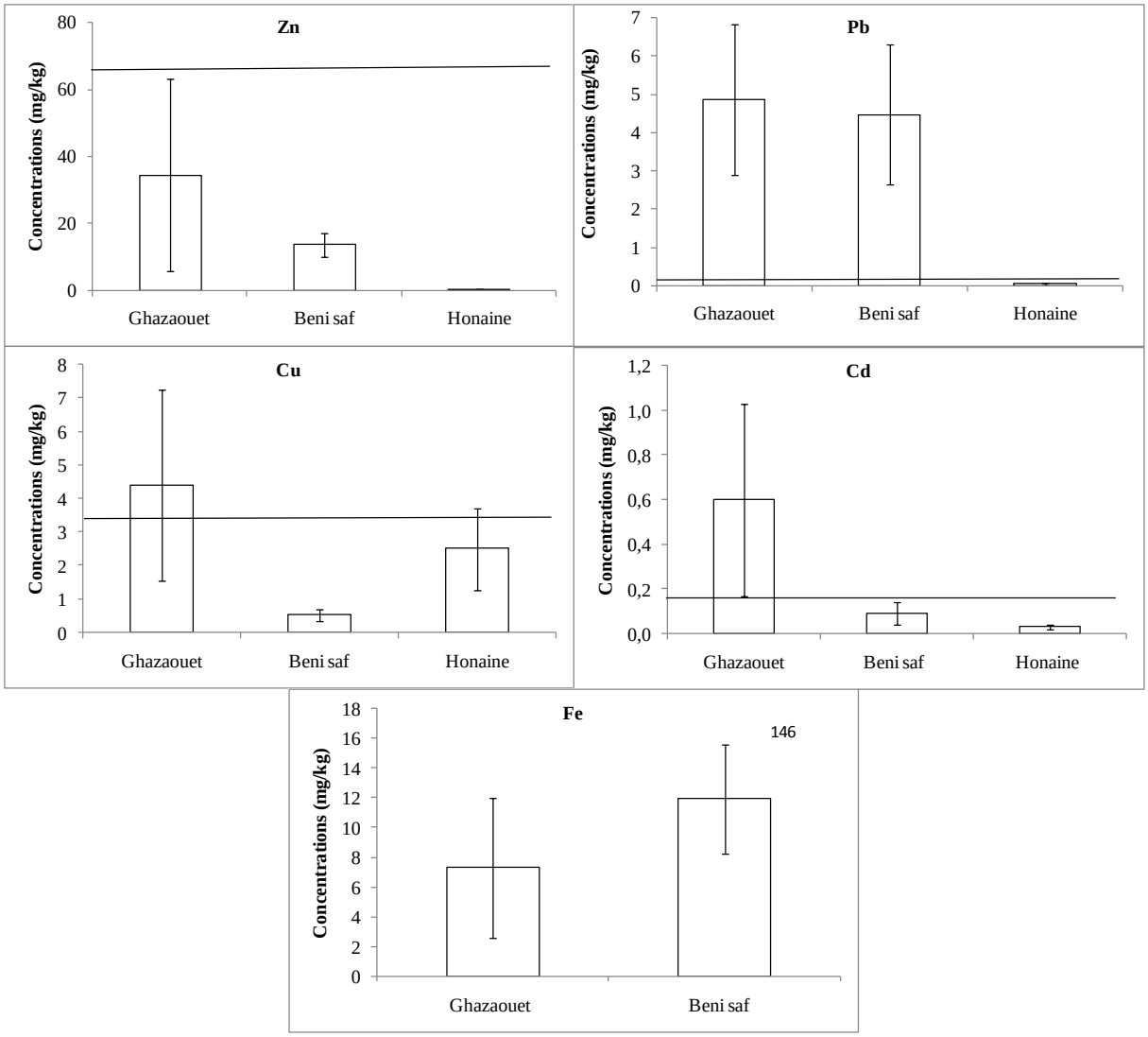


Figure IV-13: Comparaison des teneurs métalliques moyennes chez la patelle entre les régions

L'ANOVA 1 testée sur les concentrations de métaux lourds chez la patelle, montre des différences significatives entre les trois régions pour les différents métaux :

Pour le zinc, la variabilité inter régions est hautement significative pour la teneur en zinc entre les trois régions étudiées (p=0,002). Il y a un effet région pour la quantité moyenne de zinc accumulée par la patelle, mais ces concentrations restent en dessous des normes internationales fixées par l'AIEA dans les organismes marins (Zn=67,1mg/kg de Poids sec (AIEA-407, 2003)). On obtient le classement suivant : Ghazaouet>>Béni-Saf>>Honaine

Pour le plomb : On obtient une différence significative entre l'accumulation de plomb par la patelle (p=0,03) dans les deux régions d'un coté (Ghazaouet et Béni-Saf) et Honaine de l'autre coté. Les teneurs à Béni-Saf (4,46 mg/kg) et Ghazaouet (4,86mg/kg) dépassent de 12 à 13 fois celle enregistrée à Honaine (0,036 mg/kg). Béni-Saf et Ghazaouet sont au dessus de la limite tolérée par les organismes marins en plomb établie par l'AIEA (0,12mg/kg de PS (AIEA-407, 2003)). Le Classement se profile ainsi : Ghazaouet et Béni-Saf se présentent à la même position vu que les concentrations sont sensiblement identiques. Honaine se classe plus en arrière : Ghazaouet = Béni-Saf >>Honaine

Le cadmium : présente le même profil que le zinc. Ghazaouet se trouve en 1ere position avec 0,6mg/kg, suivi par Béni-Saf avec 0,091 mg/kg et enfin Honaine enregistre une teneur de 0,029 mg/kg. Hormis Ghazaouet, qui a une teneur en cadmium supérieure à la norme (0,189 mg/kg (AIEA-407, 2003)), aux deux autres régions, les concentrations sont en dessous de la norme. Les différences d'accumulation par la patelle dans les trois régions sont hautement significatives ($p=5,69\ 10\text{-}^{10}$). Le classement pour le cadmium dans les différentes régions est : Ghazaouet> Béni-Saf>Honaine.

Le cuivre : Il y a une différence significative dans l'accumulation du cuivre par la patelle dans les trois régions (p=0,01). Ghazaouet se trouve en 1ere position dans cette accumulation avec 4,38 mg/kg de poids sec. En 2eme position, on retrouve la baie de Honaine avec 2,49 mg/kg de poids sec. A Béni-Saf on trouve la plus faible concentration avec 0,52 mg/kg de poids sec. Ces deux dernières régions présentent des taux inférieurs à la norme

internationale établie par l'AIEA pour les organismes marins qui est de 3,28 mg/kg de PS (AIEA-407, 2003). Le classement est comme suit : Ghazaouet>>Honaine >Béni-Saf

Le fer a été dosé dans deux régions Béni-Saf et Ghazaouet. Le Test de Student a permis de comparer entre les taux d'accumulation de ce métal. On ne trouve pas de différence significative entre les deux régions p= 0,59. Les valeurs retrouvées à Béni-Saf (11,92 mg/kg de PS) et à Ghazaouet (7,29 mg/kg de PS) sont très inférieures (de douze à vingt fois) à celle fixée par l'AIEA qui est de 146 mg/kg de PS. (AIEA-407,2003). Le classement pour le fer est Béni-Saf= Ghazaouet.

VI-2-2 Oursin

Les figures IV-14-16 présentent les concentrations métalliques moyennes entre les stations et les années

VI-2-2-1Ghazaouet

De même que chez la patelle, ce sont les comparaisons inter régions qui semblaient les plus intéressantes vu la composition des échantillons durant toute la période de prélèvement.

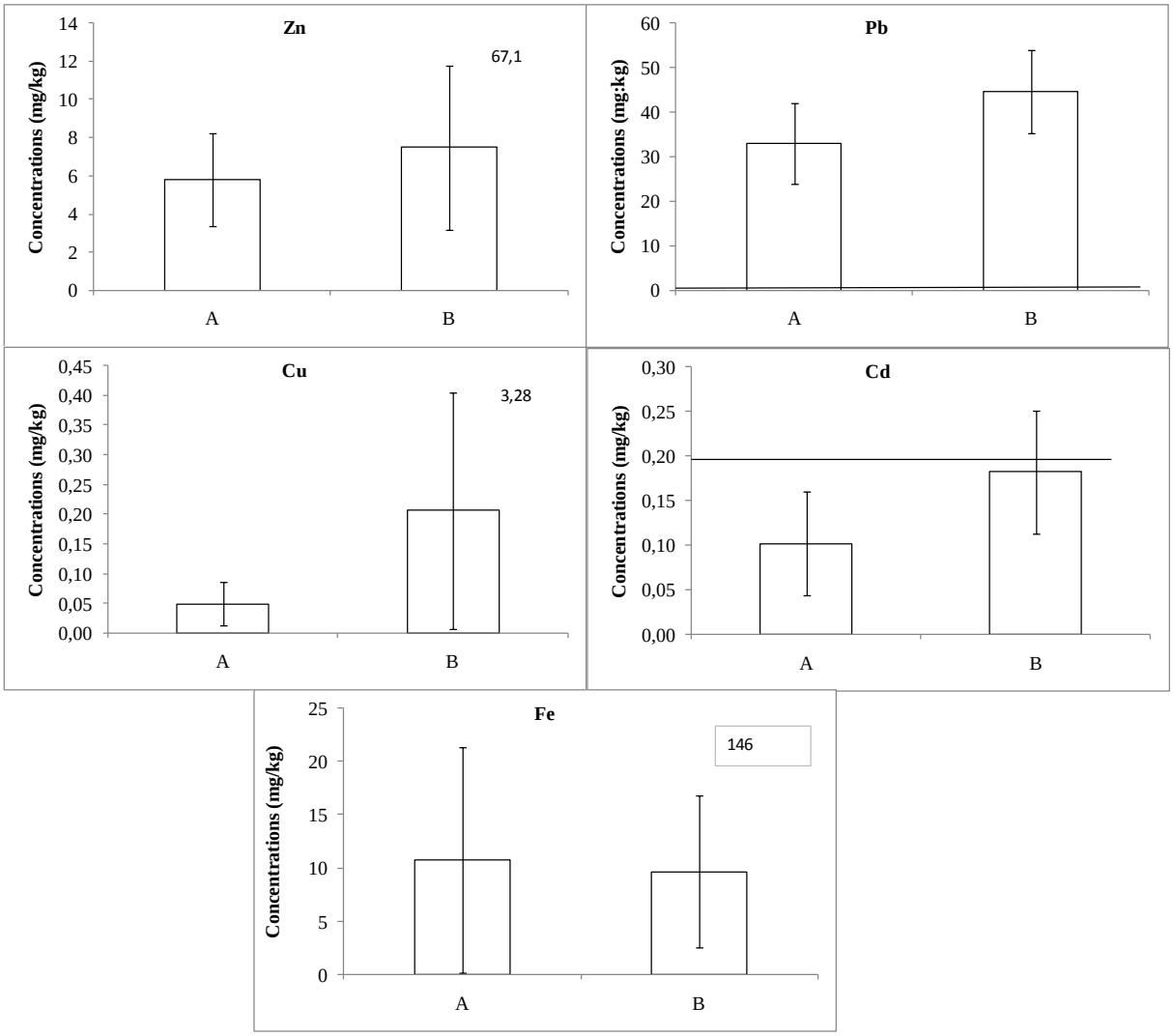


Figure IV-14: Comparaison des teneurs métalliques moyennes entre les stations chez l'oursin dans la zone de Ghazaouet

La station B présentent les concentrations les plus élevées en Zn, Pb, Cu et Cd. Les teneurs en Pb dépassent la norme admise. Pour le Fe les stations A et B présentent sensiblement les mêmes teneurs.

VI-2-2-2 Beni saf

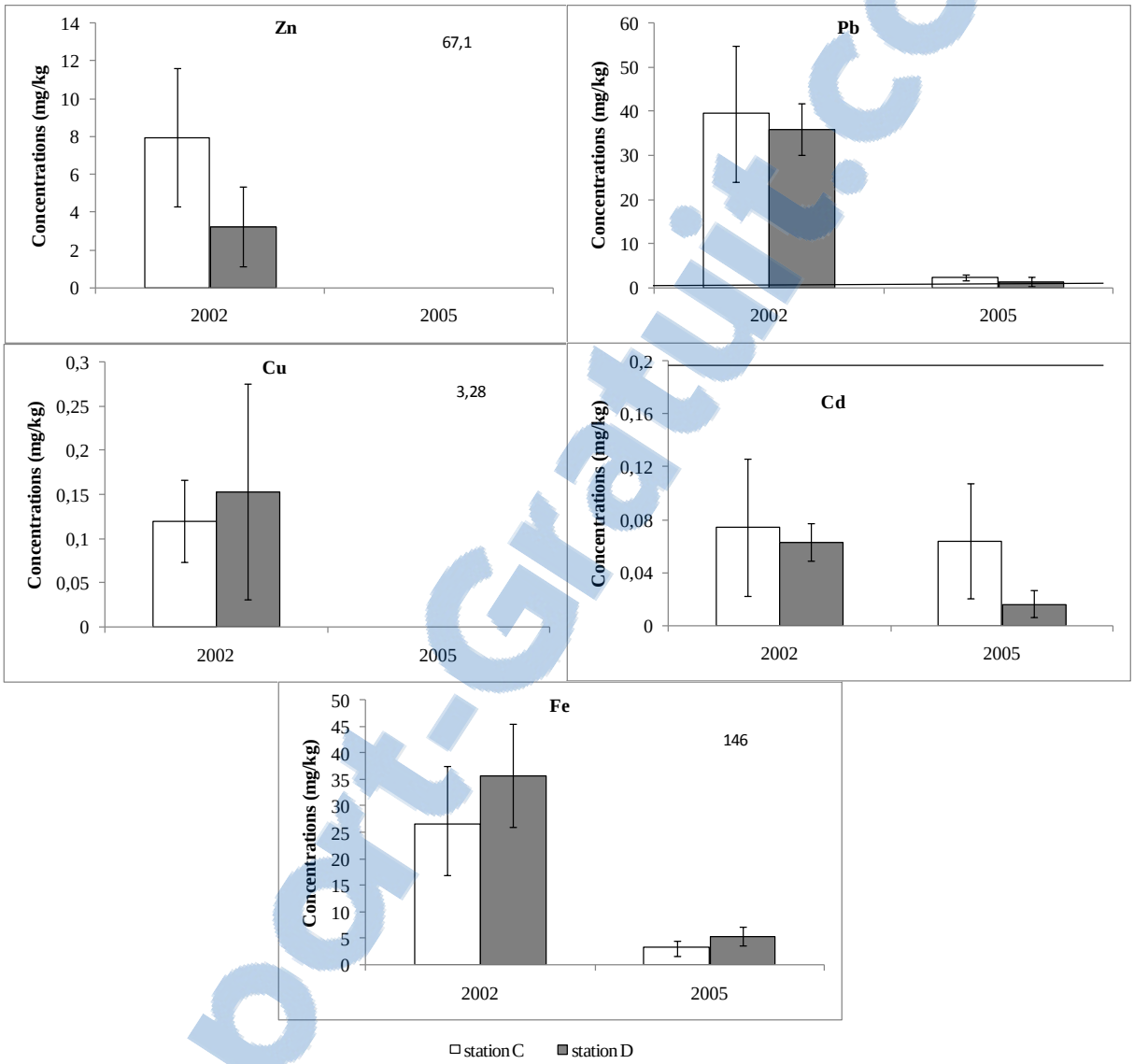


Figure IV-15: Comparaison des teneurs métalliques moyennes entre les années et les stations chez l'oursin dans la zone de Beni saf

L'année 2002 renferme les concentrations moyennes les plus élevées pour tous les métaux. La station C possédé les valeurs les plus importantes en Zn, Pb et Cd. Par contre à la station D nous trouvons plus de cuivre et de fer

Rapport-Gratuit.com

VI-2-2-3 Honaine

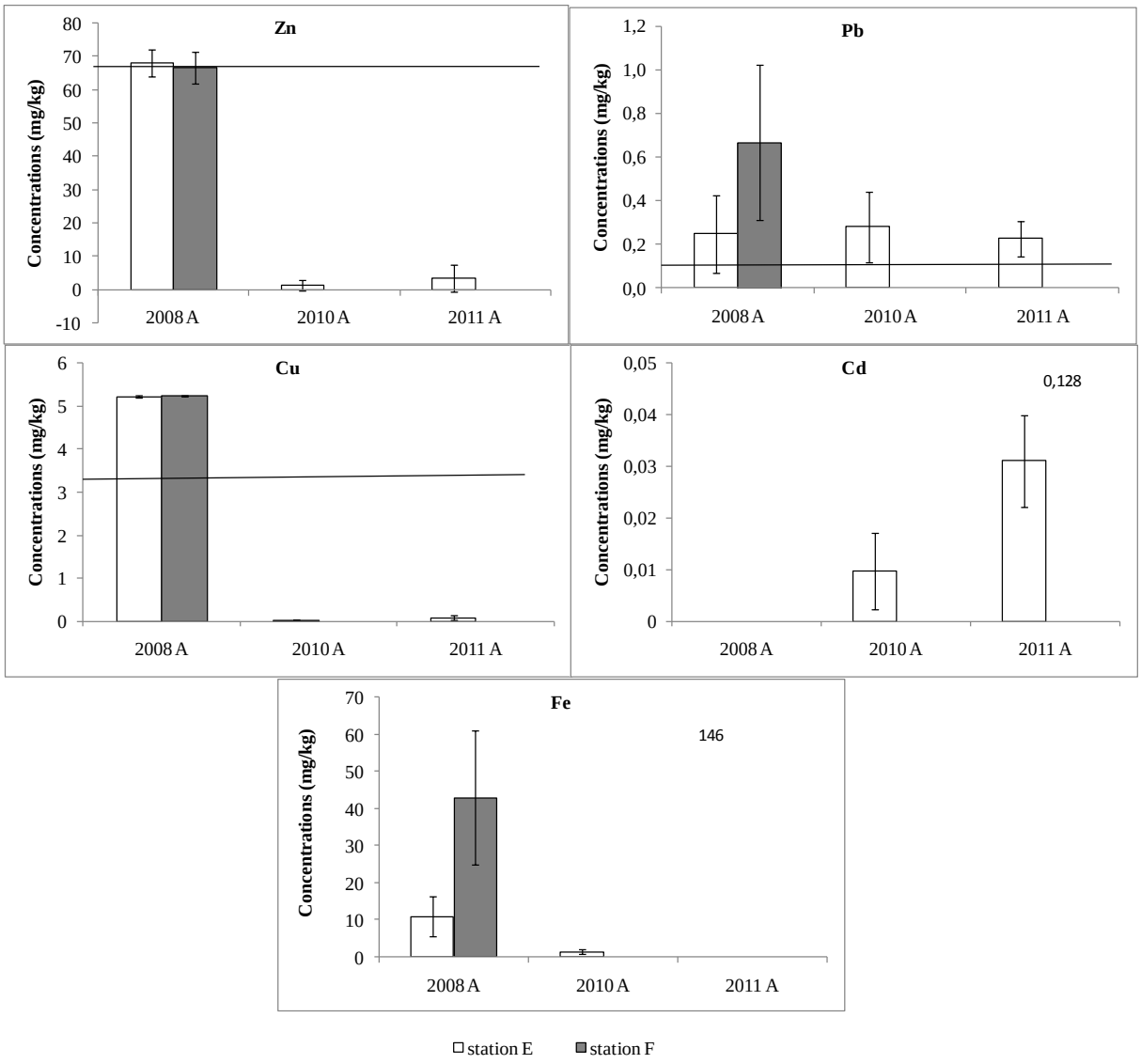


Figure IV-16: Comparaison des teneurs métalliques moyennes entre les années et les stations chez l'oursin dans la zone de Honaine

L'année 2008 : nous trouvons les plus fortes concentrations en Zn, Pb, Cu et Fe. Pour le Cd c'est l'année 2011 qui donne les valeurs les plus importantes. La station F présente généralement les concentrations les plus importantes pour tous les métaux.

