

Variations saisonnières des concentrations en quelques oligo-éléments et métaux lourds chez *Fucus spiralis* (Linnaeus, 1753) et *Laminaria ochroleuca* (Bachelot de la Pylaie, 1824) du littoral de la ville d'El Jadida, Maroc

Noredine REZZOUM^{1*}, Aziza MOURADI², Thierry GIVERNAUD³,
Nadia Merzouk⁴ et Laila BENNASSER²

¹ Institut National de Recherche Halieutique (INRH), Laboratoire d'Evaluation des Champs d'Algues et d'Algoculture, Bd sidi Abderrahmane, Casablanca 20030, Maroc

² Laboratoire de Biochimie, Biotechnologies et Environnement, Université Ibn Tofail, Faculté des Sciences, BP 133 14000 Kénitra, Maroc

³ Société STECOF 5, lot Johara, Bir Rami Est, 14000 Kénitra, Maroc

⁴ Université Mohamed V, Faculté des Médecine Dentaire, Rabat, Maroc

* Correspondance, courriel : rezzouminrh@gmail.com

Résumé

L'analyse de certains oligo-éléments (Fe, Ca, Mg, K, Na) de deux phéophycées *Fucus spiralis* et *Laminaria ochroleuca*, par spectrophotométrie d'absorption atomique, a montré qu'il existe des variations temporelles des teneurs de ces éléments traces. A part le potassium qui se trouve en quantité importante chez l'espèce *L. ochroleuca* vis-à-vis de l'espèce *F. spiralis*, les autres éléments analysés se trouvent en quantité relativement importante plutôt chez *F. spiralis* que chez *L. ochroleuca*. Ces analyses sont réalisées sur des échantillons d'algues récoltées sur la côte d'El Jadida, sur une période d'une année. Il convient de noter que chez ces deux phéophycées étudiées, l'absorption des éléments traces se fait dans le même sens. Les algues étudiées contiennent des teneurs importantes en macroéléments (Ca, Mg, K, Na) et en oligo-éléments (Fe) que celles rapportées pour les plantes terrestres comestibles. Elles peuvent être utilisées comme complément alimentaire pour aider à satisfaire l'apport quotidien recommandé de certains minéraux et oligo-éléments ainsi que dans le domaine des cosmétiques. Par ailleurs, le dosage de certains métaux lourds potentiellement toxiques (Cd, Pb, Hg, As, Se) a été mené, sur une période de 8 mois, qui s'étale de mars à octobre 2004, sur les mêmes espèces, et dans le même site d'étude, a montré une nette variation saisonnière. La présence des métaux traces dans les algues de la côte d'El Jadida est encore relativement plus faible que celle relevée dans d'autres régions du globe. L'éventuelle utilisation de ces algues aussi bien en alimentation qu'en cosmétique doit être rationnelle pour éviter la surexploitation des ressources naturelles d'une part, et d'autre part, un suivi des teneurs en métaux lourds dans ces algues devrait être réalisé de manière systématique avant n'importe quelle utilisation.

Mots-clés : *fucus spiralis*, *laminaria ochroleuca*, oligo-éléments, métaux lourds, complément alimentaire, cosmétiques.

Abstract

Seasonal Variations of some trace elements and heavy Metals Concentrations in *Fucus spiralis* (Linnaeus, 1753) and *Laminaria ochroleuca* (Bachelot de la Pylaie, 1824) from the coast of El Jadida, Morocco

Analysis by atomic absorption spectrophotometry of some trace elements (Fe, Ca, Mg, K, Na) on both Phaeophyceae *Fucus spiralis* and *Laminaria ochroleuca* collected on the coast of El Jadida, on a one-year period, showed that there are temporal variations in the levels of these trace elements, and apart from the potassium that is in large quantities in the species *L. ochroleuca*, the other elements are relatively in large quantities in *F. spiralis* rather than *L. ochroleuca*. It should be noted that in these two Phaeophyceae studied, the absorption of trace elements is in the same direction. In addition, the analysis of some potentially toxic heavy metals (Cd, Pb, Hg, As, Se) was conducted over a period of eight months, which runs from March to October 2004. The results showed a clear seasonal variation. The presence of trace metals in algae from the coast of El Jadida is still relatively lower than that found in other regions of the world. These seaweeds contained higher amounts of both macrominerals (Ca, Mg, K, Na) and trace elements (Fe), than those reported for edible land plants. They can be used as a dietary supplement to help meet the recommended daily intake of certain minerals and trace elements as well as in the field of cosmetics. Such use shall be on the one hand, rational to avoid overexploitation of natural resources, and secondly, monitoring of heavy metal contents in these algae should be introduced in a systematic way before any use.

Keywords : *fucus spiralis*, *laminaria ochroleuca*, trace elements, heavy metals, dietary supplement, cosmetics.

1. Introduction

Les minéraux, puisés dans la mer, que ce soit des macro-éléments (sodium, calcium, magnésium, potassium, chlore, soufre, phosphore) ou des oligo-éléments (iode, fer, zinc, cuivre, sélénium, molybdène, etc.) peuvent représenter jusqu'à 40 % de la masse sèche des algues brunes [1]. Les oligo-éléments sont indispensables au bon fonctionnement de notre organisme. Pourtant, notre alimentation moderne en manque et notre état général se dégrade. Ces minéraux interviennent dans de nombreuses réactions biochimiques et métaboliques et participent notamment à l'assimilation et au métabolisme des aliments, ainsi qu'au renouvellement des tissus et au renforcement des défenses immunitaires de l'organisme. En 2009, l'UNICEF a publié dans une étude sur les carences en micronutriments des chiffres alarmants. En effet, 37,2 % des femmes enceintes, 32,6 % des femmes non enceintes et 31,5 % des enfants de moins de 5 ans souffrent de cette carence [2]. Selon l'Organisation Mondiale de la Santé, ce sont 600 à 700 millions de personnes qui souffrent à travers la planète de carence en fer, et au Maroc, en moyenne, un enfant sur trois, une femme sur trois et un homme sur cinq en souffre de cette déficience [3]. Face aux multiples problèmes de santé, liés aux carences en ces divers éléments dans nos sociétés de consommation, l'utilisation des algues comme complément alimentaire s'avère parmi les solutions possibles compte tenu de leur valeur nutritionnelle qui peut s'expliquer en grande partie par la présence conjointe de trois grandes catégories de composants (fibres, minéraux et protéines), mais également par la présence de métabolites présentant des propriétés anti-oxydantes et anti-radicalaires tels que caroténoïdes, polyphénols, vitamines ou acides gras polyinsaturés. Ces algues sont des aliments traditionnels connus et exploités depuis de nombreuses années par les populations du Sud-Est asiatique.

En Europe, dans le domaine de la cosmétologie, le Docteur dermatologue, Pelletier PASCALE, a inventé très récemment, au profit de la société Oreal, un procédé de traitement cosmétique et qui est destiné à diminuer et/ou retarder les signes du vieillissement de la peau. Ce procédé est caractérisé par l'utilisation d'un extrait de *Laminaria ochroleuca* et d'un extrait d'Aphanizomenon flos-aquae [4]. Ce travail consiste à un suivi saisonnier des concentrations de certains oligo-éléments (Fe, Ca, Mg, K, Na) et de certains métaux lourds (Cd, Pb, As, Hg, Se) chez deux phéophycées de la région d'El Jadida, il s'agit de *Fucus spiralis* et *Laminaria ochroleuca*. L'objectif de ce travail est de proposer la possibilité d'utilisation de ces algues comme additifs alimentaire, dans le domaine de la cosmétologie ou de la thalassothérapie. Les résultats obtenus dans cette étude ont été discutés à la lumière de données retrouvées dans la littérature.

2. Matériel et méthodes

2-1. Analyse de l'eau de mer

L'eau de mer est prélevée mensuellement durant une année (2005), à marée basse, au même endroit. La température ($^{\circ}\text{C}$) de l'eau a été mesurée, in situ, à l'aide d'un thermomètre à mercure gradué au 1/10. La salinité (S ‰) est déterminée à l'aide d'un réfractomètre portatif. Une courbe d'étalonnage permet d'obtenir directement la salinité en fonction de l'indice de réfraction et de la température. L'analyse des nitrates (mg.L^{-1}) est réalisée selon la voie chimique, où ils sont réduits quantitativement en nitrites à l'aide du sulfate d'hydrazine [5]. Les nitrites ainsi formés sont dosés par la méthode classique aux sulfanilamide/dichlorohydrate décrite par [6]. Les phosphates ($\mu\text{g.L}^{-1}$) sont dosés par la méthode de [7] qui est une extension de celle décrite par [8].

2-2. Prélèvement et préparation des échantillons

Les algues sont recueillies au niveau du site de Sidi Bouzid sur le littoral de la ville d'El Jadida selon les recommandations de [9, 10]. Au niveau du site d'échantillonnage, Ces algues sont débarrassées de leurs épiphytes et des débris adhérents à leurs thalles et sont rincées sur place par l'eau de mer puis placés dans des sacs en plastique. A leur arrivée au laboratoire, les échantillons sont rincés à l'eau du robinet puis à l'eau bidistillée afin d'éliminer le reste des débris et d'épiphytes puis elles sont séchées dans une étuve à 70°C pendant 48 heures et broyées pour obtenir une poudre fine qui sera utilisée pour la minéralisation.

2-3. Digestion des algues

Des fractions aliquotes de poids sec sont soumises à une attaque par un mélange d'acides (HCl , HNO_3 et HClO_4). Les minéralisés sont, par la suite, filtrés, dilués à l'eau bidistillée, puis stockés dans des flacons à 4°C jusqu'à l'analyse. Des blancs d'acides sont réalisés afin de contrôler la contamination des échantillons au cours des expérimentations. Trois blancs sont préparés avec chaque série d'analyse.

2-4. Dosage

Le dosage des cinq éléments métalliques traces : Cadmium (Cd), Plomb (Pb), Arsenic (As), Sélénium (Se), et Mercure (Hg) et des cinq oligo-éléments : Fer (Fe), Calcium (Ca), Magnésium (Mg), Potassium (K) et Sodium (Na) est réalisé par spectrophotométrie d'absorption atomique (Perkin Elmer 3100 ; Flamme air acétylène) équipé d'un four à graphite (Perkin Elmer HGA-600/700).

2-5. Traitement statistique

L'analyse de la variance est effectuée par la procédure ANOVA du logiciel SAS [11].

3. Résultats

3-1. Température

Les variations mensuelles de ce paramètre (**Figure 1**) montrent des valeurs maximales en été avec 23°C au mois d'août, minimales en hiver avec 15°C au mois de février et intermédiaires en automne et au printemps avec près de 20°C. Ces températures reflètent bien le climat méditerranéen dont jouit le Maroc.