VI-2-2-3 Comparaison des teneurs métallique moyennes chez l'oursin dans les trois régions

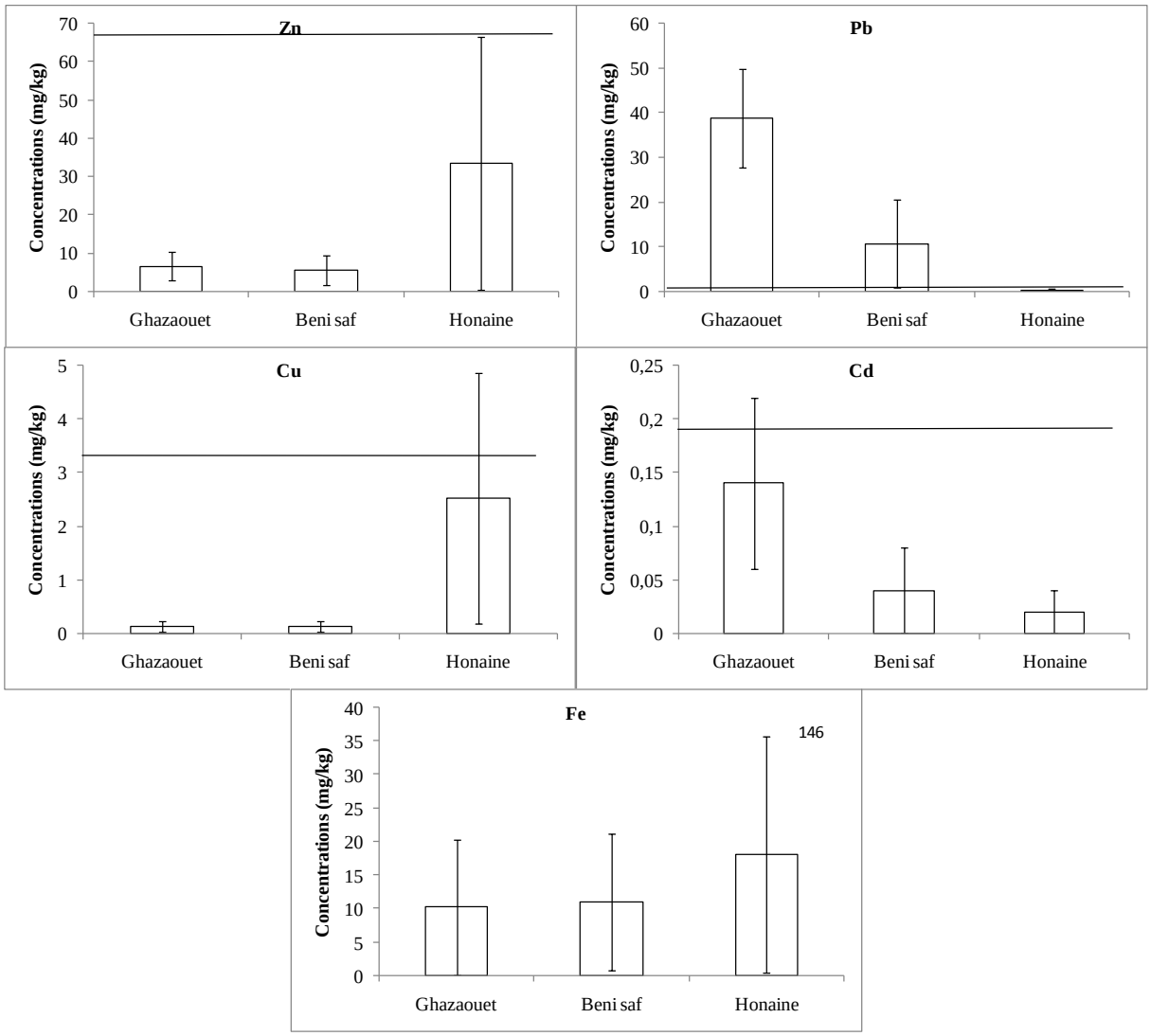


Figure IV-17: Comparaison des teneurs métalliques moyennes entre les régions chez l'oursin

L'ANOVA 1 testée sur les concentrations de métaux chez l'oursin, a révélé une différence significative pour la teneur en zinc entre les trois régions étudiées p=0,001. Il y a donc un effet région concernant la quantité moyenne de zinc chez l'oursin. On obtient le classement suivant : Ghazaouet >Béni-Saf >Honaine. Ghazaouet donne une concentration moyenne chez l'oursin de 6,63mg/kg de PS, à Béni-Saf, on comptabilise 5,58 mg/kg et à

Honaine 1,48 mg/kg de PS. Ces valeurs restent très inférieures aux normes fixées par l'AIEA qui est pour le zinc de 67,1 mg/kg de poids sec (AIEA-407, 2003)

Pour le plomb : la variabilité inter régions est très hautement significative entre les trois régions étudiées p =1,82 10^{-11} . On obtient un effet région concernant la concentration en Pb. Le classement validé est comme suit : Ghazaouet en 1ere position d'accumulation du Plomb par l'oursin avec 38,78 mg/kg de Poids sec, suivie par Béni-Saf (10,75 mg/kg de poids sec) et enfin Honaine qui reste bien loin avec 0,35 mg/kg de poids sec : Ghazaouet>>Béni-Saf>>Honaine. Ghazaouet présente des concentrations plus de 100fois supérieures à celles de Honaine. Les trois régions présentent des concentrations supérieures à celle fixée par l'AIEA pour la contamination en Plomb chez les organismes marins (0,12 mg/kg de poids sec)(AIEA-407, 2003).

Le cuivre : Les différences entre les régions quant à l'accumulation de ce métal restent hautement significatives p=0,0002. A Béni-Saf et Ghazaouet, les concentrations moyennes en cuivre chez l'oursin sont sensiblement égales, elles sont de 0,12 mg/kg de PS. A Honaine, cette concentration est 3,5 fois inférieure à celles des deux autres régions. Le classement est alors : Ghazaouet= Béni-Saf >>Honaine. Les trois régions sont très en dessous de la norme fixée par l'AIEA qui est de 3,28mg/kg de Poids sec.

Le cadmium : La variabilité inter régions est très hautement significative pour les teneurs en cadmium chez l'oursin des trois régions. p= 1,84 $10^{-10.}$ Il y a un effet région pour l'accumulation du Cd par l'oursin. Les valeurs obtenues sont toutes en dessous de la norme de l'AIEA à savoir : 0,189 mg/kg de poids sec (AIEA- 407, 2003). Le classement des régions est Ghazaouet>>>Béni-Saf >Honaine.

Le fer : Il n'y a pas de différence significative dans l'accumulation du fer par l'oursin dans les trois régions étudiées. p=0,19. Les concentrations en fer sont très faibles par rapport à la norme qui est de 146 mg/kg de poids sec.(11, 008 mg/kg à Béni-Saf ; 10,19 mg/kg à

Ghazaouet et 4,41mg/kg à Honaine.). Le classement pour le fer est : Béni-Saf = Ghazaouet>>Honaine.

IV 2-3- Comparaison inter espèces : Patelle-Oursin

Une moyenne des concentrations des éléments traces a été calculée pour effectuer cette comparaison, sans distinction entre les stations, les régions ou les années (figure IV-18).

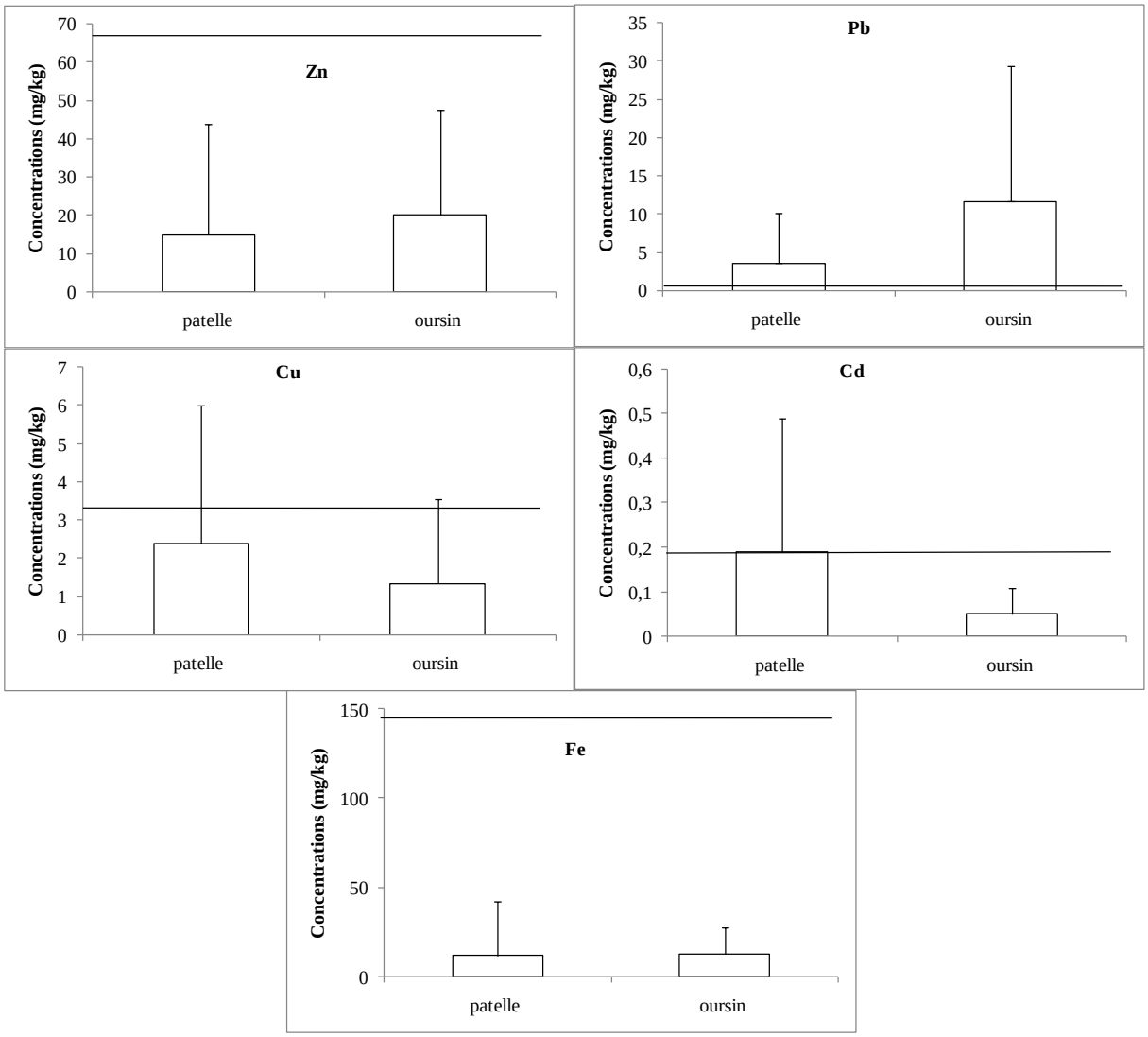


Figure IV-18: Comparaison des teneurs métalliques inter espèces

Un test T de Student a permis de comparer entre les deux espèces d'invertébrés en matière d'aptitude à accumuler les différents éléments traces métalliques. D'après cette

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

analyse, on voit qu'il existe une différence significative entre l'accumulation du zinc (p=0,03), du plomb (p=0,0001), du cuivre (p=9,21 10^{-5}) et du cadmium (p=0,0005) par les deux espèces animales. Alors que l'accumulation du fer ne présente aucune différence significative (p= 0,81) entre l'accumulation par l'oursin et la patelle.

Pour le zinc, le cuivre, le cadmium : les concentrations chez la patelle sont supérieures à celles de l'Oursin, de 2,5 fois pour le zinc, de 20 fois pour le cuivre et de 3,6 fois pour le cadmium.

Pour le plomb, c'est le tableau inverse avec des concentrations chez l'oursin supérieures à celles de la patelle de 3 fois environ.

Le fer présente environ les mêmes concentrations chez les deux espèces (10,74 mg/kg chez l'oursin et 11,75 mg/kg pour la patelle).

IV-3- SEDIMENTS

Les tableaux concernant les algues sont données en annexes 3.

La ligne horizontale dans chacune des figures indique la valeur moyenne de références pour chaque élément d'après l'AIEA-433 (AIEA, 2004).

Les figures IV-19-21 montrent les résultats des analyses des éléments métalliques (Zn, Pb, Cu, Cd et le Fe) dans les sédiments obtenus à partir d'un grand nombre d'échantillon analysé par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) sur une durée de 10 ans. Nous comparons les concentrations métalliques moyennes annuelles entre les années 2000 à 2009 ainsi que les stations de chaque région (A et B de Ghazaouet, C et D de Beni-saf et E et F de Honaine) et finalement les trois régions entre elles.

IV-3-1 Ghazaouet

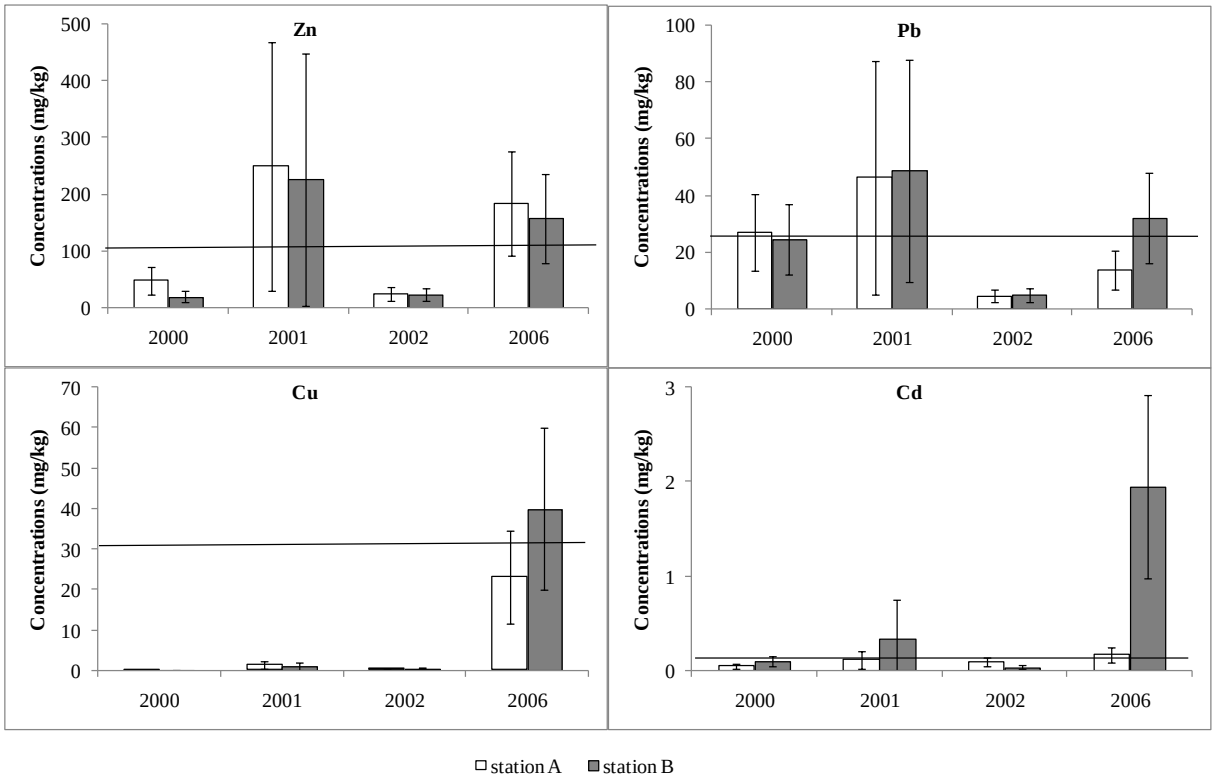


Figure IV-19 : Comparaison des teneurs métalliques moyennes annuelles dans les sédiments entre les années et les stations à Ghazaouet

Le Zn et Le Pb : Nous trouvons une variabilité entre les années et les stations. Les années 2001 et 2006 paraissent avoir les plus fortes concentrations dans la station B.

Le Cu et le cadmium : l'année 2006 donne les plus fortes concentrations pour la station B.

IV-3-2 Beni saf

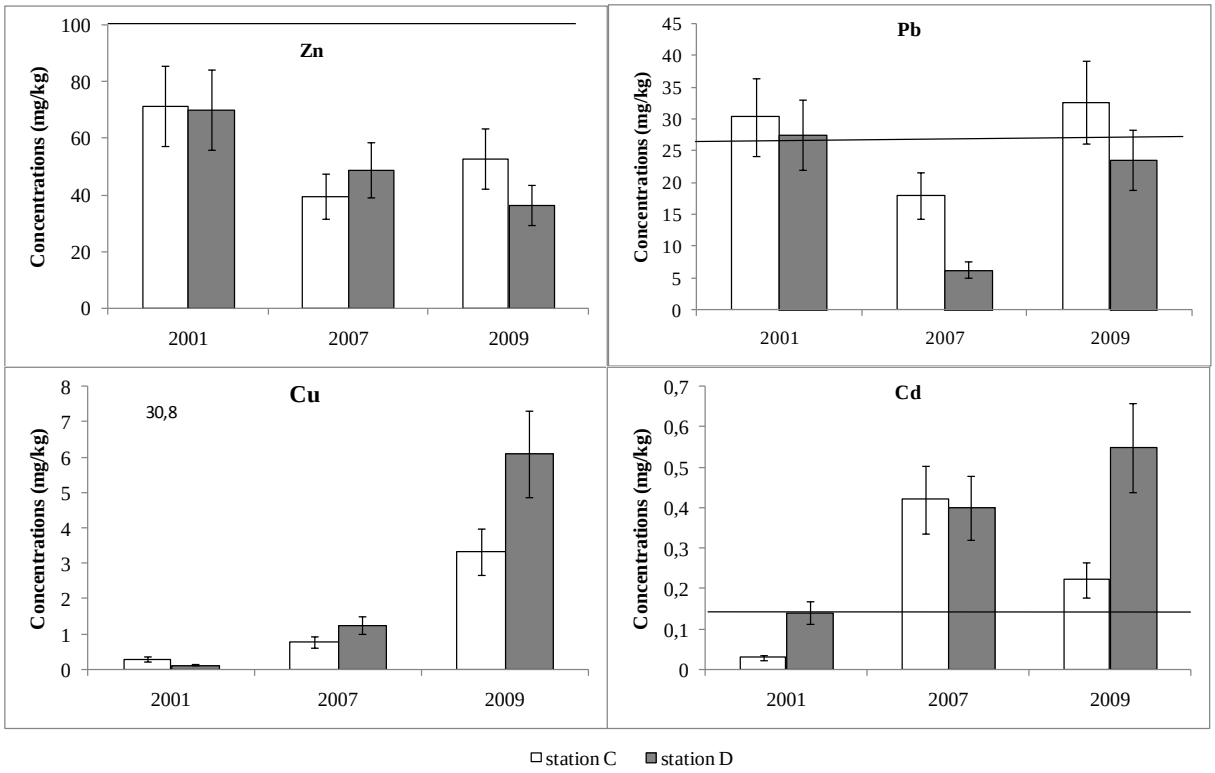


Figure IV-21 : Comparaison des teneurs métalliques moyennes dans les sédiments entre les années et les stations à Beni saf

Les sédiments seuls de Béni-Saf ont fait l'objet d'un test ANOVA 2 entre les stations (p lignes) et les années (p colonnes). Les données de Ghazaouet n'étaient pas assez complètes pour faire des tests statistiques de comparaison (inter années et inter stations).

L'ANOVA 2 testée sur les concentrations en éléments traces métalliques des sédiments, ne révèle aucune différence significative entre les deux stations C et D de Béni-Saf. Tous les p(lignes) sont supérieurs à 0,05.

Pour la variabilité inter année, les résultats de l'ANOVA 2 ne donnent aucune différence significative entre l'accumulation durant les années d'échantillonnages. Les p (colonnes) sont tous supérieurs ou égales à 0,05. (Tableau en Annexes 3).

Pour le zinc, on note que toutes les concentrations des stations Cet D sont en dessous de la norme internationale fixée pour la concentration en Zn dans les sédiments marins qui est de 101 mg/kg de poids sec (AIEA- 433, 2004).

Pour le plomb, nous notons des concentrations au dessus de la valeur référence de 26mg/kg de Poids sec (AIEA- 433, 2004) pendant les années 2001 et 2009 aux deus stations C et D.

Pour le cuivre, toutes les concentrations enregistrées sont bien en dessous de la norme AIEA des sédiments marins qui est de 30,8mg/kg de PS.

Pour le cadmium, les données de l'année 2007 et 2009 dépassent la norme fixée par l'AIEA-433, 2004 de 0,153 mg/kg de poids sec.

IV-3-3 Honaine

Pour l'année 2010, nous n'avons pas échantillonné les sédiments à la station. à la station F. pendant l'année 2011, le Zn, Cu et le Fe présentent les plus fortes concentrations

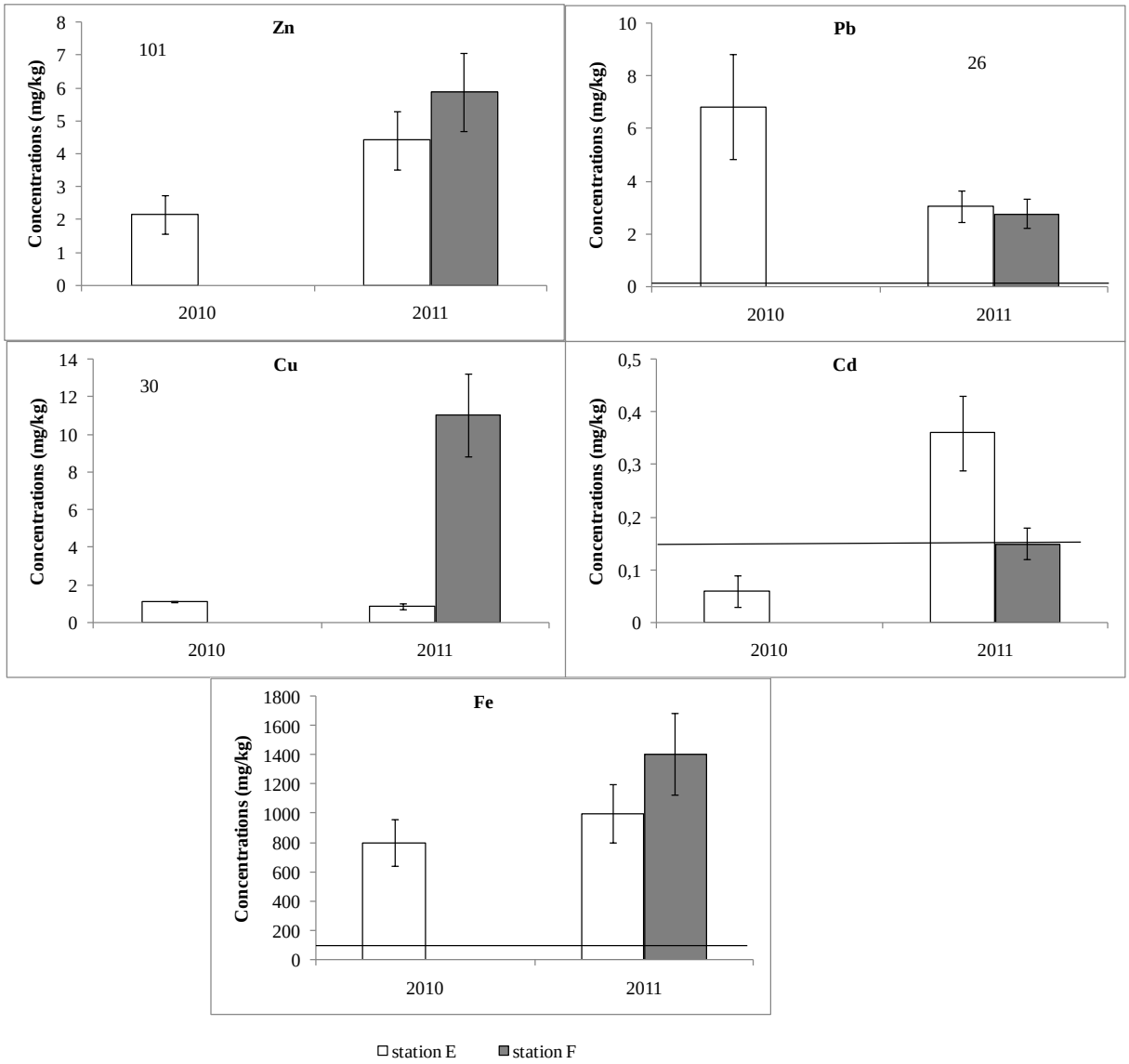


Figure IV-22 : Comparaison des teneurs métalliques moyennes annuelles dans les sédiments entre les années et les stations à Honaine

IV-3-4 Comparaison entre l'accumulation des métaux dans les sédiments entre les régions.

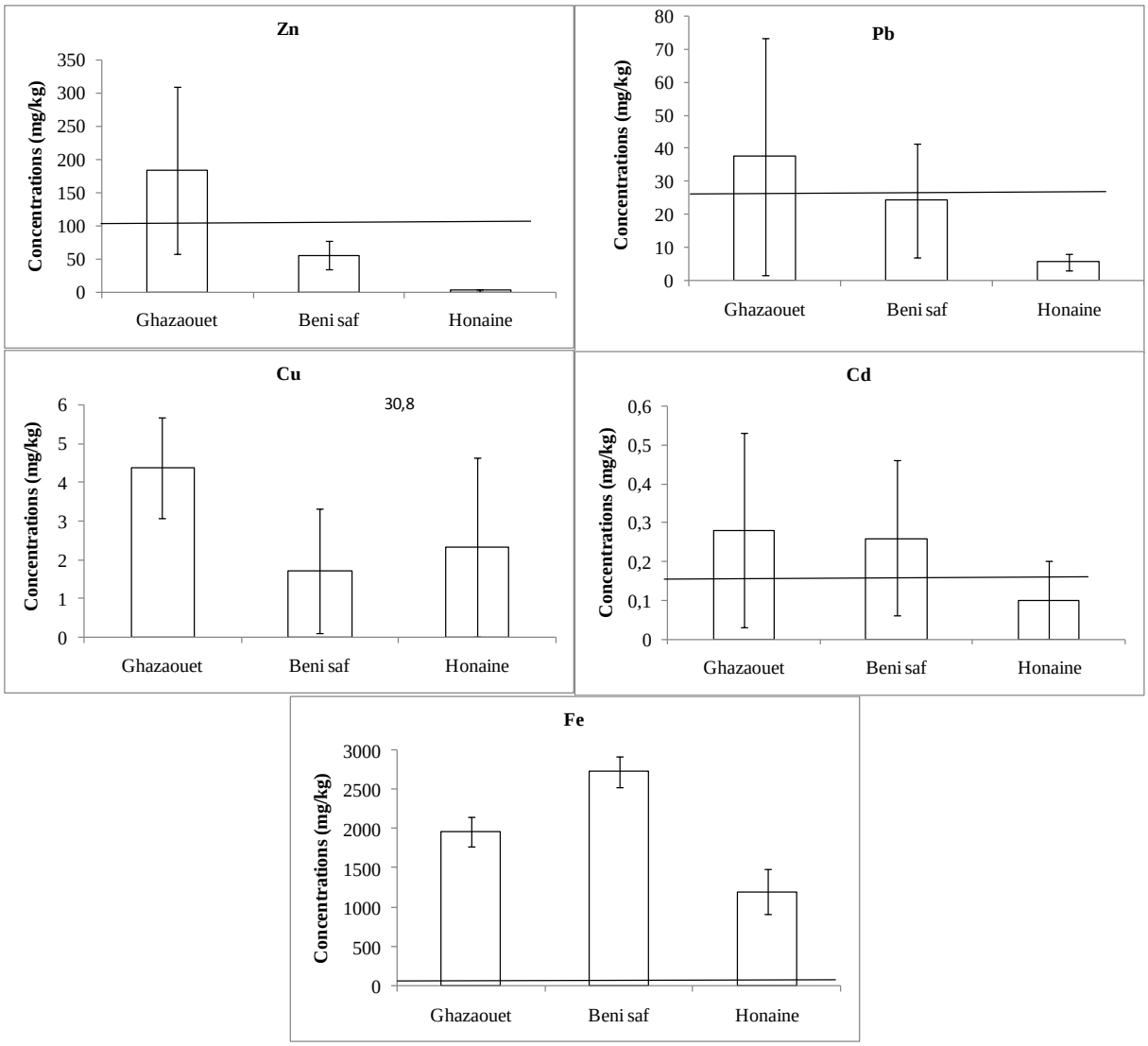


Figure IV-23 : Comparaison des teneurs métalliques moyennes dans les sédiments entre les régions

L'ANOVA 1 utilisée pour analyser les valeurs et positions des concentrations d'une région à une autre (Ghazaouet, Béni-Saf et Honaine) pour les différents métaux étudiés zinc, plomb, cuivre, cadmium et fer.

Pour le zinc : On note une différence hautement significative entre l'accumulation par les sédiments des trois régions (p=0,001). Ghazaouet étant la région accumulant le plus de Zinc dans ses sédiments (3fois plus qu'à Béni-Saf et 60 fois plus que Honaine !). Le classement des régions est alors comme suit : Ghazaouet>>Béni-Saf>>> Honaine

Ghazaouet dépasse la norme autorisée par l'AIEA -433, 2004 pour les sédiments marins qui est de 101 mg /kg de poids sec.

Pour le plomb : On note également une différence hautement significative entre l'accumulation dans les sédiments des trois régions.(p=0,01). Ghazaouet est la région qui accumule le plus et dépasse la norme de l'AIEA pour les sédiments marins qui est de 26 mg/kg de Poids sec. Le classement se fait comme suit :Ghazaouet >Béni-Saf >>honaine

Le cuivre : la différence d'accumulation de ce métal par les sédiments entre les trois régions n'est pas significative. (p=0,38). Le classement se profile ainsi :Ghazaouet>Honaine > Béni-Saf

Toutes les valeurs sont très en dessous de la norme fixée par l'AIEA- 433, 2004 qui est de 30,8 mg/kg de poids sec.

Le cadmium ne présente pas de différence significative dans son accumulation par les sédiments des trois régions (p=0,49). Le gradient de classement est :Ghazaouet=Béni-Saf >Honaine.

Pour le fer il n'y a pas de différence significative entre l'accumulation par les sédiments des trois régions (p=0,052). Par contre on assiste à un renversement dans le classement des régions : Béni-Saf> Ghazaouet >> Honaine

La norme établie par l'AIEA -433,2004 pour le fer dans les sédiments marins est de 40,8 g/kg de Poids sec.

IV-4 ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES

L'Analyse multifactorielle ACP est appliquée dans plusieurs études environnementales. C'est une méthode de base d'analyse de tableaux de données, comportant des individus et des variables quantitatives associées. Un individu est une unité expérimentale, il s'agit de l'objet sur lequel des observations ou des mesures sont effectuées. Dans notre étude, les individus correspondent aux différentes matrices d'étude utilisées : les algues, les invertébrés, les sédiments, et les variables sont les mesures concernant les différents métaux lourds : zinc, plomb, cuivre, cadmium, et fer. p variables quantitatives sont observées sur n individus.

L'intérêt de l'Analyse en Composantes Principales :

- ✓ Visualisation d'un maximum d'informations synthétiques.
- ✓ Séparation des différentes sources de variabilité
- ✓ Hiérarchisation des différentes sources de variabilité.

IV-4 -1-ACP appliquée aux trois espèces d'algues.

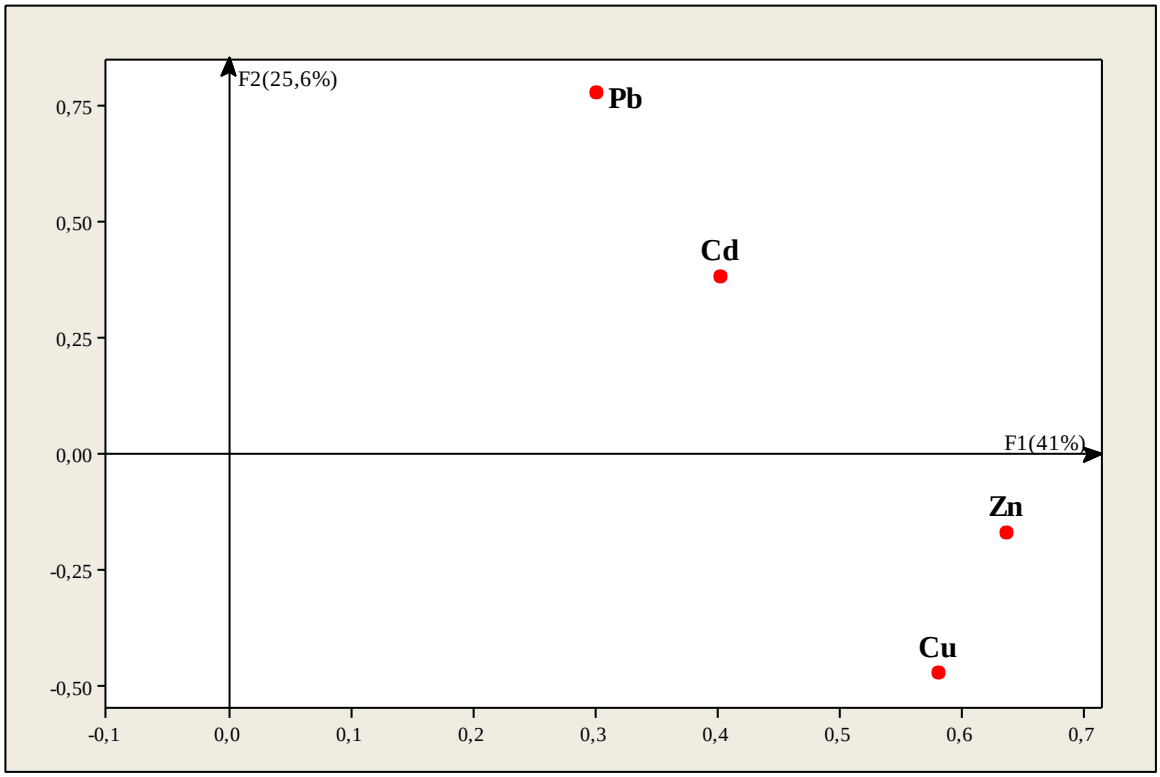
Les résultats de l'ACP montrent une corrélation négative entre l'Ulve et la Coralline de Honaine (elles ne sont pas liés), par rapport au plomb et au cadmium.

Ulve et Coralline à Honaine sont à l'extrême par rapport à la Coralline et à l'Enteromorphe à Béni-Saf et Ghazaouet. Cependant, l'ACP révèle une corrélation entre le cuivre et la Coralline de Béni-Saf : ce résultat est peut être du à une valeur extrême du cuivre chez la Coralline de Béni-Saf.

A Béni-Saf : La Coralline a plus de représentativité pour le cuivre et le zinc et non pour le plomb et le cadmium.

A Honaine : La Coralline et l'Ulve ne sont pas liées. Il y a une Corrélation négative avec le Pb et le Cd.

A Ghazaouet : La Coralline et l'Enteromorphe sont représentés par le cadmium et le Plomb



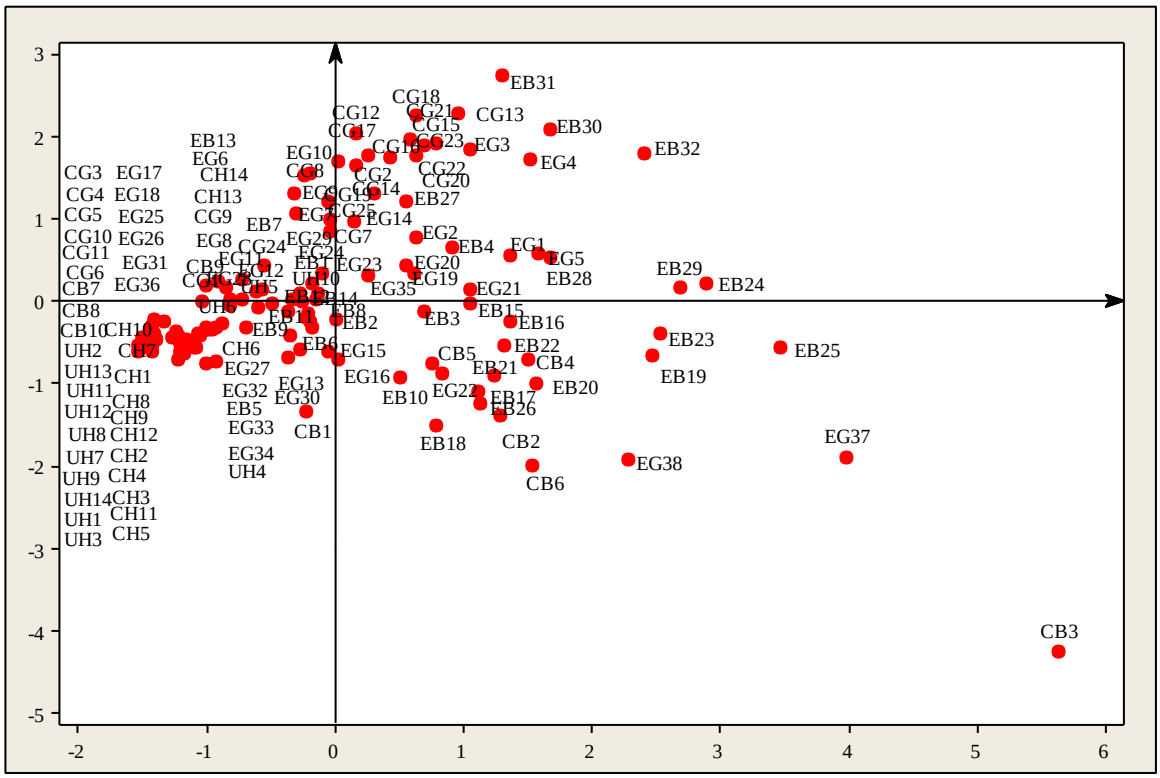


Figure IV-24 **:** Plan factoriel engendré par les deux premiers axes de l'ACP calculés à partir des teneurs métalliques des différentes régions d'étude (avec répétabilités)

.

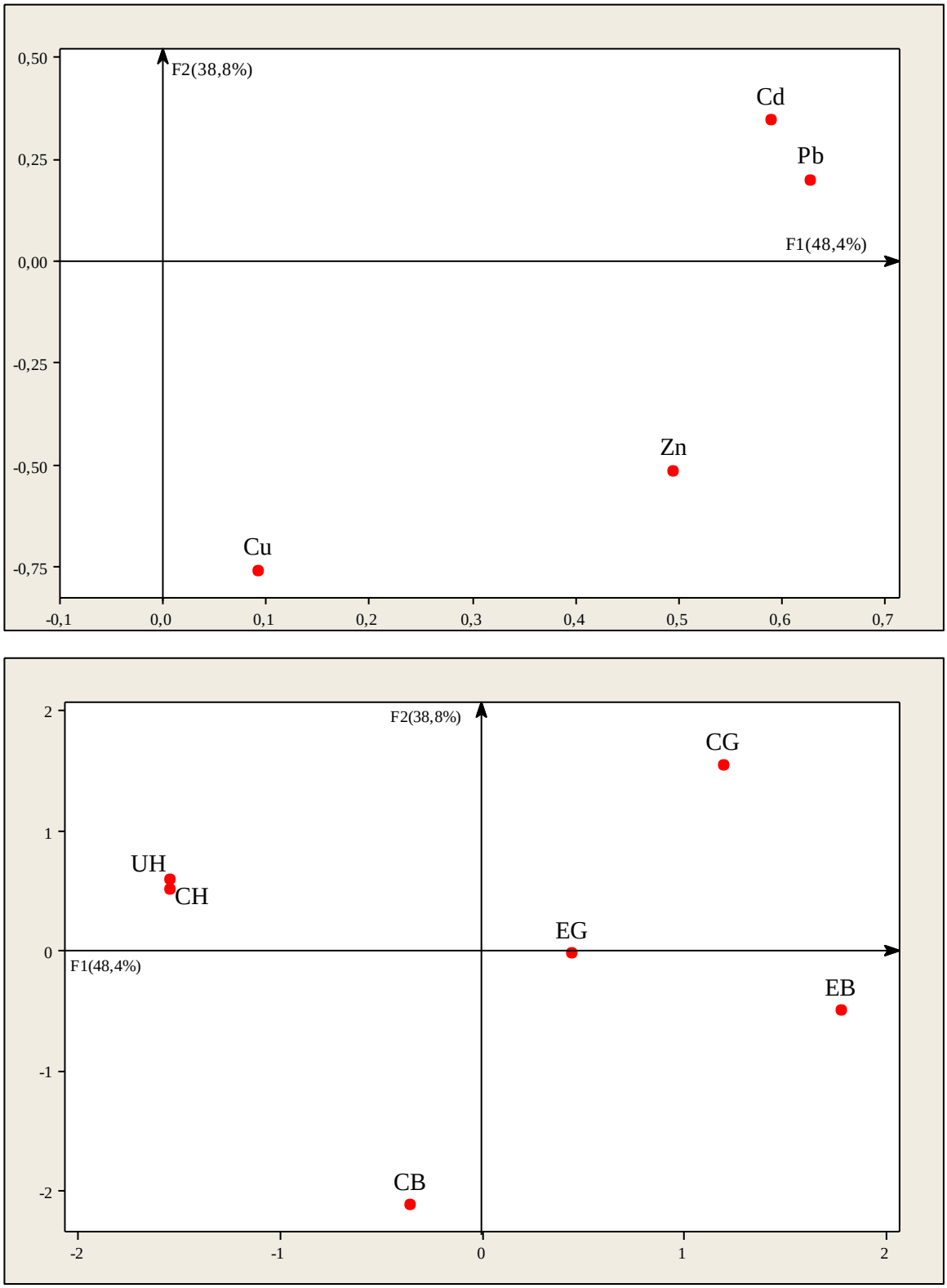


Figure IV-25 : Plan factoriel engendré par les deux premiers axes de l'ACP calculés à partir des teneurs métalliques des différentes régions d'étude (avec moyennes)

Les deux premiers axes présentent respectivement 48,4% et 38,8% de l'information, soit 87,2% de la variabilité totale. L'axe factoriel F2 permet de distinguer la bioaccumulation métallique des algues (*Enteromorpha linza , Corallina officinalis, Ulva lactuca)* à Ghazaouet et Honaine (axe Y^+) et à Béni-Saf (*Enteromorpha linza , Corallina officinalis)* (axe Y-). Cette discrimination concorde avec la répartition des métaux : cadmium et plomb du coté des ordonnées positives et cuivre et zinc du coté des ordonnées négatives.