3-2. Salinité

Elle varie entre 28,8 et 36,9 ‰ au cours de l'année (**Figure 1**) avec des minimas en période pluvieuse et hivernale et des maximas en période estivale.

3-3. Nitrates

Les taux de nitrates varient entre un minimum de 7,3 mg.L⁻¹ enregistré en Mai et un maximum de 13,6 mg.L⁻¹ en Juillet (**Figure 1**).

3-4. Phosphates

Les phosphates présentent des valeurs minimales durant l'été (11,7 µg.L⁻¹) et maximales durant l'hiver (152,9 µg.L⁻¹) (**Figure 1**)

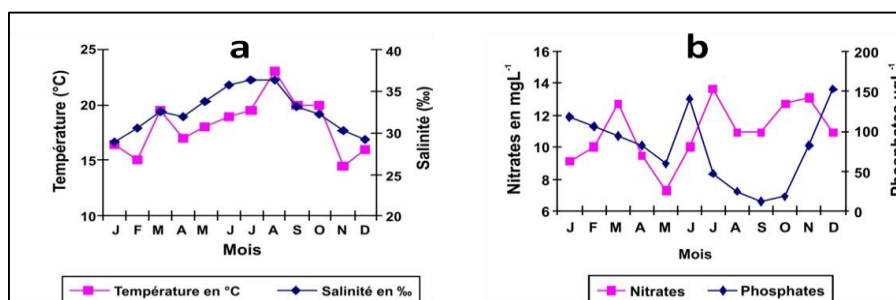


Figure 1 : Variations mensuelles de la température et de la salinité de l'eau de mer (a) et de la teneur en nitrates (mg.L⁻¹) et phosphates (µg.L⁻¹) de l'eau de mer (b) au niveau de Sidi Bouzid durant l'année 2005

3-5. Les oligo-éléments

3-5-1. Fer (Fe)

Les résultats obtenus chez les deux espèces d'algues brunes étudiées permettent de montrer qu'il y a des variations temporelles des teneurs en éléments traces (**Figure 2**). En effet, le maximum de la teneur en fer a été enregistré au mois de février 2005 pour l'espèce *Laminaria ochroleuca* (0,48 mg/kg) et au mois de décembre 2004 (0,72 mg/kg) pour l'espèce *Fucus spiralis*.

Le minimum a été enregistré pour les deux espèces au mois d'Août 2004, il est de l'ordre de 0,006 et 0,1 mg/kg respectivement pour *L.ochroleuca* et *F.spiralis*. Les teneurs moyennes en fer sont respectivement 0,12 et 0,35 mg/kg chez *L.ochroleuca* et *F.spiralis*.

3-5-2. Calcium (Ca)

Les teneurs en calcium chez les deux phéophycées étaient très comparables durant la période d'étude (**Figure 2**). Les concentrations maximales en calcium étaient notées au mois d'octobre 2004 (6,61 mg/kg) pour *F.spiralis* et au mois de Mars 2005 (6,24 mg/kg) pour *L.ochroleuca* tandis que les concentrations minimales en calcium, ont été enregistrées respectivement au mois de juillet 2004 (4,26 mg/kg) pour *L.ochroleuca* et au mois de septembre 2004 (4,8 mg/kg) pour *F.spiralis*. Les teneurs moyennes en calcium sont respectivement 4,84 et 5,89 mg/kg chez *L.ochroleuca* et *F.spiralis*.

3-5-3. Magnésium (Mg)

Les teneurs maximales en magnésium ont été enregistrées respectivement en décembre 2004 (4,09 mg/kg) pour *L.ochroleuca* et en octobre 2004 (4,55 mg/kg) pour *F.spiralis* (**Figure 2**), tandis que les teneurs minimales ont été enregistrées au cours du mois de juillet 2004 (3,56 mg/kg) pour *L.ochroleuca* et au cours du mois de septembre 2004 (3,88 mg/kg) pour l'espèce *F.spiralis*. Nous n'avons pas noté de grandes fluctuations saisonnières de ce métal chez les deux phéophycées. Par contre, les teneurs du magnésium sont légèrement supérieures chez l'espèce *F.spiralis* par rapport à *L.ochroleuca*. Les teneurs moyennes en magnésium sont respectivement 3,79 et 4,11 mg/kg chez *L.ochroleuca* et *F.spiralis*.

3-5-4. Potassium (K)

Dans notre étude, nous avons noté des quantités assez importantes de Potassium dans les deux phéophycées, cependant, ces quantités sont beaucoup plus importantes chez *L.ochroleuca* que chez *F.spiralis* (**Figure 2**). En effet, des teneurs maximales de l'ordre de 30,43 mg/kg ont été notées au mois de mars 2004 pour *L.ochroleuca* et au cours du mois d'octobre 2004 (15,62 mg/kg) pour *F.spiralis*. Les teneurs minimales sont enregistrées respectivement au mois de Février 2005 (18,77 mg/kg) pour *L.ochroleuca* et de 3,86 mg/kg au mois de Mars 2004 pour l'espèce *F.spiralis*. Les teneurs moyennes en Potassium sont respectivement 27,18 et 12,86 mg/kg chez *L.ochroleuca* et *F.spiralis*.