IV-4 -2-ACP appliquée aux différents maillons de la chaine trophique

Les figures IV-26-27 présentent les plans factoriels de l'ACP calculées à partir des teneurs métalliques des differents maillons de la chaine alimentaire sans le fer et avec le fer.

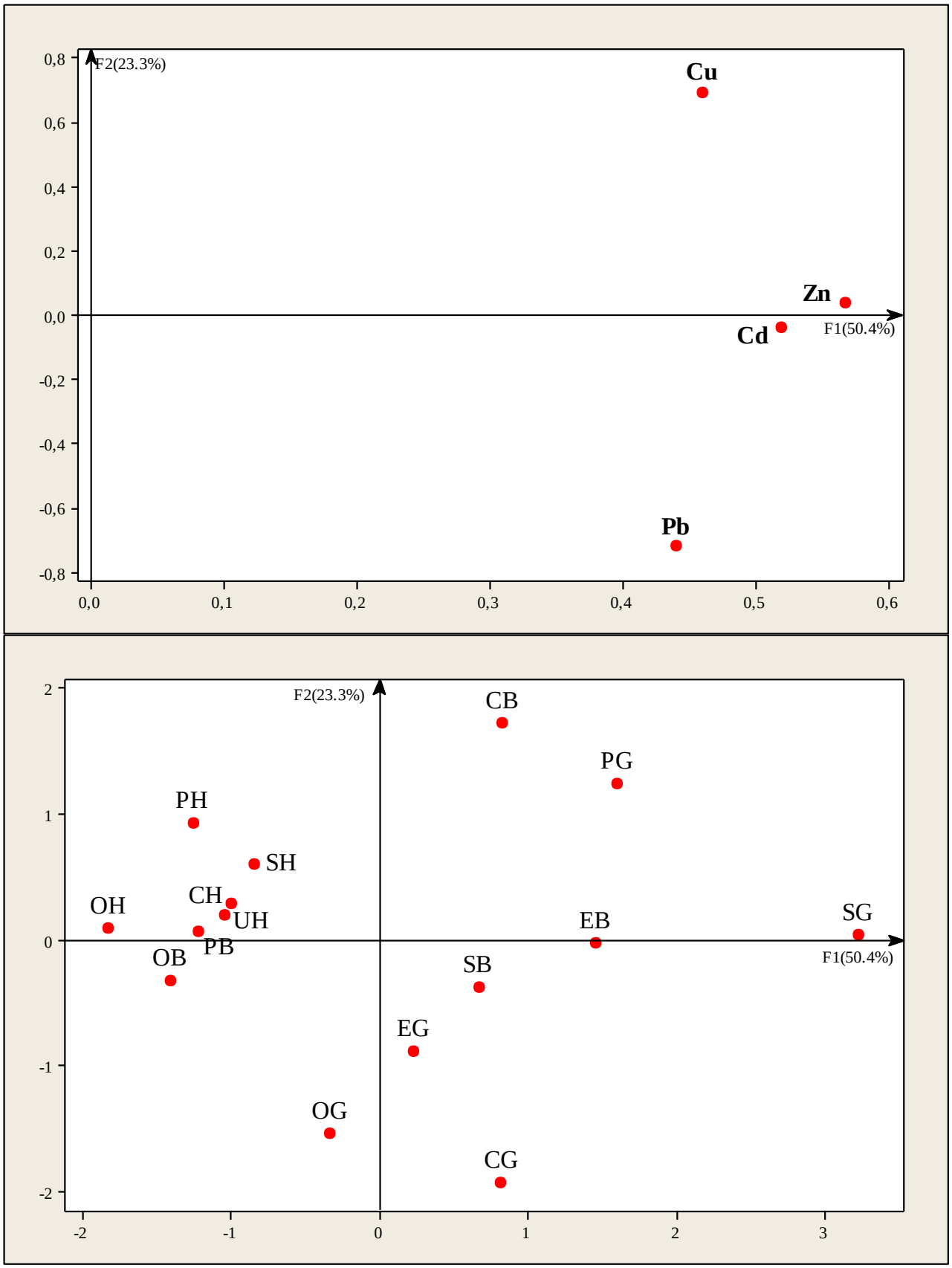


Figure IV-26 ° Plan factoriel engendré par les deux premiers axes de l'ACP calculés à partir des teneurs métalliques des différents maillons de la chaine alimentaire.(sans le fer)

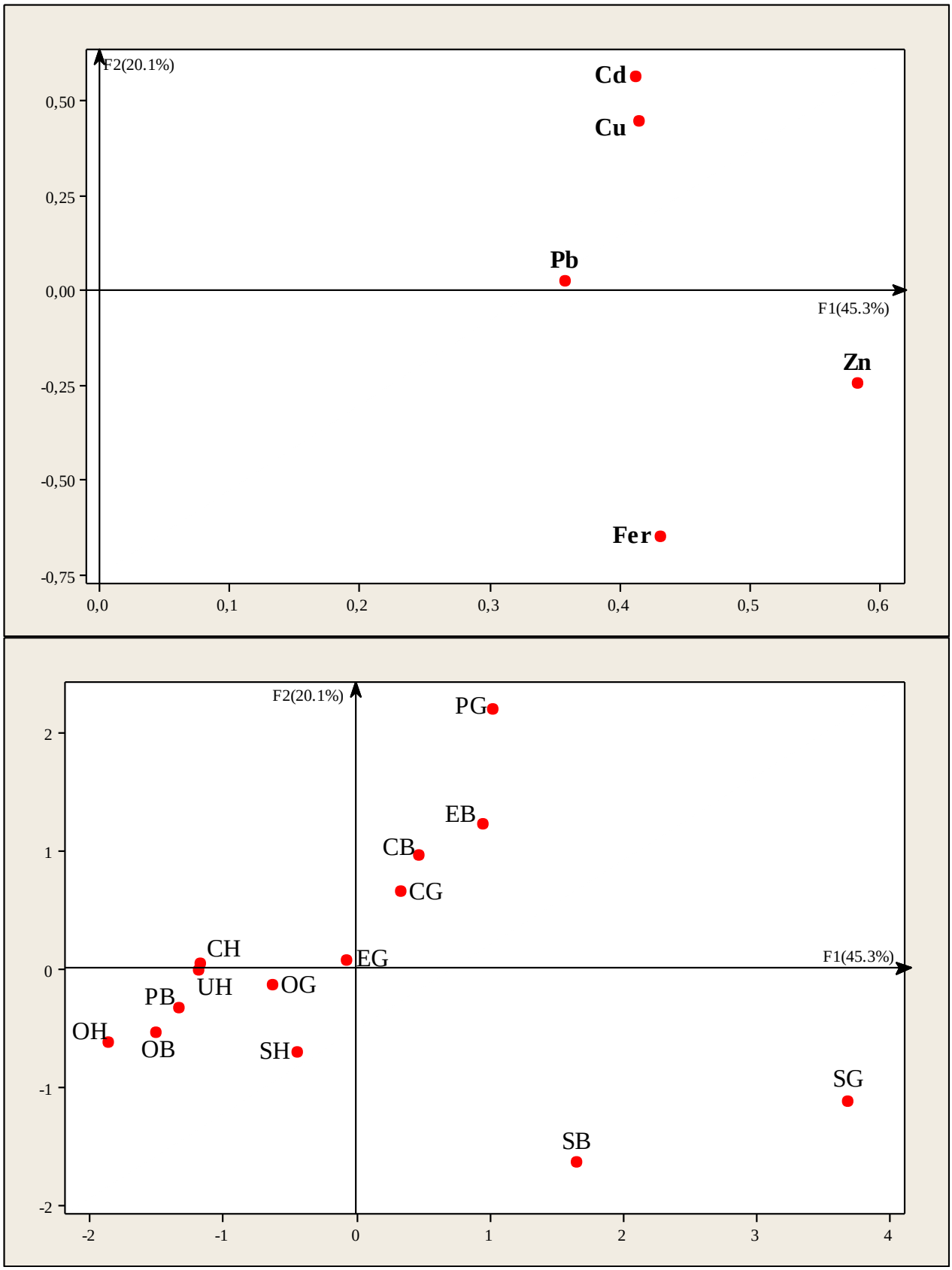


Figure IV-27 Plan factoriel engendré par les deux premiers axes de l'ACP calculés à partir des teneurs métalliques des différents maillons de la chaine alimentaire.(avec le fer)

Les résultats de l'ACP montrent une corrélation négative de l'oursin de Béni-Saf (OB) avec le cuivre. OB se trouve à l'extrême par rapport à la patelle de Ghazaouet. L'ACP montre une corrélation entre le cuivre et la Coralline à Béni-Saf. Celle-ci a donc plus de représentativité pour le cuivre, ainsi que la patelle de Ghazaouet.

La patelle de Ghazaouet est représentée par le cuivre et le zinc.

Le sédiment de Ghazaouet est représenté par le zinc alors que l'oursin et la Coralline de Ghazaouet pour le plomb.

A Honaine : on retrouve toujours la non liaison avec les métaux des différents maillons de la chaine trophique et du sédiment.

Le sédiment de Béni-Saf se caractérise par le fer. Les sédiments paraissent être les meilleurs indicateurs de la trace des éléments métalliques.

Sur l'axe F1 : on note la présence de l'Enteromorphe de Ghazaouet et de Béni-Saf pour le zinc, le cuivre, le cadmium et le plomb.

Présence de la Coralline de Béni-Saf pour le cuivre et le zinc avec une valeur extrême pour le cuivre.

Sur l'axe F2 : Il existe une relation positive entre la coralline de Ghazaouet et le plomb et le cadmium. Il existe une relation négative entre la coralline de Béni-Saf et le plomb et le cadmium.

Les résultats de l'ACP indiquent d'une part :

Que l'Enteromorphe est un bon indicateur de pollution métallique. La Coralline de Ghazaouet concentre le cadmium et le plomb

Et d'autre part :

Les résultats de l'ACP démontrent que la région de Ghazaouet est une zone à risque, celle de Béni-Saf est intermédiaire et peut changer de position d'un maillon à un autre alors que Honaine peut être prise comme zone témoin pour le littoral extrême ouest.

IV-5-DISCUSSION DES RESULTATS

IV-5-1-LES ALGUES

A l'issue des résultats, la bioaccumulation des métaux analysés parait différente chez les trois espèces d'algues étudiées, les deux espèces d'invertébrés et dans les sédiments, d'une région à une autre du littoral extrême ouest algérien.

Une fois dans l'environnement aquatique, les métaux se répartissent entre les différents compartiments (eau, matière en suspension, sédiment et biote). La part de chacun de ces compartiments dépend de plusieurs facteurs, entre autres, les facteurs physico-chimiques et hydrodynamiques qui règnent dans le milieu, la nature du métal et sa concentration (Rouhi,2007) ainsi que le facteur biologique qui contrôle les compositions des métaux essentiellement chez les algues (Wong et Lui , 2004).

Depuis la mise en place de l'unité d'électrolyse de Zinc de Ghazaouet, et de la cimenterie de Béni-Saf, plusieurs travaux de recherche menés dans le cadre de la surveillance de la qualité du milieu marin par l'équipe de dysfonctionnement des eaux marines et saumâtres du laboratoire de « Valorisation des actions de l'Homme pour la protection de l'environnement et application en santé publique », ont montré l'importance des métaux lourds évacués par ces deux unités industrielles. Ces métaux toxiques sont détectés aussi bien dans le sédiment, et l'eau que dans les tissus de certains animaux et algues. (Dali Youcef, 2005 ; Belhadj, 2008 ; Abi-Ayad 2009, Benmansour ,2009 ; Allam 2011).

Le littoral extrême ouest algérien, est considéré parmi les zones caractérisées par des mouvements hydrodynamiques intenses et importants (Millot,1987,1989 ; Taupier-Letage 1988) ce qui influence sans doute la répartition des éléments métalliques entre le sédiment et

la colonne d'eau, et laisse penser que la plus grande partie des éléments traces métalliques se trouve dans la phase particulaire.(Rouhi, 2007). Ho(1988) montre que les algues accumulent le Zn et le Cu facilement de l'eau de mer.

Pour les algues, l'affinité aux différents métaux traces n'est pas la même, quelles soient vertes ou rouge. En effet l'ANOVA 2 utilisée, ne montre aucun effet station dans l'accumulation des métaux dans les deux régions étudiées (Ghazaouet et Béni-Saf) alors que la variabilité « inter année » existe pour le plomb et le cuivre à Ghazaouet et Béni-Saf. Les évolutions temporelles dans l'accumulation métallique par les algues ont été observées chez plusieurs auteurs Malea et Haritonidis,(1999) pour l'Enteromorphe du golfe de Thermaikos (Grèce). Ces auteurs ont attribué ces variations saisonnières d'accumulation des métaux (Pb et Cu) à la dynamique de croissance de l'algue. Selon ces mêmes auteurs, les jeunes individus d'Enteromorphe accumulent plus de métaux que les anciennes pousses.

En comparant les teneurs des métaux chez l'Enteromorphe, dans les deux régions étudiées, nous constatons qu'il y a une différence significative pour les teneurs moyennes en Zinc, Cuivre ,Cadmium et Fer. Pour le plomb, cette variabilité inter régions n'existe pas.

Pour le Zn, Cu, Cd, la région de Béni-Saf présente de plus fortes teneurs que celle de Ghazaouet. Le Cd et le Pb, présentent des valeurs supérieures aux normes dans les deux régions étudiées.

La 2eme espèce de Chlorophycée étudiée est l'Ulve qui a été échantillonnée pendant 02 années à Honaine , à défaut de présence de l'Enteromorphe dans cette région.

La comparaison entre les années a démontré une différence hautement significative entre l'année 2010 et l'année 2011 pour le Zn, le Pb et le Cu.

Les teneurs en plomb et en cadmium se révèlent être supérieurs aux normes fixées par l'AIEA pour les algues.

L'accumulation des métaux, se fait préférentiellement chez les algues par rapport, à la forme disponible des métaux, à la taille des organismes, leur écologie et morphologie, la période d'immersion et d'exposition des algues.(Benbrahim etal, 1998 ; Zeroual, 2003).

L'ANOVA 1 testée pour comparer entre l'accumulation des métaux par la Coralline dans les trois régions, a donné une différence hautement significative pour les 04 métaux étudiés.

Le zinc et le cuivre sont majoritaires chez la Coralline de Béni-Saf, alors que le Plomb et le Cadmium sont en concentrations supérieures à Ghazaouet. Cette constatation est identique à celle de Mohamed et Khaled(2004) à Alexandrie (Egypte) qui affirment que cette différence est due à la spécificité des activités métaboliques pour chaque espèce et à l'affinité de l'algue pour le métal (Haritonidis et Malea, 1994).

Les concentrations de métaux chez les différentes espèces d'algues peuvent tenir compte de leur morphologie, de leur durée de vie(vivaces ou annuelles comme *Corallina sp),* les taux de croissance rapide (ex : *Ulva sp)* donnent des concentrations en métaux plus faibles. (Sawidis et al, 2001).

Corallina sp, a été signalée pour montrer des valeurs d'accumulation de métaux inferieurs par rapport aux algues non calcifiées, au moins pour le cuivre et le fer (Jordanova etal, 1999) et (Kurt etal, 2000).

Sawidis et al,(2001) trouvent que les concentrations de métaux dans différentes espèces d'algues de même biotope montrent des différences significatives. Ceci répond à nos résultats, car on trouve que la Coralline se comporte comme un puissant bio accumulateur pour certains

métaux, alors que l'entermorphe ou l'ulve prouvent leur caractère d'excellents bio indicateur pour d'autres métaux.

L'utilisation des Chlorophycées et/ou Rhodophycées comme especes bio indicatrices de pollution métallique dans le littoral extrême ouest nous révéle que :

D'une part :

Les 3trois zones étudiées peuvent être classés comme suit :

- 02 zones extrêmes (Ghazaouet et Honaine) et une zone mitigée (Beni Saf)

entre les 02 tendances (Beni Saf)

-Ghazaouet présente les valeurs les plus élevées, alors que Honaine peut être considérée comme zone témoin

D'autre part :

La Coralline et l'entermorphe concentrent les mêmes taux de métaux à l'exception du zinc concentré majoritairement par l'entermorphe.

L'Ulve présente les concentrations les plus faibles en zinc, plomb, cuivre et cadmium.

L'indice de pollution métallique MPI :

Pour comparer le degré de contamination métallique chez les algues, des différentes régions, un indice de pollution métallique MPI est calculé avec l'équation :

$$\mathbf{MPI = (Cf_1 \times Cf_2 \ldots Cf_n)^{1/n}} \qquad \text{(Usero et al,2005)}$$

Ou Cf_n = la concentration du métal n sur l'échantillon.

Tableau N°IV-1 : Indice de pollution métallique (MPI) des trois espèces d'Algues prélevées sur le littoral ouest algérien

Espèce d'algue Station	**Enteromorphe**	**Coralline**	**Ulve**
Ghazaouet	6,95	3,28	/
Béni-Saf	9,36	4,20	/

Honaine	/	1,28	1,25

D'après le tableau des MPI, nous confirmons que Ghazaouet et Béni-Saf sont deux zones différentes de la région de Honaine.

Dans la même région, nous confirmons également qu'il y a une variabilité dans l'accumulation des métaux par les deux espèces d'invertébrés ; Les MPI des enteromorphes sont supérieurs aux MPI des Corallines.

IV-5-2- LES INVERTEBRES MARINS

IV-5-2-1- La Patelle

Concernant la patelle, dans les trois régions étudiées, nous avons des différences significatives dans l'accumulation des métaux lourds par cette espèce. Le plomb présente des concentrations supérieures à la norme de l'AIEA, alors que les autres métaux Zn Cd, Cu, Fe sont soit à la limite de la norme ou bien en dessous de celle-ci. La région de Ghazaouet présente les plus fortes teneurs pour l'ensemble des métaux sauf pour le fer ou Béni-Saf prends le dessus.

Les échantillons de patelle n'ont pas été trouvés à chaque prélèvement. Ces carences sont probablement dues à la préférence par cette espèce aux habitats à roches granitiques, calcaires, ou schisteuses, comparés aux habitats du port d'après Guerra-Garcia et al, 2003.

En comparant les teneurs chez les algues et la patelle, celles des algues présentent sensiblement les mêmes taux d'accumulation des différents métaux sauf pour le Plomb ou les concentrations chez les algues sont supérieures à celles retrouvées chez la patelle.

Les concentrations des métaux chez la patelle, dépendent à la fois de l'origine géographique de l'espèce et de l'état physiologique de l'animal. (Nakhlé, 2003). Shiber (1979) ,a démontré que les concentrations en Cd chez les algues et chez la patelle sont parallèles; il remet ceci au

fait que les algues sont consommées par la patelle. En fait, le mécanisme réel de prise des métaux chez la patelle est compliqué et dépend de facteurs directement corrélés au poids(cycle sexuel, Température, abondance de nourriture) et également de la biodisponibilité des métaux dans le milieu (Nakhlé, 2003 ; Marcotrigiano, 2004 , Bergasa et al , 2009).

IV-5-2-2- L'Oursin

Après examen des résultats obtenus sur l'oursin des 03 régions, la remarque primordiale à noter : est que la région de Ghazaouet se place à la 1ere position quant aux concentrations de métaux lourds chez l'oursin, suivie par Béni-Saf et ensuite Honaine pour l'ensemble des métaux recherchés : zinc, plomb, cuivre, cadmium et fer.

Le 2eme fait à signaler : est que nous avons deux tendances d'accumulation pour les 05 métaux qui se présentent ainsi :

Pour le plomb et le cadmium, nous avons le gradient d'accumulation suivant :

plomb : Ghazaouet>>Béni-Saf>>Honaine

cadmium : Ghazaouet>>>Béni-Saf>>Honaine

Par contre pour le zinc, le cuivre, et le fer, nous avons un autre gradient d'accumulation :

zinc : Ghazaouet=Béni-Saf>>Honaine

Cuivre : Ghazaouet= Béni-Saf>>>Honaine

Fer : Ghazaouet= Béni-Saf>Honaine.

Selon la bibliographie, en plus des paramètres externes, la biodisponibilité des métaux est liée à l'organisme considérée et son stade de développement (Lebourg, etal 1996)

Radenac etal, (2001) ont indiqué que les concentrations en Plomb et Cadmium chez *Paracentrotus lividus* ont été directement liées à leurs concentrations dans l'eau de mer. *Paracentrotus lividus* , accumule le cadmium de son environnement, mais que le processus

d'accumulation varie avec le compartiment de l'organisme de l'échinidé et son et le mode d'exposition à ce métal.