3-5-5. Sodium (Na)

Le sodium est aussi important chez les deux algues brunes étudiées, mais il est moins important que le potassium (**Figure 2**). Chez *L.ochroleuca*, à part des quantités faibles enregistrées au mois de mars 2004 avec un minimum de 4,58 mg/kg, les autres teneurs sont relativement importantes. Le maximum a été noté au mois de Novembre 2004 (9,21 mg/kg). Par ailleurs, chez *F.spiralis*, des valeurs maximales ont été notées durant le mois d'octobre en 2004 (10,03 mg/kg), par contre, des teneurs minimales ont été enregistrées au mois d'avril 2004 (7,66 mg/kg). Les teneurs moyennes en Sodium sont respectivement 8,38 et 8,95 mg/g chez *L.ochroleuca* et *F.spiralis*. L'analyse statistique des résultats concernant les teneurs en oligo-éléments des deux phéophycées étudiées ont montré des différences significatifs pour le fer ($p < 0,05$) et hautement significatives ($p < 0,01$) aussi bien pour le calcium, le magnésium et le potassium. Tandis que pour le sodium nous n'avons pas observé de différences significatives ($p = 0,37$) chez *F.spiralis* et *L.ochroleuca*.

3-5-6. Comparaison des teneurs en oligoéléments chez *L.ochroleuca* et *F.spiralis*

L'absorption des éléments traces se fait dans le même sens chez les deux phéophycées étudiées (**Figure 3**). En effet, le potassium est le mieux absorbé et donc il se trouve en quantité importante chez les deux algues brunes ; néanmoins il est plus important chez *L.ochroleuca* que chez *F.spiralis*. Le second métal se trouvant en quantité relativement importante, nous pouvons noter le sodium, qui est légèrement mieux représenté chez *F.spiralis* que chez *L.ochroleuca*. Les autres oligoéléments suivent dans l'ordre décroissant : D'abord le calcium, puis le magnésium et enfin le Fer. Les teneurs moyennes des différents oligoéléments étudiés sont comparables sauf pour le potassium où des quantités importantes ont été notées chez *L.ochroleuca* vis-à-vis de la phéophycée *F.spiralis* (**Figure 3**). D'une manière générale, les algues absorbent aussi bien les oligo-éléments et les métaux lourds se trouvant dans leurs milieux environnant, mais pour que ces algues puissent être utilisées comme additifs alimentaire, ou dans les domaines de la thalassothérapie ou des cosmétiques, ces algues ne devront pas contenir des valeurs dépassant les seuils d'utilisation autorisés.

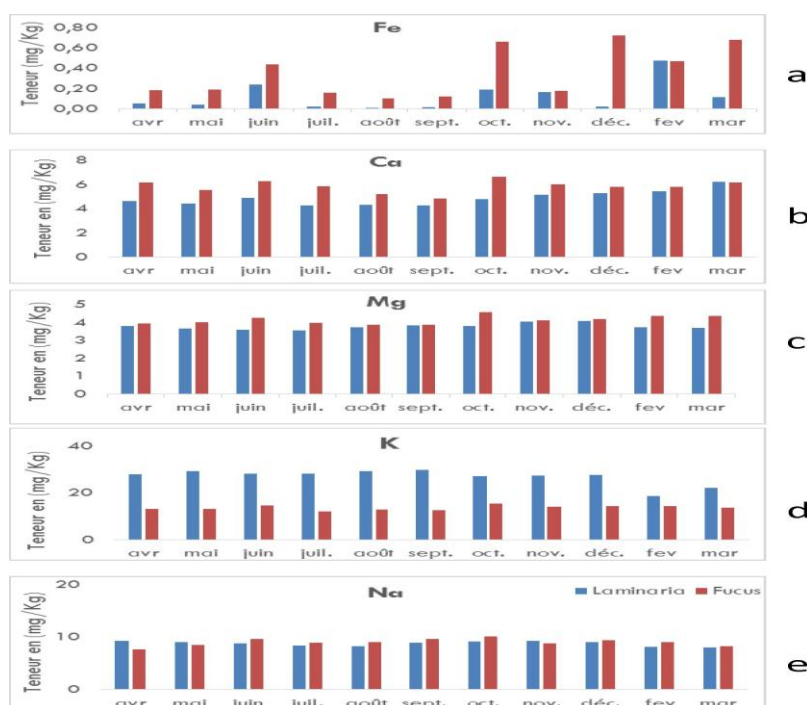


Figure 2 : Variations saisonnières de la teneur en Fer (a), Calcium (b), Magnésium (c), Potassium (d) et Sodium (e) en mg/Kg (poids sec) chez *L.ochroleuca* et *F.spiralis* prélevées au niveau de Sidi Bouzid (2004-2005).

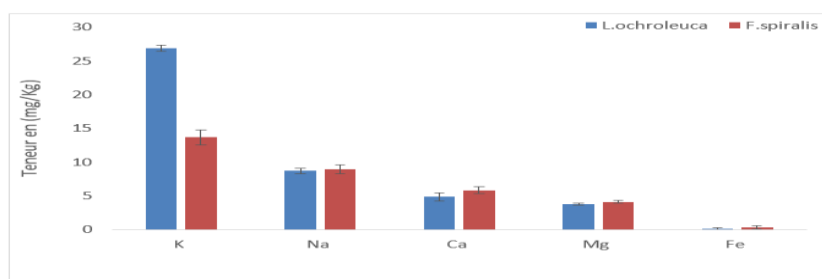


Figure 3 : Variations saisonnières de la teneur en Fer en mg/Kg (poids sec) chez *L.ochroleuca* et *F.spiralis* prélevées au niveau de Sidi Bouzid (2004 - 2005)

3-6. Variations saisonnières des teneurs en métaux lourds chez *L.ochroleuca* et *F.spiralis*

En parallèle avec l'accumulation de certains oligo-éléments par les deux phéophycées, ces algues peuvent accumuler des éléments métalliques traces qui sont connus par leur toxicité et c'est pour cette raison que nous avons entamé une étude de certains de ces éléments afin de s'assurer de l'innocuité de ces algues dans le cas de leur éventuelle utilisation dans le domaine des nutraceutiques ou dans le domaine des cosmétiques. Il était, donc, nécessaire de chercher si ces algues accumulent de grandes quantités de métaux lourds pouvant dans des cas extrêmes entraîner l'interdiction de leur utilisation. Au cours de ce travail, nous avons analysé ces algues de point de vue leur teneur en certains métaux potentiellement toxiques. Le dosage des métaux lourds a été réalisé sur 8 mois de Mars à octobre 2004 sur ces deux algues brunes récoltées sur le site de sidi Bouzid à El Jadida : *L.ochroleuca* et *F.spiralis*.

3-6-1. Cadmium (Cd)

Les teneurs en cadmium chez *L.ochroleuca* (**Figure 4**) sont très faibles au mois de mars (0,24 µg/g), cette teneur tend à augmenter rapidement pour atteindre un pic au mois de mai (7,77 µg/g) suivi d'une chute progressive jusqu'à atteindre des valeurs plus faibles enregistrées au mois d'octobre (0,49 µg/g). Des valeurs intermédiaires ont été notées durant les mois de juillet (3,16 µg/g), d'août (4,14 µg/g) et septembre (5,16 µg/g). Par ailleurs, chez *F.spiralis*, le pic de la teneur en cadmium a été noté au mois de juillet (14,97 µg/g) qui est suivi de la même manière d'une chute progressive pour atteindre des valeurs très faibles au mois de septembre (0,002 µg/g) et au mois d'octobre (0,24 µg/g). Des valeurs intermédiaires ont été notées respectivement au mois de mars (2,38 µg/g) et d'avril (4,12 µg/g).

3-6-2. Plomb (Pb)

Les pics du plomb ont été notés au mois d'avril pour les deux phéophycées. Ces teneurs sont de l'ordre de 7,12 µg/g pour *L.ochroleuca* et 6,95 µg/g pour *F. spiralis* (**Figure 4**). Les valeurs minimales similaires de l'ordre de (0,005 µg/g) ont été notées aussi bien pour *L.ochroleuca* au mois de juillet que pour *F.spiralis* aux mois de mars et octobre. Au mois de juin, des valeurs très faibles ont été enregistrées chez les deux espèces étudiées (0,046 µg/g) et (0,091 µg/g) respectivement pour *L.ochroleuca* et *F.spiralis*.

3-6-3. Arsenic (As)

Chez les deux espèces étudiées, des valeurs très négligeables d'arsenic (< 2 µg/Kg soit 2ppb) ont été notées durant toute la période d'étude (**Figure 4**).

3-6-4. Sélénium (Se)

De la même manière que pour l'arsenic, des valeurs très négligeables de sélénium ont été enregistrées chez les deux espèces étudiées (< 10 µg/Kg soit 10 ppb) (**Figure 4**).

3-6-5. Mercure (Hg)

Si nous n'avons détecté que des teneurs très négligeables de mercure chez la phéophycée *L.ochroleuca*, des valeurs relativement importantes ont été enregistrées chez *F.spiralis* (**Figure 4**) où les pics ont été atteints aux mois de juillet (2094 µg/kg) et août (1850 µg/kg). Par ailleurs, chez *F.spiralis*, des valeurs très difficilement détectables ont été notées pour les autres mois de notre étude et qui sont de l'ordre de 0,001 µg/g soit (1ppb).

L'analyse statistique, par le test de Student, des moyennes des teneurs en plomb, du cadmium, du mercure, d'arsenic et de sélénium accumulés par les deux phéophycées étudiées, n'a pas montré des différences significatives au seuil de 5 %.

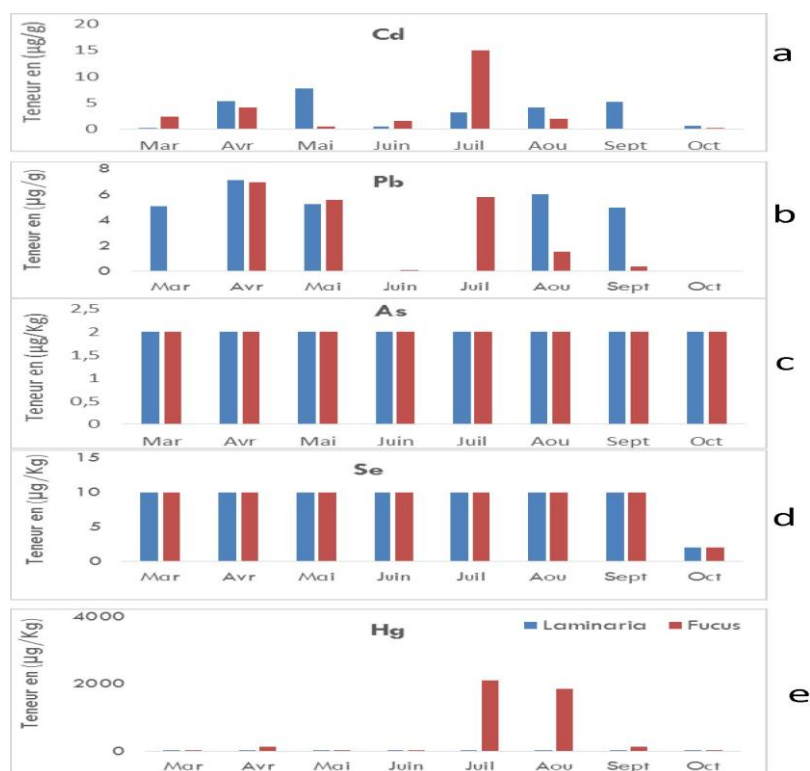


Figure 4 : Variations saisonnières de la teneur en Cadmium (a), en Plomb (b) exprimée en µg/g (poids sec) et teneurs d'Arsenic (c), Sélénium (d) et Mercure (e) exprimés en µg/Kg (poids sec) chez *L.ochroleuca* et *F.spiralis* prélevées au niveau de Sidi Bouzid (2004-2005)