Les concentrations en Zn et Fe sont toujours plus élevés dans les gonades et l'intestin, que dans les compartiments calcifiés, tandis que le Plomb est toujours élevé dans les compartiments calcifiés. (Flammang et al, 1997).

Toutes ces affirmations sont confirmées par nos résultats, à savoir que la comparaison entre les deux espèces d'individus quant à leur comportement vis-à-vis des métaux lourds, nous indique que la distribution des métaux est différente entre les deux types d'organismes marins. Le zinc, cuivre, cadmium sont concentrés par la patelle plus que par l'oursin, alors que le plomb est accumulé par l'oursin plus que par la patelle.

Indice de pollution métallique MPI

L'indice de pollution MPI est calculé pour comparer les concentrations métalliques chez les deux espèces de patelle et d'oursin.

Tableau N°IV-2 : Indice de pollution métallique (MPI) des deux espèces d'invertébrés marins prélevés sur le littoral ouest algérien

Espèce **Station**	**Patelle**	**Oursin**
Ghazaouet	5,02	2,13
Béni-Saf	2,02	1,26
Honaine	0,17	0,26

L'analyse de ce tableau, démontre que les indices de pollution métallique de la patelle sont supérieurs à ceux de l'oursin. Ceci indique que le pouvoir accumulateur de la patelle est plus important que celui de l'oursin. D'autre part, Ghazaouet présente des indices de pollution métallique supérieurs à ceux de Béni-Saf.

IV-5-3- LES SEDIMENTS

Les sédiments de Béni-Saf ont faits l'objet de traitements statistiques par analyse de variance ANOVA 2 entre les années et les stations, mais aucune différence n'a été signalée entre ces facteurs.

Pour les régions : pour tous les métaux, c'est Ghazaouet qui a donné les plus fortes teneurs dans les sédiments pour le zinc, le plomb, le cuivre et le cadmium. Par contre pour le fer, les sédiments de Béni-Saf ont présenté des taux plus élevés que les autres régions, ceci peut s'expliquer par le fait que Béni-Saf soit une ancienne mine de fer, qui a gardé des traces de ce métal. Un autre fait important, c'est que le zinc et le plomb sont beaucoup plus représentés dans les sédiments de Ghazaouet que ceux de Béni-Saf.

D'après la bibliographie, il y aurait une proportionnalité entre la teneur en élément métallique d'un sédiment et sa granulométrie : les valeurs les plus élevées, se rencontrent en général dans la fraction la plus fine des sédiments (Griggs et Jahanson , 1978 ; Rouhi , 2007 ; Mikulic et al, 2008). Selon plusieurs études (Diks et Allen, 1983 ; Forstner etal, 1986) connaitre les seules concentrations totales des polluants est insuffisant pour évaluer les impacts environnementaux des sédiments contaminés. La mobilité potentielle, les comportements chimiques des éléments traces, et leur toxicité biologique, sont avant tout dépendants de leur spéciation (forme chimique et/ou localisation) dans les sédiments.

Indice de géoaccumulation (Igeo)

Pour évaluer le degré de contamination par les métaux dans les sédiments, on applique l'indice de géo accumulation Igeo, défini par Muller (1981)

Cet indice se détermine à partir du niveau de base de la teneur en métaux dans le sédiment selon la formule : $Igeo = \log2 (Cn/1,5\ Bn)$

Cn= concentration dans le sédiment pour l'élément n

Bn= Bruit de fond géochimique pour l'élément n

1,5= constante prenant en compte les fluctuations naturelles de la teneur d'une substance donnée dans un environnement, et les faibles influences anthropiques.

Tableau IV-3 : La classification de Muller (1981) :

Classe	Valeur	Intensité de pollution
0	Igeo 0	Non pollué
1	0<Igeo<1	De non pollué à modérément pollué
2	1<Igeo<2	Modérément pollué
3	2<Igeo< 3	De modérément pollué à sévèrement pollué
4	3<Igeo<4	Sévèrement pollué
5	4<Igeo<5	De sévèrement pollué à très sévèrement pollué
6	5<Igeo<6	Très sévèrement pollué

Les valeurs de Bn ont été prises égales à des concentrations de métaux des sédiments de fond méditerranéens (Adamo et al, 2005)

Tableau IV-4 : Valeurs de l'indice de geoaccumulation des ETM dans les trois stations

Igeo	Zinc	Plomb	Cuivre	Cadmium	Fer
Ghazaouet	0,27	-0,05	-3,4	0,28	5,00
Béni-Saf	-1,44	-0,67	-4,74	0,18	5,47
Honaine	-5,70	-2,73	-4,30	-1,19	4,29

L'indice de geoaccumulation des éléments traces métalliques, nous donne d'une manière empirique l'état de pollution des sédiments des trois régions étudiées.

Ghazaouet : Sédiments modérément pollués en zinc et cadmium, non pollués en plomb et cuivre et très sévèrement pollués en fer

Béni-Saf : Sédiments non pollués en zinc, plomb et cuivre, modérément pollués en cadmium et très sévèrement pollués en fer

Honaine : Sédiments non pollués en zinc, plomb, cuivre, cadmium par contre sévèrement pollués en fer.

CONCLUSION

CONCLUSION

Le but recherché par ce travail, est de servir de base à l'établissement d'un protocole de suivi de la contamination métallique du littoral ouest algérien. Il constitue une étude pilote sur le choix et l'optimisation de bioindicateurs quantitatifs susceptibles d'être utilisés pour la quantification, et l'évaluation de la contamination par les métaux étudiés : le zinc, le plomb , le cuivre, le cadmium et le fer.

La démarche scientifique consiste à :

- Choisir des bioindicateurs quantitatifs à partir des espèces candidates présentes sur le littoral.
- Quantifier les niveaux de contamination dans les sédiments
- Comparer les teneurs en métaux lourds dans les différents compartiments et également dans les différentes stations d'étude
- Optimiser par l'étude des relations entre les différents maillons de la chaine trophique

L'étude a apporté les résultats suivants :

Les concentrations en métaux traces varient assez largement chez les trois espèces d'algues. Chez l'enteromorphe, nous avons trouvé une différence significative entre les régions dans les teneurs moyennes en zinc, cuivre, cadmium et fer ; alors que pour le plomb, cette variabilité n'existe pas.

Il n'y a aucun effet station dans l'accumulation des métaux dans les deux régions étudiées (Ghazaouet et Béni-Saf) alors que la variabilité inter année existe pour le plomb et le cuivre à Ghazaouet et Béni-Saf, avec des valeurs supérieures aux normes dans ces deux régions.

Chez l'ulve, nous avons obtenu une différence hautement significative entre l'année 2010 et l'année 2011 pour le Zn, Pb, et Cu.

La coralline, quant à elle, n'accumule pas les métaux de la même manière entre les trois régions. Le zinc et le cuivre sont majoritaires à Béni-Saf, alors que le plomb et le cadmium sont en concentrations supérieures à Ghazaouet.

L'utilisation de ces trois espèces d'algues, révèle que la répartition des métaux chez les algues des trois régions n'est pas la même : Deux zones extrêmes représentées par Ghazaouet(comportant les valeurs les plus élevées) et Honaine(avec les valeurs les plus faibles). La coralline et l'enteromorphe concentrent les mêmes taux de métaux, à l'exception du zinc concentré majoritairement par l'enteromorphe. L'Ulve présente les concentrations les plus faibles en zinc, en plomb et en cuivre. Le calcul des indices de pollutions métalliques chez les algues permet de confirmer que Ghazaouet et Béni-Saf sont deux zones différentes de la région de Honaine.

Les échantillons de patelle, ont révélé des différences significatives dans l'accumulation des métaux lourds par cette espèce dans les trois régions. Ghazaouet présente les plus fortes teneurs pour l'ensemble des métaux sauf le fer qui est plus important à Béni-Saf. La patelle présente sensiblement les mêmes taux en métaux que les algues sauf pour le plomb ou les concentrations chez les algues sont plus importantes que celles retrouvées chez la patelle.

L'oursin de la région de Ghazaouet présente les plus fortes concentrations en métaux lourds, suivi par Béni-Saf et enfin Honaine pour l'ensemble des éléments recherchés. La distribution des métaux est différente entre les deux types d'organismes : Le zinc, le cuivre et le cadmium sont concentrés par la patelle plus que par l'oursin. Pour le Plomb c'est le phénomène inverse.

Ces résultats sont confirmés par le calcul des indices de pollution métallique qui sont plus élevés chez la patelle que chez l'oursin. Ceci permet d'affirmer que le pouvoir accumulateur de la patelle est plus important que celui de l'oursin.

Pour les sédiments : aucune différence significative n'a été signalée entre les stations et les années d'échantillonnage. Ghazaouet a montré les plus fortes teneurs pour le zinc, le plomb,

le cuivre et le cadmium. Pour le fer, se sont les sédiments de Béni-Saf qui donnent les plus fortes concentrations. Honaine est une région qui reste relativement « propre » sauf pour le fer qui est assez bien marqué. Le calcul de l'indice de geoaccumulation dans les trois stations a confirmé les résultats trouvés pour les sédiments.

Ces conclusions nous permettent de tirer des enseignements pratiques en matière de suivi de la contamination côtière le long du littoral ouest algérien :

- Les algues sont les espèces les plus représentatives du milieu pour le suivi de la pollution métallique
- L'enteromorphe peut être utilisée comme bioindicatrice de référence de la contamination par le zinc, le cuivre, le cadmium et le fer ; par contre la coralline elle est plus favorable pour le cuivre et le cadmium.
- L'Ulve concentre préférentiellement le zinc, le plomb et le cuivre.
- *Patella ferruginea* est considérée comme espèce accessoire pour le plomb et prioritaire pour les autres métaux.
- *Paracentrotus lividus* est prioritaire pour le plomb.

Ce travail a permis également de faire des **recommandations pour des perspectives futures** :

- Ce travail a pour suite logique son extension à l'ensemble du littoral algérien.

-Il faut inclure d'autres contaminants chimiques et organiques et élargir la liste des éléments en traces métalliques recherchés.

- L'analyse des teneurs en métaux traces dans les masses d'eau parait nécessaire vu son importance par rapport aux autres sources.

- L'étude qualitative et quantitative des effluents de l'usine de Ghazaouet doit être réalisée et suivie pour suggérer une solution raisonnable et définitive pour le traitement de ses eaux usées.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

A

ADAMS S.M AND GREELEY M.S., **2000**. Ecotoxicological indicators of water quality : using multi-response indicators to assess the health of aquatic ecosystems. Water, Air, and Soil Pollution 123: 103- 115

ADAMO P., ARIENZO M., IMPERATO N., NAIMOD., NARDI G., STANZIONE D.,2005. Distribution and partition of heavy metals in surface and sub surface sediments of Naples city port .*Chemosphere 61:*800-809

ALLAM H., 2011. Etude de la bioaccumulation métallique chez les algues , oursins et sediments dans le littoral d'Honaine(extreme oust algérien). Mémoire de Magister en ecologie et biologie des populations. Université de Tlemcen. 153p

ALTUG G., OKGERMAN H.,2008- Levels of some toxic elements in the surface sediment and some biota from the Sapanca lake, Turkey. Fresenius Environmental Bulletin Vol 17 N°1: 24-28

AMIARD J.C., AMIARD-TRIQUET C., METAYER C., MARCHAND J., FERRE R., 1979- Etude du transfert de Cd, Pb, Cu, et Zn dans les chaines trophiques néritiques et estuariennes –I. Etat dans l'estuaire interne de la Loire (France) au cours de l'été 1978. Water Research Vol 14 : 665- 673

AMIARD-TRIQUET C., METAYER C ., AMIARD J.C., FERRE R.,1980- Etude du transfert de Cd, Pb, Cu, et Zn dans les chaines trophiques néritiques et estuariennes –II. Accumulation biologique chez les poissons planctonophages. Water Research Vol 14 : 1327-1332.

AMIARD J.C., AMIARD-TRIQUET C., METAYER C. 1982- Distribution de quelques métaux (Cd, Pb, Cu ,Zn) chez les organismes vivants de l'estuaire de la Loire et des zones

côtières adjacentes . Bull. Soc. Sc. Nat. Ouest de la France, nouvelle série, tome 4, (4) : 153-167.

AMIARD J.C., AMIARD –TRIQUET C., BERTHET B., METAYER C.,1987- Comparative study of the patterns of bioaccumulation of essential (Cu, Zn) and non –essential (Cd, Pb) trace metals in various estuarine and coastal organisms. J.Exp.mar.biol.Ecol. 106: 73- 89

AOUARRAM A.,GALINDO D., EL MAI H.,VICENTE J.J., GARCIA-VARGAS M., STITOU M., EL YOUSFI F., AMMARI M., BEN ALLAL L.,GRANADO D.,2008 . Distribution and source of trace metals in coastal water of the Bay of Tangier (North West Morocco). Fresenius Environmental Bulletin. Issue 15.10

AUBAIL A., 2010- Etude des variations spatiales et temporelles du mercure en Arctique : Utilisation des dents et des poils de prédateurs supérieurs comme tissus de biomonitoring. Thèse de Doctorat en océanologie biologique et Environnement marin .Université de la Rochelle 266p

B

BARHOUMI S., MESSAOUDI I., DELI T., SAID K., KERKENI A. 2009- Cadmium bioaccumulation in three benthic fish species *Salaria basilisca, Zosterisessor ophiocephalus, and Solea vulgaris* collected from the gulf of Gabes in Tunisia . Journal of Environmental Sciences.21: 980-984

BAY- NOUAILHAT A., 2005. Description de *Paracentrotus lividus* [en ligne] *http://www.mer-littoral.org/30/Paracentrotus*

BELHADJ H., 2008- Evaluation de la Pollution métallique dans l'eau, les sediments et organismes vivants du littoral de Ghazaouet (extreme ouest algérien). Mémoire de Magister en Ecologie Animale. Université de Tlemcen .384p

BENBRAHIM S., TAHA S., CABON J., DORANGE G., 1998. Elimination des cations metalliques divalents :Complexation par l'alginate de Sodium et ultrafiltration. Rev.Sci.Eau 4 : 497-516

BENGUEDDA W., 1993-Contribution à l'étude de quelques polluants métalliques chez la moule *Perna perna*(L) et le rouget *Mullus surmuletus* (L) dans la partie occidentale du golfe

d'Arzew. Mémoire de Magister en Océanologie biologique. Institut des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral Alger 108p

BENGUEDDA W., DALI YOUCEF N., AMARA R. 2011- Trace Metals in Sediments, Macroalgae and Benthic Species from the Western Part of Algerian Coast. Journal of Environmental Science and Engineering Vol 5, N° 12: 1604- 1612

BERGASA O., 2009- Study of metals concentrations levels in *Patella piperata* through the Canary Islands, Spain. Fresenius Environmental Bulletin. Issue 15: 1234- 1240

BERZINS D.W., BUNDY K.J., 2002. Bioaccumulation of lead in *Xenopus laevis* tadpoles from water and sediment. Environment International 28 : 69-77.

BOMBARDIER M. 2007- Développement d'outils ecotoxicologiques pour l'evaluation de sédiments. Thèse de Doctorat en toxicologie de l'Environnement. Université de Metz : 217p

BORGMANN U., 2000. Accumulation, regulation and toxicity of copper, zinc, lead and mercury in *Hyalella azteca. Hydrobiologia* 259: 79-89p

BORJA A., RANASINGHE A., WEISBERG SB., 2009- Assessing ecological integrity in marine waters, using multiple indices and ecosystem components: Challenges for the future. Marine Pollution Bulletin 59: 1-4

BOUALLEG, C., SERIDI M., KAOUACHI N., QUILIQUINI Y., BENSOUILAH M.,2010- Les copépodes parasites des poissons téléostéens du littoral Est-algérien. Bulletin de l'institut Scientifique, Rabat, section Sciences de la vie N°32(2) : 65- 72

BOUBONARI T., MALEA P., KOYRO H-W., KEVREKIDIS T., 2008- The red macroalgae *Gracilaria bursa-pastoris* as a bioindicator of metals (Fe, Zn, Cu, Pb, Cd) in oligohaline coastal environments. Fresenius Environmental Bulletin Vol 17 N° 12b: 2207-2216

BOUDJENOUN R., NOUREDDINE A., MENACER M. 2007- Evaluation de la radioactivité présente dans les moules le long du littoral algérien. Rapp. Comm. Int.Mer .Médit., 38

BRYAN G W., 1971.The effect of heavy metals (other than mercury) on marine and estuarine organisms. Proceedings of the Royal Society of London, Series B Biological Sciences 177, 389- 410

BRYAN G W., 1984. Pollution due to heavy metals and their compounds. Marine ecology 5: 1290- 1431

BURGER J., GOCHFELD M., 2005. Heavy metals in commercial fish in New Jersey. Environment Research 99: 403-412.

C

CALAPAJ G., 1978. Lead in blood and erythrocyte ALA-deshydratase activity in family members of 2 populations exposed to various levels of atmospheric lead pollution. Med Lav 69(6): 665-675

CAMPANELLA L., CONTI M E., CUBADDA F., SUCAPANE C., 2001. Trace metals in seagrass, algae and molluscs from an uncontaminated area in the Mediterranean. Environmental Pollution 111 : 117-126.

CASAS S.,2005. Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule *Mytilus galloprovencialis,* en milieu méditerraneen. Thèse de doctorat en océanologie biologique, Environnement marin .Université du sud Toulon Var 363p

CEVIK F., GOKSU M. Z. L., DERICI O.B., FINDIK O., 2009. An assessment of metal pollution in surface sediments of Seyhan dam by using enrichment factor, geoaccumulation index and statistical analyses. Environ. Monit. Assess 152: 309-317

CHAPMAN P M., WANG F., JANSSEN C., PERSOONE G., ALLEN H.E., 1998. Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: binding and release, Bioavailability, risk assessment and remediation. Can.J.Fish Aquat. Sci 55 : 2212-2243

CHIFFOLEAU J C., 2001. La contamination métallique, région haute Normandie, (Programme Scientifique Seine-Aval) IFREMER 8 : 39p

CHIFFOLEAU J F., AUGER D., CHARTIER E.2002- Dosage de certains métaux traces (Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn) dissous dans l'eau de mer par absorption atomique après extraction liquide-liquide. IFREMER 39p

CHIFFOLEAU J F.,AUGER D., BOUTIER B., ROZUEL E., TRUQUET I.2003- Dosage de certains métaux dans les sédiments et la matière en suspension par absorption atomique. IFREMER 45p

CICEK E., AVSAR D., YELDAN H., MANASIRLI M-2008. Heavy metal concentrations in fish *Mullus barbatus, Pagellus erythrinus, Saurida undosquamis* from Iskenderun bay, Turkey. Fresenius Environmental Bulletin Vol 17 N°9a 1251-1256

COQUERY M., CARVALHO F.P., AZEMARD S., BACHELEZ M., HORVAT M., 2000- Certification of trace and major elements and methylmercury concentrations in a macroalgae (*Fucus sp.)* reference material, IAEA- 140. Fresenius J Anal Chem 366: 792- 801

COULIBALY A.S., MONDE S., AKA K., 2010- Biodisponibilité et spéciation chimique des éléments traces métalliques dans un environnement lagunaire confiné : La Baie de Bietry-International Journal of African Studies. ISSN 1451- 213X Issue 3 :41-52

D

DALI YOUCEF N 2005- Contribution à l'étude des pollutants métalliques dans les sediments de Oued Tafna (Ouest algérien) . Thèse de doctorat d'état en chimie. Université de Tlemcen 198p

DALI YOUCEF N., OUDDANE B., DERRICHE Z., 2005- Metals found in superficial sediments of the Tafna river and its estuary in North- Western Algeria. Fresenius Environmental Bulletin. Vol14- N°9: 753- 763

DALI-YOUCEF N., OUDDANE B., DERRICHE Z., 2006. Adsorption of zinc on natural sediment of Tafna River (Algeria). Journal of Hazardous Materials A137 : 1263-1270.