4. Discussion

Les variations saisonnières de métaux traces dans les algues ont été notées par plusieurs auteurs [12 - 15]. Tandis que d'autres ont annoncé l'absence d'une telle variation [16], ou n'ont observé aucune fluctuation saisonnière [17, 18]. Dans le cas de notre étude des deux phéophycées *Fucus spiralis* et *Laminaria ochroleuca*, nous avons noté une variation saisonnière claire. En effet, Le contenu le plus bas en Fe a été enregistré au milieu de l'été et début d'automne, ceci coïncide avec les résultats de Kaimoussi sur l'espèce *F.spiralis* de la même zone sur la période 1998 - 1999 [19, 20] qui ont rapporté que les concentrations les plus basses de Cu et Fe ont été enregistrées en automne. Par ailleurs, d'une manière générale, le Fer est mieux absorbé par l'espèce *F.spiralis* que par *L.ochroleuca*. Cette absorption est en moyenne de $346,08 \pm 235,26$ µg/g (ps). Chez *F.spiralis*, elle est supérieure à celle de la même espèce étudiée par [19] et qui est en moyenne de 105 ± 41 µg/g (ps) et de celle d'*Ulva lactuca* étudiée par le même auteur sur la même zone et dont la teneur moyenne en Fer est de 198 ± 73 µg/g (ps). Cependant, l'absorption de Fer, dans le cas de l'algue brune étudiée par Kaimoussi est comparable à celle de *L.ochroleuca* de la présente étude et qui est de $117,08 \pm 36,50$ µg/g (ps). Le maximum d'absorption de Fer par *F. spiralis* n'était que de 222 µg/g (ps) à Sidi Bouzid en 1999 [19], cependant, dans notre cas, il est de l'ordre de 724 µg/g (ps) et de 476 µg/g (ps) chez *F.spiralis* et *L.ochroleuca* respectivement.

Par ailleurs, les teneurs en Fer ont atteints 1280 $\mu\text{g/g}$ (ps) chez l'algue brune *Fucus vesiculosus* étudiée entre Mai 1987 et Avril 1988 selon [15]. Ces teneurs ont été échelonnées entre 150 et 370 $\mu\text{g/g}$ (ps) chez *Grateloupia doryphora*, récoltée au niveau du platier de Rabat entre septembre 1998 et Mai 1999 [21]. La bioaccumulation la plus importante du Fer a été notée chez la Rhodophycée *Bornetia secundiflora* récoltée sur la station de val d'or à Rabat et qui était de 2400 $\mu\text{g/g}$ (ps) [21]. A titre comparatif, la teneur de Fer dans les sédiments de certains cours d'eau au Maroc étaient relativement élevées, c'est le cas par exemple du bas de Oum Erbia : 3730 $\mu\text{g/g}$ (ps) [22], du Moyen Sebou : 2150 $\mu\text{g/g}$ (ps) [23], du bas de Sebou, 2130 $\mu\text{g/g}$ (ps) [24]. Les niveaux maximum de bioaccumulation de calcium atteints par les deux phéophycées étudiées sont de l'ordre de 6605 $\mu\text{g/g}$ et 6237 $\mu\text{g/g}$ respectivement pour *F. spiralis* et *L. ochroleuca*, les teneurs minimales enregistrées chez *F. spiralis* (4797 $\mu\text{g/g}$) ou chez *L. ochroleuca* (4258 $\mu\text{g/g}$) du site de Sidi Bouzid à El Jadida sont supérieures aux teneurs maximales enregistrées par l'algue brune *Padina gymnospora* ($4140 \pm 131,1$ $\mu\text{g/g}$) récoltée à Mandapam au niveau des côtes Sud-Est de l'Inde [25], ces teneurs sont également nettement supérieures, à celles enregistrées chez la Rhodophycée *Hypnea valentiae* ($163,3 \pm 23,2$ $\mu\text{g/g}$) au niveau du même site étudiée par [25]. Le magnésium est légèrement mieux absorbé chez *F. spiralis* ($4114,7 \pm 220,2$ $\mu\text{g/g}$) que chez *L. ochroleuca* ($3790,6 \pm 172,9$ $\mu\text{g/g}$), les teneurs minimales enregistrées chez *F. spiralis* (3877 $\mu\text{g/g}$) et chez *L. ochroleuca* (3563 $\mu\text{g/g}$) sont inférieures à celles trouvées chez *F. vesiculosus* de la mer baltique (4300 $\mu\text{g/g}$). En plus, les valeurs maximales enregistrées chez les deux phéophycées *F. spiralis* et *L. ochroleuca* sont de l'ordre de 4547 $\mu\text{g/g}$ et 4087 $\mu\text{g/g}$ respectivement, ces teneurs sont nettement inférieures à celles enregistrées chez *F. vesiculosus* (6000 $\mu\text{g/g}$) [26]. Les teneurs en magnésium notées chez les phéophycées du site de Sidi Bouzid à El Jadida sont nettement très supérieures par rapport à celles notées chez la chlorophycée *U. lactuca* de Mandapam au niveau des côtes Sud-Est de l'Inde [25] où le maximum enregistrée est de l'ordre de ($174,5 \pm 13,1$ $\mu\text{g/g}$), ces teneurs sont également supérieures à celles enregistrées chez la Rhodophycée *Hypnea valentiae* ($39,9 \pm 4,6$ $\mu\text{g/g}$) de la même localité. Par ailleurs, le potassium est mieux absorbé par *L. ochroleuca* que par *F. spiralis* au niveau du site de Sidi Bouzid à El Jadida. En effet, Les teneurs en potassium sont deux fois plus importantes chez *L. ochroleuca* ($27,18 \pm 3,35$ mg.g^{-1} (ps)) que chez *F. spiralis* ($12,86 \pm 3,01$ mg.g^{-1} (ps)).