DANIEL F., 2009. La Spectrométrie d'Absorption atomique. ArchéoSciences N°33, 2 Presses Univ.de Rennes : 400p

DEBELIUS B., FORJA J M., DELVALLS A., LUBIAN L M. 2009- Toxicity and bioaccumulation of copper and lead in five marine microalgae. Ecotoxicology and Environmental Safety 72: 1503- 151

DELVAL C., 1984. Réactions du flet vis-à-vis des pollutions par les métaux(Cu, Zn,Cd et Pb) sur le littoral de la mer du Nord : détoxification, métallothioneines. Thèse 3eme cycle USTL Lille.172p

DEVAUCHELLE N., 2002- Bilans de santé des organismes et des écosystèmes marins. Editions Ifremer .Plouzane(France) 43p

DOUHRI H., SAYAH F.,2009- The use of enzymatic biomarkers in two marine invertebrates *Nereis diversicolor* and *Patella vulgata* for the biomonitoring of Tangier's bay (Morocco). Ecotoxicology and Environmental Safety 72: 394- 399

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. Université des Sciences et Techniques de Lille.263 p

E

ENNOURI R., CHOUBA L.,MAGNI P., KRAIEM M M.2010- Spatial distribution of trace metals (Cd, Pb, Hg, Cu, Zn, Fe, Mn) and oligo-elements (Mg, Ca, Na, K) in surface sediments of the gulf of Tunis (Northern Tunisia). Environ. Monit. Assess 163: 229- 239

F

FEKHAOUI M., ABOU ZAID H ., FOUTLANE A.,1993- Etude de la contamination métallique des sediments et des algues de l'oued Sebou soumis aux rejets de la ville de Fès(Maroc). Bull. Inst.Sci.Rabat 17 : 13-20

FICHET D., RADENAC G., MIRAMAND P., 1998- Experimental Studies of Impacts of harbour sediments resuspension to marine invertebrates' larvae: Bioavailability of Cd, Cu, Pb and Zn and toxicity. Marine pollution Bulletin. Vol 36 N°7-12: 509-518

FICHET D., BOUCHER G., RADENAC G., MIRAMAND P., 1999. Concentration and mobilisation of Cd, Cu, Pb and Zn by meiofauna populations living in harbour sediment : their role in the heavy metal flux from sediment to food web. The science of the Total Environment 243/244 : 263-272.

FISCHER W., SCHNEIDER M., BAUCHOT M L.1987- Méditerranée et Mer Noire. Zone de pêche 37 Révision 1 Volume I Végétaux et Invertébrés. Fiches FAO d'identification des espèces pour les besoins de la pêche. FAO-CEE Rome. 760p

FLAMMANG P.,WARNAU M., TEMARA A., LANE D J W et JANGOUX M., 1997- Heavy metals in *Diadema setosum(*Echinodermata, Echinoidea) from Singapore coral reefs. Journal of Sea Research 38: 35-45

FORSTNER U., ASLF W., CALMANO W., KERSTEN M., SALOMONS W.1986. Mobility of heavy metals in degred harbor sediments. In Sediments and Water interactions, Sly-Peter-Ged., Springer- Verlag New York , United States, 371-380

G

GAGNEUX-MOREAUX S., 2006- Les métaux (Cd, Cu, Pb et Zn) dans la production des micro algues sur différents milieux de culture : Biodisponibilité- Bioaccumulation et impact physiologique. Thèse de Doctorat en biologie marine. Université de Nantes.257p

GAUJOUS D., 1995. La pollution des milieux aquatiques. ed Tec et Doc. Paris 196p

GAYRAL P., 1975 : Les algues : morphologie, cytologie, reproduction, ecologie. Ed Doin 41p

GEFFARD O.2001- Toxicité potentielle des sédiments marins et estuariens contaminés : Evaluation chimique et biologique, Biodisponibilité des contaminants sédimentaires.

Thèse de Doctorat en Ecotoxicologie. Université de Bordeaux I .376p

GILLIERS C., AMARA R., BERGERON J.P., LE PAPE O., 2004- Comparison of growth and condition indices of juvenile flatfish in different coastal nursery grounds. Environmental Biology of Fishes. 71: 189-198

GOLDBERG E D., 1975. The “Mussel Watch” Mar. Pollut. Bull. 6: 111-113

GORINSTEIN S., ARANCIBIA-AVILA P., MONCHEVA S., TOLEDO F., TRAKHTENBERG S., GORINSTEIN A., GOSHEV I., NAMIESNIK J., 2006. Changes in mussel *Mytilus galloprovincialis* protein profile as a reaction of water pollution. Environment International 32 : 95-100.

GUNDOGDU A., ERDEM M., 2008- The accumulation of the heavy metals (Copper and Zinc) in the tissues of Rainbow trout (*Onchorhyncus mykiss,* Walbaum, 1792). Journal of FisheriesSciences.com 2(1): 41-50

H

HAMZA-CHAFFAI A., COSSON R.P., AMIARD-TRIQUET C., EL ABED A., 1995- Physico-chemical forms of storage of metals (Cu, Cd and Zn) and metallothionein-like proteins in gills and liver of marine fish from the Tunisian coast: ecotoxicological consequences. Comp. Biochem. Physiol Vol IIIC, N°2 : 329-341

HARCHOUCHE K., MAURIN C., QUERO J C., 2005- Inventaire des proies ingérées par le marbré *Lithognathus mormyrus* (Linnaeus, 1758)(Pisces : Perciformes : Sparidae) dans la baie d'Alger et Annaba. Ann. Soc. Sci. Nat. Charente- Maritime 9(5) : 491-502

HENRY F., AMARA R., COURCOT L., LACOUTURE D., BERTHO M L., 2004. Heavy metals in four fish species from the French coast of the Eastern English Channel and Southern Bight of the North Sea. Environment International 30: 675-683

HO Y B., 1988. Metals in *Ulva lactuca* in HonkKong intertidal waters, Bull. Mar.Sci. 47: 79-85

I

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY -2003- Reference sheet IAEA-407 .Trace Elements and methylmercury in Fish tissue.Vienna, Austria: p1-4

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY -2004- Reference sheet IAEA-433 .Trace Elements and methylmercury in marine sediment .Vienna, Austria :p1-4

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY -2005- Reference sheet IAEA-392 .Trace, Minor and Major Elements in Algae. Vienna, Austria :p1-4

K

KAIMOUSSI A., MOUZDAHIR A., SAIH A., 2004. Variations saisonnières des teneurs en métaux (Cd, Cu, Fe, Mn et Zn) chez l'algue *Ulva lactuca* prélevée au niveau du littoral de la ville d'El Jadida (Maroc). C.R. Biologies 327 : 361-369.

KAIMOUSSI A., MOUZDAHIR A., SAIH A., 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 40 N° 1,: 102- 110.

KAZI T G., ARAIN M.B., JAMALI MK., JALBANI N., AFRIDI H I., SAFRAZ R A., BAIG J A., and SHAH A Q.2009- Assessment of water quality of polluted lake using multivariate statistical techniques: A case study. Ecotoxicology and Environmental Safety 72: 301- 309

KERAMBRUN E.2011-Evaluation des effects biologiques des contaminants chimiques sur les juveniles de poisson marin: approche multibiomarqueur en conditions experimentale et in situ. Thése de Doctorat en Géosciences, Ecologie, Paléontologie, Océanographie. Université du littoral cote d'Opale. 334p

KINGSTON H M., JASSIE L B., 1988. Introduction to microwave sample preparation. Washington, D.C: American Chemical Society p 263.

KUCUKSEZGIN F., KONTAS A., ALTAY O., ULUTURHAN E., DARILMAZ E., 2006- Assessment of marine pollution in Izmir Bay: Nutrient, heavy metal and total hydrocarbon concentrations. Environment International 32: 41-51

KUT D., TOPCUOGLU S., ESEN N., KUÇUKCEZZAR R., GUVEN K C.,2000. Trace metals in marine algae and sediment samples from the Bosphorus. Water. Air. Soil.Pollut. 11 : 27-33

L

LABAT L., 2010. La préparation des matrices biologiques pour l'analyse des métaux. Ann. Toxicol Anal 22(2) : 81-88

LAFABRIE C., **2007.** Utilisation de *Posidonia oceanica* (L) Delile comme bio-indicateur de la contamination métallique. Thèse de Doctorat en écologie marine. Univerité De Corse 158p

LAFABRIE C., PERGENT G., KANTIN R., PERGENT-MARTINI C., GONZALEZ J.L., 2007- Trace metals assessment in water, sediment, mussel and seagrass species-Validation of the use of *Posidonia oceanica* as a metal biomonitor. Chemosphere vol68, issue 11: 2033-2039

LALONDE J D., CHAPLEAU F., BRIND'AMOUR A., RIDGWAY L L., 1999. Les métaux (Mn, Cu, Cd, Zn et Hg) des meuniers noirs (*Catastomus commersoni)* et des grands brochets (*Esox lucius)*de l'amont et de l'aval du barrage Moses-Saunders sur le fleuve Saint-Laurent prés de Cornwall(Ontario) et Massena (New-York). Can. J. Fish. Aquat. Sci. 56 : 2240-2247

LARSEN T S., KRISTENSEN J A., ASMUND G., BJERREGAARD P., 2001. Lead and zinc in sediments and biota from Maarmorilik, West Greenland: an assessment of the environmental impact of mining wastes on an Arctic fjord system. Environment Pollution 114: 275-283.

LAU S., MOHAMED M., TAN CHI YEN A., SUUT S., 1998. Accumulation of heavy metals in fresh water mollusks . SCI. Total environ . 214: 113-121

LAW R.J., JONES B.R., BAKER J.R., KENNEDY S., MILNE R., MORRIS R.J., 1992-Trace Metals in the livers of Marine mammals from the Welsh coast and the Irish Sea. Marine Pollution Bulletin. Vol 24 N°6: 296-304.

LIN J H., KAO W C., TSAI K P., CHEN C Y., 2005. A novel algal toxicity testing technique for assessing the toxicity of both metallic and organic toxicants. Water Research 39 : 1869-1877.

LORING D H., RANTALA R.T.T., 1992. Manual for the Geochemical Analyses of marine sediments and suspended particulate matter.Earth Sci. Rev., 32: 235-283

LUOMA N., BRYAN G.W LANGSTON W J.,1982. Scavenging of heavy metals from particulates by brown seaweed. Mar.pollut. Bull. 13: 394-396

M

MALEA P., HARITONIDIS S., 1999- Metal content in *Enteromorpha linza* in Thermaikos Gulf (Greece) . Hydrobiologia. 394: 103-112

MADONI P., GIUSEPPA ROMEO M., 2006. Acute toxicity of heavy metals towards freshwater ciliated protists. Environmental Pollution 141: 1-7

MARCELLIN Y.K., BERNARD S.M., TROKOUREY A., YOBOU B., 2009 – Assessment of Sediments Contamination by Heavy Metals in a Tropical Lagoon urban area (Ebrié Lagoon, Cote d'Ivoire). European Journal of Scientific Research .Vol 34 N° 2 : 280-289

MAURIN C., 1962- Etude des fonds chalutables de la méditerranée occidentale (Ecologie et pêche) Résultats des campagnes des navires océanographiques « Président Théodore-Tissier »1957 à 1960 et « Thalassa »1960à 1961 .Rev.Trav.Inst.Peches .marit 26(2) :56p

MEGATLI S., SEMSARI S., COUDERCHET M., 2009- Toxicity and removal of heavy metals(Cd, Cu Zn) by *Lemna gibba* . Ecotoxicology and Environmental Safety 72: 1774-1780

MESTRES M., SIERRA J P., MOSSO C., SANCHEZ-ARCILLA A., 2010- Sources of contamination and modelled pollutant trajectories in a Mediterranean Harbour(Tarragona, Spain). Marine Pollution Bulletin 60: 898- 907

METIAN M., WARNAU M., HÉDOUIN L., 2009-Bioaccumulation of essential metals(Co, Mn, and Zn) in the king scallop *Pecten maximus:* seawater, food and sediment exposures . Mar. Biol 156: 2063- 2075

MIKULIC N., ORESCANIN V., ELEZ L., PAVICIC L., PEZELJ D., LOVRENCIC I., LULIC S., 2008. Distribution of trace elements in the coastal sea sediments of Maslinica Bay, Croatia. Environ Geol 53: 1413-1419

MILLOT C., 1987- Circulation in the western Mediterranean sea. Oceanologica acta . Vol 10 N°2: 143-150

MILLOT C., 1989- La circulation générale en Méditérranée occidentale. Annales de géographie N°549 : 497- 515

MIQUEL M. ,2001.Les effets des métaux lourds sur l'Environnement et la Santé. Rapport office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. Rapport Sénat N°261 : 360p

MODERAN J.2010- L'estuaire de la Charente : Structure de communauté et écologie trophique, planctonique, approche ecosystémique de la contamination métallique. Thèse de Doctorat. Université de la Rochelle 258p

MOHAMED L A., KHALED A., 2004. Comparative study of heavy metal distribution in some coastal seaweed of Alexandria, Egypt. Chem.Ecol 21: 181-189

MORILLO J., USERO J., GRACIA I., 2002. Partitioning of metals in sediments from the Odiel River (Spain). Environment International 28: 263-271.

MORILLO J., USERO J., GRACIA I., 2004. Heavy metal distribution in marine sediments from the southwest coast of Spain. Chemosphere 55: 431-442.

MORILLO J., USERO J., 2008- Trace metal bioavailability in the waters of two different habits in Spain: Huelva estuary and Algeciras Bay. Ecotoxicology and Environmental Safety 71: 851-859

MULLER G.,1981. Die Schwermetallbelastung der sedimente des Neckars und seiner Nebenflusse : eine Bestandsaufnahme. Chemical Zeitung 105 : 157-164

N

NAKHLE K F.2003- Le mercure, le cadmium et le plomb dans les eaux littorales Libanaises: Apports et suivi au moyen de bioindicateurs quantitatifs (éponges, bivalves et gastéropodes).Thèse de Doctorat en interactions toxiques dans les écosystèmes. Université Denis Diderot Paris 7. 255p

NAKHLE K F., COSSA D., KHALAF G., BELIAEFF B., 2005. *Brachidontes variabilis* and *Patella* sp. As quantitative biological indicators for cadmium, lead and mercury in the Lebanese coastal waters. Environment Pollution vol 142, issue1 : 73-82

NEFF J M., 2002. Bioaccumulation in Marine Organisms: Effect of contaminants from oil well produced water. Elsevier Science Publishers, Amsterdam

NIZAMOV M., 1976. Hygienic evaluation of work conditions at the iron of round stone preparation plants

NRIAGU J O., PACYNA J., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. Nature 333: 134-139

O

OLGUNOGLU M.P AND POLAT S., 2008- Trace metals in marine macroalgae samples from the Iskenderun bay , Turkey. Fresenius Environmental Bulletin Vol 17 N° 5 :589-595

OZTURK M. OZOZEN G. MINARECI O. MINARECI E.,2009- Determination of heavy metals in fish, water and sediments of Avsar dam lake in Turkey. Iran.J. Environ. Health. Sci. Eng; vol 6 N°2: 73- 80

P

PADMESH T.V.N., VIJAYARAGHAVAN K., SEKARAN G., VELAN M., 2005. Batch and column studies on biosorption of acid dyes on fresh water macro alga *Azolla filiculoide*. Journal of Hazardous Materials B125: 121-129.

PAPAGIANNIS I., KAGALOU I., LEONARDOS J., PETRIDIS D., KALFAKAKOU V., 2004. Copper and zinc in four freshwater fish species from Lake Pamvotis (Greece). Environment International 30 : 357-362.

PEREZ T., GARRABOU J., SARTORETTO S., HARMELIN J.G., FRANCOUR P., VACELET J., 2000- Mortalité massive d'invertébrés marins : un événement sans précédent en Méditerranée nord-occidentale. C.R.Acad.Sci. Paris, Sciences de la vie / Life Sciences 323 :853-865

PERREIN-ETTAJANI H., AMIARD J.C., HAURE J., RENAUD C., 1999- Effets des métaux (Ag, Cd, Cu) sur la composition biochimique et compartimentation de ces métaux chez deux micro algues *Skeletonema costatum* et *Tetraselmis suecica.* Can. J. Fish. Aquat.Sci. 56 : 1757- 1765

PHILLIPS D J H., RAINBOW P S., 1993. Biomonitoring of trace aquatic contaminants. Environmental management series, Alden Press LTD,Oxford: 371p

PIHAN F. 2001- Caractérisation de mollusques gastéropodes terrestres en tant que bioindicateurs de la contamination polymétallique (Al, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, Cu, Cd, Pb). Thèse de Doctorat en ecotoxicologie . Université de Metz : 467p

PINTA M., BAUDIN G., &BOURDON R., 1980. Spectrophotométrie d'Absorption Atomique .Tome 1.Problème general 2eme edition Ed .Masson O.R.S.T.O.M: 259p

R

RADENAC G., FICHET D., MIRAMAND P., 2001. Bioaccumulation and toxicity of four dissolved metals in *Paracentrotus lividus* sea urchin embryo. Mar. Environ.Res 51: 151-166

RAINBOW P.S., 2002. Trace metal concentrations in aquatic invertebrates: why and so what? Environment Pollution 120 : 497-507.

RAMADE F., 1992. Précis d'écotoxicologie. Ed Masson. Paris 300p

RAMADE F., 1998. Dictionnaire encyclopédique des Sciences de l'eau. Edi science Paris 785p

RAMOUSSE R., LE BERRE M., LE GUELTE L. 1996- Introduction aux statistiques. *http://www.cons-dev.org/elearning/stat/parametriques/5-3/5-3.html*

RODRIGUEZ-BARROSO M.R., BENHAMOU Y., EL MOUMNI B., EL HATIMI I., GARCIA-MORALES J.L, 2009- Evaluation of metal contamination in sediments from north of Morocco: Geochemical and statistical approaches. Environ. Monit. Assess 159: 169-181

RODRIGUEZ-BARROSO M.R., GARCIA-MORALES J.L ,COELLO OVIEDO M.D.,QUIROGA ALONSO J M.,2010- An assessment of heavy metal contamination in surface sediment using statistical analysis. Environ. Monit. Assess 163: 489- 501

ROSHAN T., RAMESSUR, 2004. Statistical comparison and correlation of zinc and lead in estuarine sediments along the western coast of Mauritius. Environment International 30 : 1039-1044.

ROUHI A., SIF D., FERSSIWI A., CHEMAA A., 2007. Bioaccumulation de quelques éléments métalliques par deux espèces d'Annélides polychètes du littoral de Jorf Lasfar (région d'El Jadida, Maroc). Bulletin de l'Institut Scientifique, Rabat, section Sciences de la vie. 29 :81-87

S

SANCHIZ C., GARCIA-CARRASCOSA A M., PASTOR A., 2001. Relationships between sediment physico-chemical characteristics and heavy metal bioaccumulation in Mediterranean soft-bottom macrophytes. Aquatic Botany 69: 63-73.

SANTIC M., JARDAS I., PALLAORO A., 2003. Feeding Habits of Mediterranean horse mackerel, *Trachurus Mediterraneus* (carangidae), in the central Adriatic Sea. Cybium 27(4): 247- 253

SANTIC M., PALADIN A., ELEZ G.2010- Diet of striped sea bream *Lithognathus mormyrus* Sparidae from eastern central Adriatic Sea. Cybium 34(4): 345- 352

SANTORO A., BLO G., MASTROLITTI S., FAGIOLI F., 2008- Bioaccumulation of heavy Metals by Aquatic Macroinvertebrates along the Basento River in the South of Italy. Water Air Soil Pollut

SARDO A.M., AZEITEIRO U., MORGADO F., SOARES A.M.V.M., 2008- Exposing the estuarine mysid *Mesopodopsis slabberi* to heavy metal lead : An ecotoxicological and experimental approach . Fresenius Environmental Bulletin. Vol 17 N°9a: 1210- 1216

SAWIDIS T., BROWN M T., ZACHARIADIS G., SRATIS I., 2001. Trace metal concentrations in marine macroalgae from different biotopes in the Aegean Sea. Environment International 27: 43-47.

SCHINTU M., DURANTE L., MARRAS B., PUDDU D., MELONI P., CONTU A. 2007- Trace metals in Algae from the South-Western coast of Sardinia (Italy). Rapp. Comm. Int. Mer Médit., 38

SERIDI H., RUITTON S., BOUDOURESQUE C F., 2007- Is it possible to calibrate the pollution level of the region of Algiers (Mediterranean Sea) by exploiting marine macrophytes ? C.R.Biologies 330: 606-614

SHIBER J G et WASHBURN .,1979.Lead, mercury and certain nutrient elements in *Ulva lactuca* from Ras Beirut, Lebanon. Hydrobiologia61: 187-192

SIDOUMOU Z., GNASSIA-BARELLI M., SIAU Y., MORTON V., ROMEO M., 2006. Heavy metal concentrations in molluscs from the Senegal coast. Environment International 32: 384-387.

SOUALILI D., DUBOIS P., GOSSELIN P., PERNET P., GUILLOU M., 2008. Assessment of seawater pollution by heavy metals in the neighbourhood of Algiers: use of the sea urchin, *Paracentrotus lividus, as* a bioindicator- ICES Journal of Marine Science, 65

SOULE D F., 1988. Marine organisms as indicators: Reality or wishful thinking? In D F-Soule &G.S.Kleppel, eds. Marine organisms as indicators. Springer Verlag, New York pp1-12

STORELLI M M., STORELLI A., MARCOTRIGIANO G O., 2001. Heavy metals in the aquatic environment of the Southern Adriatic Sea, Italy Macroalgae, sediment and benthic species. Environment International 26 : 505-509.

STRADY E. 2010- Mécanismes biogéochimiques de la contamination des huitres *Crassostrea gigas* en Cd en baie de Marennes Oléron. Thèse de Doctorat en géochimie et ecotoxicologie. Université de Bordeaux I 293p

SUZUKI Y., KAMETANI T., MARUYAMA T., 2005. Removal of heavy metals from aqueous solution by nonliving *Ulva* seaweed as biosorbent. Water Research 39: 1803-1808.

SZEFER P., ALI A A ., BA-HAROUN A A., RAJEH A A., GELDON J., NABRZYSKI M.,1999. Distribution and relationships of selected trace metals in mollusks and associated sediments from the Golf of Aden, Yemen. Environ. Pollut:106 299-314

T

TALEB M Z., BENGHALI S., KADDOUR A., BOUTIBA Z., 2007- Monitoring the biological effects of pollution on the Algerian west coast using mussels *Mytilus galloprovencialis.* Oceanologia 49(4):543- 564

TALEB M.Z., BOUTIBA Z., 2007. La moule *Mytilus galloprovencialis* : Bioindicatrice de pollution marine- cas du port d'Oran. Sciences &Technologie C-N°25: 59-64

TAUPIER-LETAGE I., 1988. Biodynamique du bassin algérien: Estimation de la réponse biologique à certaines structures hydrodynamiques de moyenne échelle par teledetection (AVHRR et CZCS) et mesures in situ. Thèse de Doctorat. Univ Aix-Marseille II . 265p

TEKIN- OZAN S., KIR I., 2007- Seasonal variations of some heavy metals in pikeperch (*Sander lucioperca* L., 1758) and crucian carp (*Carassius carassius* L., 1758) from kovada lake, Turkey. Fresenius Environmental Bulletin. Vol 16N° 8: 904-909.

TOPCUOGLU S., KIRBASOGLU C., BALKIS N., 2001. Heavy metal concentrations in marine algae from the Turkish coast of the Black Sea, during 1979-2001. J.Black Sea/ Mediterranean Environment vol10: 21-44

TOPCUOGLU S., KILIÇ O., BELIVERMIS M., ERGUL H A., KALAYCI G.2010- Use of marine algae as biological indicator of heavy metal pollution in Turkish marine environment. J. Black Sea/ Mediterranean Environment. Vol 16(1): 43- 52

TURKMEN A., TURKMEN M., TEPE Y., AKYURT I., 2005. Heavy metals in three commercially valuable fish species from Iskenderun Bay, Northern East Mediterranean Sea, Turkey. Food Chemistry 91: 167-172

TURNER A., POLLOCK H., BROWN M T., 2009.Accumulation of Cu and Zn from antifouling paint particles by the marine macroalgae *Ulva lactuca.* Environmental pollution 157: 2314-2319

U

USERO J., IZQUIERDO C., MORILLO J., GRACIA I., 2004. Heavy metals in fish (*Solea vulgaris, Anguilla Anguilla and Liza aurata)* from salt marshes on the southern Atlantic coast of Spain. Environment International 29, issue 7: 949-956.

USERO J., MORILLO J., GRACIA I., 2005. Heavy metal concentration in molluses from the Atlantic coast of southern Spain. Chemosphere 59: 1175-1181.

USERO J., MORILLO J., EL BAKOURI H., 2008. A general integrated ecotoxicological method for marine sediment quality assessment: Application to sediments from littoral ecosystems on Southern Spain's Atlantic coast. Marine Pollution Bulletin 56 : 2027-2036

V

VANDEGANS J., HOENIG M., KERSABIEC A M.1997- Spectrophotométrie d'Absorption Atomique .http://www.techniques-ingénieur.fr /base-documentaire

VILLARES R., PUENTE X., CARBALLEIRA A. 2001- *Ulva* and *Enteromorpha* as indicators of heavy metals pollution . Hydrobiologia 462: 221-232

VINK J P M. 2009.The origin of speciation: Trace metal kinetics over natural water /sediment interfaces and the consequences for bioaccumulation. Environmental Pollution 157 : 519- 527

VINOT I. 2004- Impact des rejets de Cu et Zn en milieu aquatique : circulation, Spéciation, Biodisponibilité, Bioaccumulation, Transfert et Toxicité. Thèse de Doctorat en Ecotoxicologie . Université de Metz .441p

VOGT W P., 1993- Dictionary of statistics and methodology. Kindle edition p177- 201

VOLLE M., 1985. Analyse des données, (3eme édition).Collection « économie et statistiques avancées ». Economica, 108- 129

W

WEINBERG S., 1996. Découvrir la Meditérranée **.** Ed Nathan Nature, 352p

WONG M H., LUI, K., 2004. Heavy metals in *Ulva lactuca* collected within Tolo Harbour, an almost land locked sea. Hydrobiol.bull.16: 223-230

Y

YANKOVA M. H., RAYKOV V.S., FRATEVA P.B., 2008. Diet Composition of Horse Mackerel, *Trachurus mediterraneus ponticus* Aleev, 1956(Osteichthyes: Carangidae) in the Bulgarian Black Sea Waters. Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences 8: 321-327

YAP C.K., ISMAIL A., TAN S.G., OMAR H., 2002. Correlations between speciation of Cd, Cu, Pb and Zn in sediment and their concentrations in total soft tissue of green-lipped mussel *Pera viridis* from the west coast of Peninsular Malaysia. Environment International 28 : 117-126.

YAWETZ A., FISHELSON L., BRESLER V., MANELIS R., 2010- Comparison of the effects of pollution on the marine bivalve *Donax trunculus* in the vicinity of polluted sites with specimens from a clean reference site(Mediterranean sea) Marine Pollution Bulletin 60: 225- 229

Z

ZEROUAL Y., 2003. Utilisation de bactéries et d'algues marines pour le traitement des eaux chargées en métaux lourds. Thèse nationale en Sciences biologiques. Univ Hassan II Casablanca Maroc 142p

ZURAYK R., SUKKARIYAH B., BAALBAKI R., 2001- Common hydrophytes as bioindicators of Nickel, Chromium and Cadmium pollution- Water, Air and Soil Pollution 127: 373- 388

ANNEXES

TABLES DES ANNEXES

ANNEXE 1 : LES ALGUES

1- ENTEROMORPHE

Tableau des résultats de comparaison entre les concentrations en éléments traces métalliques chez l'enteromorphe entre les années et les stations à Ghazaouet

Tableau des résultats de comparaison entre les concentrations en éléments traces métalliques chez l'enteromorphe entre les années et les stations à Béni-Saf

Tableau de comparaison des teneurs en métaux lourds dans les deux régions étudiées (Ghazaouet GH et Beni saf BS).

2- ULVE (*Ulva lactuca)*

Tableau de comparaison entre les années à Honaine.

3- CORALLINE (*Corallina officinalis*)

Tableau de comparaison entre les régions

Tableau de comparaison entre les années à Ghazaouet

Tableau de comparaison entre les années à Beni saf

Tableau de comparaison entre l'accumulation des métaux chez les trois espèces d'algues

ANNEXE 2 : PATELLES ET OURSINS

Tableau de comparaison inter régions chez la patelle

Tableau de comparaison inter régions chez l'oursin

Tableau de comparaison inter espèces : Patelle-Oursin

ANNEXE 3 : SEDIMENTS

Tableau de comparaison entre les années et les stations

Tableau de comparaison entre les régions

ANNEXE 4 : PUBLICATION

ANNEXE 1 : LES ALGUES

1- ENTEROMORPHE

Tableau des résultats de comparaison entre les concentrations en éléments traces métalliques chez l'enteromorphe entre les années et les stations à Ghazaouet

	Métaux	Années	Station A	Station B	P (colonnes)	P (lignes)
Ghazaouet	Zinc	2000	45,94	10,41	0,38278186	0,19343436
		2001	33,25	52,12		
		2002	9,07	9,73		
		2004	95,28	49,16		
	Plomb	2000	59,88	51,785	0,94569226	0,03396069
		2001	23,65	41,75		
		2002	22,13	18,6		
		2004	8,73	4,03		
	Cuivre	2000	0,8	0,59	0,34788326	6,13E-06
		2001	0,37	0,5		
		2002	1,52	1,48		
		2004	13,03	12,74		
	Cadmium	2000	0,33	0,17	0,40632364	0,07701245
		2001	0,042	0,099		
		2002	0,11	0,1475		
		2004	0,51	0,34		

Tableau des résultats de comparaison entre les concentrations en éléments traces métalliques chez l'enteromorphe entre les années et les stations à Béni-Saf

	Métaux	Années	Station C	Station D	P (colonnes)	P (lignes)
BENI SAF	Zinc	2001	26,43	32,73	0,6491373	0,05822336
		2003	52,5	64,6		
		2007	50,465	46,45		
		2009	43,66	37,85		
	Plomb	2001	10,53	17,48	0,47402466	0,04910483
		2003	0,113	0,123		
		2005	2,78	2,37		
		2007	28,87	32,42		
		2009	114,82	56,03		
	Cuivre	2001	0,96	1,18	0,08699685	0,00180544
		2003	0,62	0,95		
		2007	7,29	8,77		
		2009	3,59	5,06		
	Cadmium	2001	0,41	0,17	0,44992225	0,25856102
		2003	0,2	0,23		
		2005	0,63	0,59		
		2007	0,28	0,47		
		2009	0,53	0,19		
	Fer	2003	13,7	47,4	0,48786151	0,08699962
		2005	4,37	5,25		
		2007	57,64	62,07		
		2009	28,84	19,13		

Tableau de comparaison des teneurs en métaux lourds dans les deux régions étudiées (Ghazaouet GH et Beni saf BS)

Métaux	Zinc		Plomb		Cuivre		Cadmium		Fer	
Régions	BS	GH	BS	GH	BS	GH	BS	GH	BS	GH
moyennes	39,44	29,15	31,85	34,72	3,84	1,51	0,36	0,16	41,36	66,7
ET	17,45	24,97	38,4	24,22	3,71	2,77	0,26	0,15	32,47	30,56
P (test t)	0,047312932		0,709126839		0,004890695		0,000362611		0,036111899	

BS : Beni saf

GH :Ghazaouet

2- ULVE (*Ulva lactuca)*

Tableau de comparaison entre les années à Honaine

Metaux	**Zinc**		**Plomb**		**Cuivre**		**cadmium**	
Années	2010	2011	2010	2011	2010	2011	2010	2011
Moy	3,9	1,84	10,97	0,95	1,67	0,64	0,12	0,15
Pde t	0,004058785		7,90464E-05		0,009782536		0,720747764	

3-CORALLINE (*Corallina officinalis*)

Tableau de comparaison entre les régions

	Zinc	Plomb	Cuivre	Cadmium
Beni saf	27,5	19,43	7,3	0,08
Ghazaouet	8,58	52,37	0,81	0,32
Honaine	3,17	4,74	1,28	0,14
P	0,00011541	2,1463E-05	0,00047953	0,00166075

Tableau de comparaison entre les années à Ghazaouet

Métaux	**Zinc**			**Plomb**			**Cuivre**			**Cadmium**		
Année	2001	2002	2006	2001	2002	2006	2001	2002	2006	2001	2002	2006
Station A	2,67	13,295	2,11	15,32	90,16	7,45	0,31	1,3	0,114	0,19	0,36	0,54
Station B	2,79	16,96	0,89	22,128	91,23	10,8	0,19	1,55	0,152	0,3	0,32	0,82
P (lignes)	0,617358934			0,154036411			0,665027623			0,323110968		
P (colonnes)	0,027384524			0,001047219			0,016734772			0,109272035		

Tableau de comparaison entre les années à Beni saf

BENI SAF								
Métaux	Zinc		Plomb		Cuivre		Cadmium	
Années	2001	2009	2001	2009	2001	2009	2001	2009
Moy	43,86	2,96	22,13	15,38	11,94	0,34	0,1	0,045
P(test T)	0,00677437		0,24789798		0,03228884		0,3373497	

Tableau de comparaison entre l'accumulation des métaux chez les trois espèces d'algues

	Zinc	Plomb	Cuivre	Cadmium	Fer
Coralline	10,9	32,04	2,27	0,22	46,82
Enteromorphe	33,85	33,36	2,57	0,25	50,86
Ulve	2,73	5,24	1,08	0,14	68,83
P (Anova1)	2,088E-11	0,00933055	0,41887928	0,19176245	0,66327967

ANNEXE 2 : PATELLES ET OURSINS

1- LA PATELLE

Tableau de comparaison inter régions chez la patelle

Patelle	Zinc	Plomb	Cuivre	Cadmium	Fer
Beni saf	13,55	4,46	0,52	0,091	11,92
Ghazaouet	34,35	4,863	4,38	0,6	7,295
Honaine	0,32	0,036	2,49	0,0295	
P (Anova1)	0,00298143	0,03066442	0,01091106	5,6958E-10	
P (Test t)					0,59517251

2- L'OURSIN

Tableau de comparaison inter régions chez l'oursin

Oursin	Zinc	Plomb	Cuivre	Cadmium	Fer
Beni saf	5,58	10,75	0,12	0,041	11,008
Ghazaouet	6,63	38,78	0,12	0,141	10,19
Honaine	1.48	0,35	0.033	0,018	4.41
P	0,00130911	1,8231E-11	0,0002197	1,8411E-10	0,19062039

Tableau de comparaison inter espèces : **Patelle-Oursin**

	zinc		Plomb		Cuivre		Cadmium		Fer	
	oursin	**patelle**	**oursin**	**patelle**	**oursin**	**patelle**	**oursin**	**patelle**	**oursin**	**patelle**
moy	5,92	14,96	11,65	3,57	0,123	2,38	0,05	0,18	10,74	11,75
P	0,039961516		0,000154917		9,21971E-05		0,000562477		0,818806736	

ANNEXE 3 : SEDIMENTS

Tableau de comparaison entre les années et les stations

Beni saf												
	Zinc			Plomb			Cuivre			Cadmium		
	2001	2007	2009	2001	2007	2009	2001	2007	2009	2001	2007	2009
Station C	71,43	39,5	52,8	30,32	17,99	32,5825	0,3	0,768	3,3245	0,03	0,42	0,222
Station D	70,24	49,04	36,5	27,52	6,32	23,53	0,13	1,245	6,105	0,14	0,4	0,55
P (lignes)	0,75761902			0,096615936			0,370258446			0,307097494		
P (colonnes)	0,153732477			0,055122469			0,094660247			0,193804557		

Tableau de comparaison entre les régions

Sediments	Zinc	Plomb	Cuivre	Cadmium	Fer
Beni saf	55,76	24,38	1,72	0,2675	2727,4
Ghazaouet	183,83	37,6	4,37	0,28186111	1967,52
Honaine	2,9	5,86	2,33	0,10875	1202,7
P (Anova1)	0,0016765	0,01129194	0,38910293	0,492658	0,052

ANNEXE 4 : PUBLICATION

Publication

Journal of Environmental Science and Engineering, 5 (2011) 1604-1612

Trace Metals in Sediments, Macroalgae and Benthic Species from the Western Part of Algerian Coast

W. Benguedda[1], N. Dali youcef[1] and R. Amara[2]

1. Department of Ecology and Environment, University of Tlemcen, Tlemcen 13000, Algeria

2. Department of Biology, University of Littoral-Opale Coast, Wimereux 62930, France

Received: May 4, 2011 / Accepted: June 22, 2011 / Published: December 20, 2011.

Abstract: The concentrations of Cd, Pb, Cu and Zn were measured in sediments and specimens of four marine organisms: green algae (*Enteromorpha linza*), red algae (*Corallina officinalis*), mollusc limpet (*Patella ferruginea*) and sea urchin (*Paracentrotus lividus*). The samples were collected at four coastal stations located in two areas in the North-Western Algerian coast: Ghazaouet and Beni-saf. These areas are influenced by anthropogenic activities (harbour and industrial and urban wastes). Metal concentrations measured in sediments and biota indicated that the area of Ghazaouet was the most polluted. We found high variability of metal bioaccumulation among the four species analysed. The highest concentrations were recorded in the algae whereas metal concentrations in sea urchin and limpet were more correlated with sediments metal concentrations.

Key words: Trace metals, sediment, marine algae, benthic species, Algeria.

1. Introduction

Metals are ubiquitous in the environment. Metal presence occurs in both natural and anthropogenic forms. While natural forms are present at relative low concentrations, in recent years a number of anthropogenic sources have implied notable contributions to the increase of environmental concentrations [1, 2]. Urban and industrial activities introduce large amounts of pollutants into the marine environment, causing significant and permanent disturbances in marine systems and, consequently, environmental and ecological degradation. This phenomenon is especially significant in the coastal zones that are the main sinks of almost all anthropogenic discharges of pollutants [3].

The analysis of environmental matrices such as water or sediments provides a picture of the level of pollution. Although chemical analyses are able to measure many of these compounds qualitatively and quantitatively, complex mixtures of these chemical pollutants cannot be fully assessed. Furthermore, chemical analyses alone do not reveal the impact of chemical pollution on the aquatic environment because of potential synergistic/antagonistic effects of complex mixtures of chemical pollutants. The use of biological species in the monitoring of marine environment quality allows evaluating the biologically available levels of contaminants in the ecosystem or the effects of contaminants on living organisms [4, 5].

Many marine organisms such as macroalgae [6], mollusc [7], fish [8] or crustaceans [9] have been used to assess the degree of metal pollution. As even closely related species may exhibit different accumulation strategies for trace elements, there is a need for interspecific comparison of accumulated metal concentrations [6-10].

The present study aims to determine the levels of heavy metals (Pb, Cd, Zn and Cu) in sediments and four marine benthic organisms (green algae, red algae,

Corresponding author: N. Dali youcef, Ph.D., main research field: environmental chemistry. E-mail: n_daliyoucef@yahoo.fr.

RoomGreenuit.com

sea urchin and limpet) from the coastal areas of the western Algerian coast. Besides their widespread distribution over the Algerian and Mediterranean coastal areas, these species meet some additional criteria of ideal biomonitors, being sessile or sedentary, available all year long, and easy to sample.
Another important requirement is the unambiguous taxonomic. Four selected sites have been chosen to elucidate the relationship between the location of industries and other polluting centres and the heavy metals contamination. The aim of this study was also to compare metal concentration between species (algae, sea urchin and limpet) and to analyse their relationship with metal concentrations in the sediment.

2. Materials and Methods

2.1 Study Area

Two areas in the North West of Algerian coast characterized by different coastal anthropogenic pressure were investigated (Fig. 1). The first area was located at Ghazaouet, a city of about 42,000 inhabitants which is situated at approximately 10 km from Morocco. In this area, an important harbour constitutes an anchoring point on the coastal for all the North West of Algeria. Coastal waters of this area are continuously exposed to industrial, urban and agricultural wastes including a large number of metal ions especially Zn and Cd coming from a large industrial complex of electrolysis of Zn surrounding the harbour of Ghazaouet. Two stations were analysed in this area, one station inside the harbour (station B) and the other east of the beach (station A).
The second sampling area is situated at Beni-Saf, at approximately 80 km east of Ghazaouet (Fig. 1). It is a city of 45,688 inhabitants characterized by its fishing and commercial harbour, its ancient iron-mine and a large variety of industries (cement, a cannery of fishes etc.). Two stations were analysed in this area: one station inside the harbour (station C) and the other east of the beach (station D).

2.2 Sampling

Samples of sediments, green algae (*Enteromorpha linza*), red algae (*Corallina officinalis*), mollusc limpet (*Patella ferruginea*), and sea urchin (*Paracentrotus lividus*) were collected in the four stations. At each station, 36 samples were taken for the analyses. Sediments samples were taken at a depth of 5 cm. Algae, limpets and sea urchins were caught by pulling up. After collection, the samples were placed in polyethylene bags and were transported to the laboratory in icebox.

2.3 Heavy Metals Analysis

Sediment and algae samples were air dried for one week until to constant weight and crushed using an agate mortar to obtain a fine powder, followed by separation through a sieve to obtain the lower fraction (< 63 μm). Each kind of these samples was prepared for a mineralisation with acid attack. An acid mixture of ($HF + HCl + HNO_3$) for sediment and of ($HClO_4 + HCl + HNO_3$) for algae respectively in proportion 1:6:2 (v:v:v) were used to digestion. The protocol of mineralization used in our investigation was proposed in Refs. [11, 12].
Samples of *Patella ferruginea* and *Paracentrotus lividus* were removed from rocks with knife made of the steel of the rustproof. With the help of a scalpel one withdraws the soft part of the shell. In this paper, *Paracentrotus lividus* and *Patella ferruginea* will be respectively referred to sea urchin and limpet. 3 to 4 g of soft part of the whole animal of sea urchin and limpet were treated by acid mixture $HClO_4 + HNO_3$ (volume ration of 5:1) at 70 °C during 12 hours [13]. Extracts were then filtered through 0.45 μm Millipore membrane filters and acidified with 50 μL of HNO_3. Acids exhibiting high purity were employed, i.e. HCl, $HClO_4$, and HNO_3 from Merck as “suprapur” quality. Acid washed glassware, analytical grade regents and double distilled deionised water were used in the sample analysis. The resulting solutions were stored at 4 °C until AAS analysis.