Ces valeurs sont supérieures que celles enregistrées par *F. vesiculosus* de la mer baltique où les valeurs s'échelonnent entre 2 et 7 mg.g^{-1} (ps) [26] et que celles enregistrées par l'algue brune *Padina gymnospora* où le maximum de potassium n'atteint que $0,260 \pm 0,033$ mg.g^{-1} (ps) [25]. Néanmoins, elles sont très faibles par rapport à celles accumulées par des algues rouges récoltées au niveau du golfe de Mannar en Inde telles que la rhodophycée *Gracilaria varcoticata* dont la teneur en K peut atteindre des valeurs de l'ordre de 140,50 mg.g^{-1} (ps), ou chez la phéophycée *Sargassum myriocystum* (121,41 mg.g^{-1} (ps)) ou encore chez la chlorophycée *Valoniopsis pachynema* (116,06 mg.g^{-1} (ps)) [25]. Dans le cas des algues brunes du site de sidi Bouzid à El Jadida ; qui ont fait l'objet de notre étude, les teneurs moyennes de K^+ sont plus importantes que celles de Na^+ et le rapport Na^+/K^+ est de 0,31 pour *L. ochroleuca*, ce rapport est comparable à celui trouvé chez *Gracilaria corticata* var *corticata* du golfe de Mannar. Ce même rapport Na^+/K^+ est de l'ordre de 0,69 pour *F. spiralis* et il est comparable à celui de *Turbinaria conoides* (0,60) [27]. Des quantités élevées de Potassium et faible de sodium ont été enregistrées chez l'algue brune *Macrocystis integerifolia* et *Nerocytis luetkeana* [28, 29]. Cependant, pour certaines algues rouges récoltées au niveau des côtes du golfe de Mannar en Inde en 2005, les teneurs en Na étaient supérieures que celles du K, c'est le cas de *Gelidiella acerosa*, *Grateloupia lithophila* pour lesquels le rapport Na^+/K^+ est de 1,10 et 1,71 respectivement. Ce rapport est très élevé et atteint 4,46 chez la chlorophycée *Halimeda gracilis*.

Les teneurs en sodium s'échelonnent de 4,58 à 9,2 mg.g⁻¹ (ps) chez *F. spiralis* et de 7,65 à 10,03 mg.g⁻¹ (ps) pour *L. ochroleuca*, ces valeurs sont nettement inférieures à celles enregistrées chez des algues récoltées sur les côtes du golfe de Mannar en Inde où des teneurs très importantes ont été notées chez la chlorophycée *Valoniopsis pachynema* 172,8 mg.g⁻¹ (ps), chez la rhodophycée *Gracilaria pudumadensis* 112,8 mg.g⁻¹ (ps) ou encore chez la phéophycée *Cheilosporum spectabile* 96,59 mg.g⁻¹ (ps) [27]. Par ailleurs, les valeurs trouvées chez les phéophycées du site de Sidi Bouzid à El Jadida sont nettement supérieures par rapport à celles enregistrées chez la phéophycée *Padina gymnospora* 0,65 ± 0,02 mg.g⁻¹ (ps), chez la rhodophycée *Hypnae valentiae* 0,29 ± 0,01 mg.g⁻¹ (ps), récoltée à Mandapam au niveau des côtes Sud-Est de l'Inde [25] ou chez la phéophycée *F. vesiculosus* de la mer baltique où ces teneurs varient de 0,46 à 0,51 mg.g⁻¹ (ps) [26]. Chez les algues étudiées dans le cadre de ce travail, Le sélénium n'a été détecté qu'à l'état de traces. En effet, Le sélénium est un élément nutritif essentiel pour la santé humaine, toutefois, il existe des risques potentiels pour la santé humaine pour certaines sous-populations qui ont ou sont susceptibles d'avoir des niveaux élevés d'exposition de sélénium [30]. L'accumulation de nombreux éléments métalliques traces dépendent de la combinaison de facteurs telles que la perméabilité membranaire, la mobilité, l'affinité du métal pour le groupe de liaison aux protéines dans la paroi cellulaire, la concentration d'eau de mer ambiante, en plus de la croissance et de la phénologie des algues. Les valeurs moyennes en cadmium sur la période d'étude sont de 3,35 ± 2,73 µg/g (ps) pour *L. ochroleuca* et de 3,20 ± 4,94 µg/g (ps) pour *F. spiralis*. Ces valeurs sont supérieures à celles accumulées par la phéophycée *F. spiralis* et la chlorophycée *Ulva lactuca* étudiées par Kaimoussi sur la période 1998 - 1999 par [19] et qui sont en moyenne de 2,41 ± 1,43 µg/g (ps) et 1,07 ± 0,55 µg/g (ps) respectivement. Ces valeurs sont faibles relativement à celles accumulées dans les tissus des annélides *S. alveolata* et *A. grubii* et qui sont respectivement de 38,44 ± 8,83 µg/g (ps) et 10,29 ± 7,18 µg/g (ps) de poids sec [31]. L'accumulation du cadmium par les annélides à Jorf Lasfar est de 3 à 13 fois supérieure par rapport à l'accumulation du cadmium par les algues brunes étudiées à Sidi Bouzid.