ALGERIA
NIGER
MAURITANIA
MALI
TUNISIA
LIBYE
MAROCCO
0 200km
MEDITERRANEAN

Fig. 1 Map of the studied area showing the Ghazaouet area (stations A and B) and the Beni-saf area (stations C and D) where samples were collected.

All the samples were individually analysed by atomic absorption spectrophotometer AAS (PERKIN ELMER 5,000 NORWALK) and standard solutions were prepared in their specific batch solutions to avoid analytical deviation. The potential contamination of samples was evaluated analysing one acid blank in every batch.

All data were computed on a milligram per kilogram dry weight basis. The accuracy of the analytical procedures for total metal determinations was checked using PACS-1 and TORT-1 (certified standards) provided by the National Research Council of Canada. The later was analysed under the same experimental conditions. The results are shown in Table 1.

0 150m 0 150m

Table 1 Analysis of certified reference materials: certified values and found values (mean ± S.D.) and detection limit (DL).

Metals	Certified (mg·kg^{-1})	Obtained (mg·kg^{-1})
Sediment		
PACS-1		
Pb	404 ± 20	372 ± 9
Cu	452 ± 16	420 ± 20
Zn	824 ± 22	780 ± 20
Cd	2.38 ± 0.20	2.29 ± 0.10
Living matter		
TORT-1		
Pb	10.4 ± 2.0	9.1 ± 0.6
Cu	439 ± 22	432 ± 20
Zn	177 ± 11	173 ± 10
Cd	26.3 ± 2.1	26.4 ± 0.5
Detection limits (µg·kg^{-1})		
Pb	20	
Cu	2.5	
Zn	0.2	
Cd	2	

2.4 Geo-Accumulation Index (Igeo)

Geo-accumulation index (Igeo) was introduced by Muller et al. [14] and allows the contamination of the investigated sediment with organic and inorganic pollutants to be determined by comparing present concentrations with pre-industrial levels. Concentrations of geochemical background are multiplied each time by 1.5 in order to allow content fluctuations of a given substance in the environment as well as very small anthropogenic influences. Values of geoaccumulation index can be defined as follows:

$$Igeo = \log_2 (Cn/(1.5 \times Bn))$$

where Cn is the measured concentration of the heavy metal (n) in the examined bottom sediment and Bn is the geochemical background value in average shale [15] of element n; 1.5 is the background matrix correction factor due to lithogenic effects.

The geo-accumulation index (Igeo) scale consists of seven grades (0-6) ranging from unpolluted to highly polluted. Muller et al. [16] proposed seven grades or classes of the geoaccumulation index: Class 0 (practically uncontaminated): $Igeo < 0$, Class 1 (uncontaminated to moderately contaminated): $0 < Igeo < 1$, Class 2 (moderately contaminated): $1 < Igeo < 2$, Class 3 (moderately to heavily contaminated): $2 < Igeo < 3$, Class 4 (heavily contaminated): $3 < Igeo < 4$, Class 5 (heavily to extremely contaminated): $4 < Igeo < 5$, Class 6 (extremely contaminated): $5 < Igeo$. Class 6 is an open class and comprises all values of the index higher than Class 5.

2.5 Statistical Methods

Mean metal concentrations were calculated together with standard deviations. The existence of significant differences between metal concentrations in different sites and species was tested with non parametric Kruskal-Wallis (K-W) test and the Dunn test (joint ranking test) for post hoc pairwise comparisons. A significance level of a minimum of 5% was considered in all statistical analyses. To identify differences in metals concentration between stations and species, we performed principal component analysis (PCA) on the mean of the metal concentrations in the sediments and biota (algae, limpet and sea urchin). Statistics were performed with Xlstat 2007.

3. Results and Discussion

The metal concentrations in the sediment are shown in Table 2. Metal concentrations decrease in the following order: Zn > Pb > Cu > Cd. For sediments, the concentration of Zn and Cu were significantly higher ($p < 0.05$) in the Ghazaouet area (station A and B) than in the Beni-Saf area ($p < 0.05$). For Cd, significant difference was observed only between station B and station D. The important quantities of Zn in Ghazaouet area are explained by industrial releases wastes of Metanof factory dealing with the minerals zinc to extract zinc metal, cadmium, copper and sulfuric acid. The element that shows the highest Igeo values was Cd (Table 2). At all the stations, the Igeo for Cd varies between 1.78 and 6.94 allocating it in the Igeo classes 3-6 corresponding to moderately to extremely contaminated sediments. The station D in Beni-Saf has the highest Igeo index. The Igeo index for Zn, Cu and Pb were < 1 indicating moderately contaminated sediments. The metal accumulation in

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Table 2 Average concentration (± S.D.) (mg·kg-1 dry weight) of Cd, Cu, Zn and Pb, in the sediments with Igeo index values, green algae (*Enteromorpha linza*), red algae (*Corallina officinalis*), sea urchin (*Paracentrotus lividus*) and limpet (*Patella ferruginea*) at the four stations (A, B, C and D).

Station	Sediments	Igeo index values					
	Cd	Cu	Zn	Pb	Cd Igeo	Cu Igeo	Zn Igeo	Pb Igeo
A	2.09 ± 2.42	46.54 ± 33.47	205.30 ± 208.83	45.22 ± 25.03	4.19	0.66	0.79	0.53
B	0.89 ± 0.58	30.77 ± 19.31	226.13 ± 212.61	31.21 ± 29.07	1.78	0.44	0.87	0.36
C	1.97 ± 2.35	16.96 ± 26.14	55.69 ± 35.03	29.86 ± 14.57	3.93	0.24	0.21	0.35
D	3.46 ± 4.21	8.14 ± 4.14	52.08 ± 21.96	28.73 ± 13.77	6.94	0.11	0.20	0.33

Station	*Enteromorpha linza*				*Corallina officinalis*			
	Cd	Cu	Zn	Pb	Cd	Cu	Zn	Pb
A	0.36 ± 0.35	2.41 ± 2.32	29.50 ± 13.07	19.37 ± 4.94	0.641 ± 0.340	1.572 ± 0.440	18.36 ± 3.50	8.38 ± 4.70
B	0.29 ± 0.21	3.00 ± 2.51	31.96 ± 7.24	22.07 ± 7.01	0.651 ± 0.330	1.337 ± 0.680	14.97 ± 4.47	87.37 ± 4.93
C	1.92 ± 1.05	10.90 ± 7.92	34.33 ± 0.71	28.25 ± 16.88	2.103 ± 1.140	10.923 ± 8.870	41.63 ± 30.51	23.14 ± 15.20
D	1.33 ± 0.84	9.75 ± 8.39	29.68 ± 1.16	22.96 ± 19.18	2.378 ± 0.840	8.686 ± 6.640	42.76 ± 12.45	21.78 ± 10.75

Station	*Paracentrotus lividus*				*Patella ferruginea*			
	Cd	Cu	Zn	Pb	Cd	Cu	Zn	Pb
A	0.37 ± 0.41	0.42 ± 0.42	9.36 ± 4.61	40.46 ± 12.12	0.88 ± 0.26	4.25 ± 4.54	28.40 ± 14.12	4.28 ± 1.88
B	0.36 ± 0.29	0.08 ± 0.07	7.26 ± 2.63	33.06 ± 8.22	1.52 ± 1.04	5.79 ± 3.80	48.86 ± 29.81	7.74 ± 2.14
C	0.10 ± 0.18	0.33 ± 0.35	3.15 ± 2.18	35.36 ± 6.36	0.36 ± 1.16	0.41 ± 0.41	8.24 ± 4.91	5.59 ± 8.43
D	0.25 ± 0.33	0.017 ± 0.14	8.21 ± 3.17	37.79 ± 16.26	0.05 ± 0.03	0.066 ± 0.070	2.86 ± 3.67	7.76 ± 4.65

sediments is related to different parameters, such as sediments characteristics, particle size and organic carbon content. The determination of metal concentrations in sediment provides information about the total content but not on the bioavailable fraction. This is why we have used biological species to evaluate the marine environment quality.

For the biota, significant differences were observed for algae between the two areas but not between stations from the same area. Concentrations in Cd, Cu and Zn in the red algae (*Corallina officinalis*) were significantly higher in Beni-Saf area whereas Pb concentrations were higher in Ghazaouet area (Table 2). A similar trend was noticed in the green algae (*Enteromorpha linza*) but only Cd and Cu showed significant higher concentration in Beni-Saf area. In both mollusc limpet (*Patella ferruginea*) and sea urchin (*Paracentrotus lividus*) metal concentrations were generally significantly higher in Ghazaouet area (station A and B) than in Beni-Saf area ($p < 0.05$) (Table 2).

In *E. linza* and *P. ferruginea* metal concentrations decrease in the following order: Zn > Pb > Cu > Cd while in *C. officinalis* and *P. lividus* the sequence is Pb > Zn > Cu > Cd. In this study, metal concentrations recorded in sediments and biota were in the order of magnitude of those reported for relatively contaminated areas in the Mediterranean sea [6, 7, 10]. However, in benthic macrophytes, Zn levels not exceeding 100 mg·kg-1 were suggested as background for no polluted areas [17] and Cu levels of 200-300 mg·kg-1 have been recorded in species from polluted areas [18]. The degree of accumulation depends not only on the human activities but also on the geology and the dynamic current regime of the littoral of the Mediterranean Sea. In this study, the mean concentrations of Zn and Cu in algae varied from 29.5 to 42.7 and 2.4 to 10.9 mg·kg-1 dry weights, respectively.

PCA was applied using as variables the mean of the metal concentrations in the sediments and biota (algae, limpet and sea urchin), in order to verify possible bioaccumulation patterns in species and to detect possible different contamination levels among sites in the area of study. PCA indicated that both species and stations explained significantly 87.8% of the total

variance (65.6% for factor 1 and 22.1% for factor 2) of the metal concentration (Fig. 2). Stations A and B (Ghazaouet area) were separated from station C andD (Beni-Saf area). The PCA also indicated that metal concentrations in both sea urchin and limpet were more correlated with sediments metal concentrations. These herbivorous organisms take up metals from all environmental compartments, either from the aqueous medium or through ingestion from food and inorganic particulate material. It can be supposed that metal levels in their soft tissues are substantially influenced by metals accumulated in the algae on which they graze [10]. On the contrary, macroalgae (seaweeds) accumulate trace metals from the dissolved ionic phase in seawater, reflecting the soluble trace metal content of their ambient surroundings with a high degree of time integration [19]. The close relationship between sea urchin and limpet and sedimentary environment may presume the existence of a significant relationship between the concentrations of metals in tissue of these animals and those of the sediments. The same has been suggested for the deposit feeding holothurian (*Holothuria polii*) [10].

Sea urchin and limpet are extensively used in monitoring programs in the marine environment due to their ability to accumulate heavy metals [6, 20, 21] and because they are among the commonest inhabitants of rocky shores in the whole Mediterranean basin [21]. For example, along the coast of Algeria, *P. lividus* is a dominant species of shallow-water ecosystems and up to 25 animals can be found per square metre [22]. These species can be considered as useful bioindicators of contamination. The mean metal concentrations in the different species are shown in Fig. 3. The results pointed out a high variability of metal concentrations among the species. The concentrations were significantly higher ($p < 0.05$) in algae compared to limpet and sea urchin. For Pb, Cd and Cu, the concentration was significantly different between the four organisms and the highest concentration for Pb and Cd were recorded in *C. officinalis* and for Cu in *E. linza*. For Zn, the concentrations were not different between the green (*E. linza*) and the red algae (*C. officinalis*). Metal levels

are dependent on both biotic parameters and structural

differences among species. Furthermore, different species of seaweed can have different affinities for different heavy metals, which may reflect competition between metals for binding or uptake sites in seaweed. Algae, in general, accumulate Zn and Cu readily from seawater [10, 23] as observed in the present study. The mean concentrations of Zn and Cu varied from 12.9 to 48 and 3.7 to 29 $mg \cdot kg^{-1}$ dry weights, respectively. In an experiment on the kinetics of metal accumulation in *Enteromorpha*, Seeliger et al. [24] found a linear relationship between concentrations of Cd, Cu, Pb and Zn in solution and in the algae, and concluded that it was possible to extrapolate the metal contents in the *Enteromorpha* tissue in order to evaluate the concentrations of dissolved metals in the water. A similar situation was found in a study by Seeliger et al. [25] in which they found good correlations between dissolved and particulate Cu and Pb levels in water and those in *Enteromorpha linza* and other seaweeds. Another advantage of *Enteromorpha* is its resistance to high levels of contamination [26, 27].

The comparison of our data with literature indicates that, except for Pb, the concentrations of metal recorded in sediments were generally in the same order or lower than those recorded in others coastal areas. This is also the case for metals measured in the biota [6, 10, 28, 29]. When we compare the concentration of metal recorded in the present study in sediments with those from Algiers Beach (a highly polluted area along the Algerian coast) [7], it appears that for Zn and Cu the concentrations are in the same order, but for Cd and Pb concentrations are higher in our study area.

For the green and red algae, metal concentrations were of the same order or lower than those recorded in those algae species from others coastal areas [10, 28-30]. Although Pb concentrations were high, these values were lower than those reported in literature (100-1000 $\mu g \cdot g^{-1}$) for the green algae from polluted

areas [30, 31]. For limpet, the measured concentrations of Cu, Zn and Pb were higher than those recorded in *Patella caerulea* from an uncontaminated area [6] but lower than those recorded in a contaminated area in the Mediterranean (Sicily, Italy) [32]. For *P. lividus* the concentration of Cu and Zn are lower compared with those recorded in Algiers Beach [7] but the concentrations of Cd and Pb were higher in our study.

4. Conclusion

This investigation was concerned with a detailed analysis of the concentrations on Pb, Cu, Zn, and Cd in sediments, algae, sea urchin and limpet in Northern Algerian coast. Metal concentrations measured in sediments and biota indicate that the area of Ghazaouet was the most polluted. We found high variability of metal bioaccumulation among the four species analysed. The highest concentrations were recorded in the algae whereas metal concentration in sea urchin and limpet were more correlated with sediments metal concentrations. The results highlighted the difficulties associated with the utilization of different species for biomonitoring, since different species accumulate metals at differing levels. The possible existence of any regulatory mechanism within tissues, as well as of metal interactions as a consequence of exposure to known environmental concentrations, must be carefully evaluated in order to assess the usefulness of biological species as trace metal monitors.

References

[1] C. Bilos, J.C. Colombo, C.N. Skorupta, M.J. Rodriguez Presa, Sources, distribution and variability of airborne trace metals in La Plata City area, Argentine, Environmental Pollution 111 (2001) 149-158.
[2] J. Hlavay, K. Poyak, M. Weisz, Monitoring of the natural environment by chemical speciation of elements in aerosol and samples, Journal of Environmental Monitoring 3 (2001) 74-80.
[3] P.W. Balls, S. Hull, B.S. Miller, J.M. Pirie, W. Proctor, Trace metal in Scottish estuarine and coastal sediments, Marin Pollution Bulletin 34 (1997) 42-50.
[4] S.M. Adams, Biological indicators of aquatic ecosystem stress, American Fisheries Society Bethesda, Maryland, 2002, p. 621.
[5] R. Amara, T. Meziane, C. Gilliers, G. Hermel, P. Laffargue, Growth and condition indices in juvenile sole *Solea solea* measured to assess the quality of essential fish habitat, Marine Ecology Progress Series 351 (2007) 201-208.
[6] L. Campanella, M.E. Conti, F. Cubadda, C. Sucapane, Trace metals in seagrass, algae and molluscs from an uncontaminated area in the Mediterranean, Environmental Pollution 111 (2001) 117-126.
[7] D. Soualili, P. Dubois, P. Gossellin, P. Pernet, M. Guillou, Assessment of seawater pollution by heavy metals in the neighbourhood of Algiers: Use of the sea urchin, *Paracentrotus lividus*, as a bioindicator, ICES Journal of Marine Science 65 (2007) 1-14.
[8] F. Henry, R. Amara, L. Courcot, D. Lacouture, M.L. Bertho, Heavy metals in four fish species from the French coast of the Eastern English Channel and Southern Bight of the North Sea, Environment International 30 (2004) 675- 683.
[9] A. Ugolini, F. Borghini, P. Calosi, M. Bazzicalupo, G. Chelazzi, S. Focardi, Mediterranean *Talitrus saltator* (*Crustacea. Amphipoda*) as a biomonitor of heavy metals contamination, Marine Pollution Bulletin 48 (2003) 526-532.
[10] M.M. Storelli, A. Storelli, G.O. Marcotrigiano, Heavy metals in the aquatic environment of the Southern Adriatic Sea, Italy, Macroalgae, sediments and benthic species, Environment International 26 (2001) 505-509.
[11] H. Agemian, A.S. Chau, An atomic absorption method for determination of 20 elements in lake sediments after acid digestion, Analytica Chemica Acta 80 (1975) 61-66.
[12] D. Feng, C. Aldrich, Adsorption of heavy metals by biomaterials derived from the marine alga ecklonia maxima, Hydrometallurgy 73 (2004) 1-10.
[13] C.T. Johansson, Digestion methods for the determination of the total contents of heavy metals, Manual of methods

in aquatic environments, Research F.A.O. Fisheries Technical (1975) 131-200.
[14] G. Muller, Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River, Geological Journal 2 (1969) 109-118.
[15] K.K. Turekian, K.H. Wedepohl, Distribution of the elements in some major units of the earth's crust, Geological Society of America 72 (1961) 175-192.
[16] G. Muller, Heavy metal loads of the sediments of Neckar River and its affluent, Chemical Journal 105 (1981) 157-164.
[17] J.V. Moore, S. Ramamurti, Heavy metals in near bottom water, Moscow, 1987, p. 285. (in Russian)
[18] A. Haug, S. Melson, S. Omang, Estimation of heavy metal pollution in two norwegian fjord areas by analysis of the

brown algae *Ascophyllum nodosum*, Environmental Pollution 7 (1974) 179-192.
[19] M.T. Brown, M.H. Depledge, Determinants of trace metal concentrations in marine organisms, in: W.J. Langston, M.J. Bebianno (Eds.), Metal Metabolism in Aquatic Environments, Chapman and Hall, London, 1998, pp. 185-217.
[20] A.H. Bu-Olayan, B.V. Thomas, Heavy metal accumulation in the gastropod, *Cerithium scabridum* L. from the Kuwait Coast, Environmental Monitoring Assess. 102 (2001) 187-195.
[21] M.M. Storelli, G.O. Marcotrigiano, Bioindicator organisms: Heavy metal pollution evaluation in the Ionian Sea (Mediterranean Sea-Italy), Environmental Monitoring and Assessment 102 (2005) 159-166.
[22] R. Semroud, A contribution to the knowledge of the ecosystem to *Posidonia oceanica* (L) of the Algiers region (Algeria): Study of a few compartments, Ph.D. Thesis, USTHB Algiers, 1993.
[23] Y.B. Ho, Metal levels in three intertidal macro algae in Hong Kong waters, Aquatic Botany 29 (1988) 367-372.
[24] U. Seeliger, M. Wallner, Multispecies metal monitoring in tropical Brazilian estuaries, in: U. Seeliger, L.D. Lacerda, S.R. Patchineelam (Eds.), Metals in Coastal Environments of Latin America, 1st ed. Springer-Verlag, 1988, pp. 258-269.
[25] U. Seeliger, P. Edwards, Correlation coefficients and concentration factors of copper and lead in seawater and benthic algae, Marine Pollution Bulletin 8 (1977) 16-19.
[26] J.C. Castilla, Copper mine tailing disposal in Northern Chile rocky shores: *Enteromorpha compressa (*Chlorophyta) as a sentinel species, Environmental Monitoring and Assessment 40 (1996) 171-184.
[27] A.D. Marsden, W.E. DeWreede, Marine macroalgal community structure metal content and reproductive function near an acid mine drainage outflow, Environmental Pollution 110 (2000) 431-440.
[28] T. Sawidis, M.T. Brown, G. Zachariadis, I. Sratis, Trace metal concentrations in marine macroalgae from different biotopes in the Aegean Sea, Environment International 27 (2001) 43-47.
[29] S. Topcuoglu, C. Kirbasoglu, Y.Z. Yilmaz, Heavy metal levels in biota and sediments in the northern coast of the Marmara sea, Environment Monitoring Assessment 96 (2004) 183-189.
[30] R. Zbikowski, P. Szefer, A. Latala, Distribution and relationships selected chemical elements in green alga *Enteromorpha* sp from the southern Baltic, Environmental Pollution 143 (2006) 435-448.
[31] C. Burdon-Jones, G.R.W. Denton, G.B. Jones, K.A. McPhic, Metal in marine organisms: Part I. Baseline survey, Progress Report to the Water Qual. Council. Dept. Local Govt., Queensland, 1975, p. 105.
[32] M. Contia, M.G. Finoia, Metals in molluscs and algae: A north-south Tyrrhenian Sea baseline, Journal of Hazardous Materials 181 (2010) 388-392