Les teneurs en cadmium accumulées dans les tissus des deux phéophycées étudiées sont, cependant, supérieures à celles enregistrées par la moule *Mytilus galloprovincialis* de la baie d'Izmir en Turquie (1,10 µg/g (ps)) [32] ou de celle de Bouregreg (0,48 µg/g (ps)) [33] ou encore de la moule *Mytilus edulis* de la côte atlantique marocaine (0,93 µg/g (ps)) [34]. Les fortes concentrations en Cd, obtenues dans les algues prélevées dans la zone de Sidi Bouzid sont liées à l'abondance de ce métal dans l'eau de mer [35]. Cette abondance serait liée aux upwellings, courants marins responsables de la remontée des eaux profondes spécialement riches en métaux traces, y compris le Cd [36, 37]. Les teneurs des métaux dans les macroalgues aquatiques sont généralement basses durant les mois chauds en raison des hauts taux de croissance qui "diluent" les métaux accumulés [38]. Cependant [39] a montré que les concentrations de Cu (aussi bien que de Ni et de Zn) dans *Ascophyllum nodosum* à Oresund (en Suède) étaient maximales à la mi-juillet et [40] ont constaté que les concentrations de Cd, Cu et Pb (parmi d'autres métaux) dans cinq algues marines au Sud de Brésil étaient généralement maximales en Janvier (l'été) et minimales en août (l'hiver). En ce qui concerne le plomb, nous avons noté une variation saisonnière claire, en effet, Les concentrations en Pb étaient hautes au printemps et en automne, basses en été. Ce résultat n'est pas en accord avec ce qui a été trouvé chez l'algue brune *Ascophyllum nodosum* étudié par [41]. Cet auteur a trouvé moins de différence dans la bioaccumulation entre les saisons et a suggéré qu'un processus d'échange d'ions puisse être impliqué dans l'assimilation principale. Les teneurs moyennes en plomb chez *F. spiralis* et *L. ochroleuca* récoltés au niveau du site de Sidi Bouzid à El Jadida sont respectivement de 2,54 ± 3,02 µg/g (ps) et 3,58 ± 3,01 µg/g (ps). Les valeurs extrêmes s'échelonnent entre 0,005 et 6,95 µg/g (ps) pour *F. spiralis* et entre 0,005 et 7,12 µg/g (ps) pour *L. ochroleuca*.

Ces valeurs sont très faibles par rapport à celles enregistrées chez l'algue *Grateloupia doryphora* et qui s'échelonnent entre 236 et 280 µg/g (ps) selon [21], elles sont également inférieures par rapport aux valeurs observées sur les algues d'eau douce prélevées au niveau du cours du Sebou à l'aval immédiat des points de rejets de la ville de Fès et qui sont comprises entre 0,10 et 260 µg/g (ps) [23]. Les valeurs de plomb sont, par contre, légèrement supérieures à celles observées chez *Mytilus edulis* de la Mer Norvégienne 0,48 µg/g (ps) [42] ou chez la moule *Mytilus galloprovincialis* de Baie d'Izmir en Turquie 1,36 µg/g (ps) [32]. Les très faibles teneurs en arsenic enregistrées chez les deux phéophycées montrent l'absence de contaminants potentiels pour l'environnement marin dans la région d'étude. Les teneurs en arsenic notées sont très négligeables devant les teneurs enregistrées par exemple chez *F. vesiculosus* récoltée au niveau de la mer baltique et qui sont estimées à 327 µg/g [26]. Le même constat est valable pour les teneurs en mercure chez les deux algues brunes étudiées et qui restent très négligeables par rapport à ceux enregistrées chez *F. vesiculosus* récoltée au niveau de la mer baltique et qui s'échelonnent de 0,0063 à 0,0074 µg/g [26]. La présence des métaux traces dans les algues brunes (phéophycées) de la côte d'El Jadida n'est pas excessive si on la compare à d'autres données de la littérature [9, 14, 15, 43 - 50]. Les taux moyens de cadmium trouvés chez *F. spiralis* et *L. ochroleuca* de la côte d'El Jadida, par exemple, sont faibles si on les compare à celles trouvées dans les algues des estuaires des îles britanniques [45].

5. Conclusion

La présence des métaux traces dans les algues de la côte d'El Jadida est encore relativement plus faible que celle relevée dans d'autres régions du globe. Les phéophycées étudiées dans le cadre de cette thèse peuvent être utilisées sans risque dans le domaine de la cosmétique et des nutraceutiques. Cette utilisation qui doit être rationnelle permettra de répondre à une demande qui ne cesse d'augmenter et permettra, par ailleurs, d'alléger la pression exercée sur les gisements de l'agarophyte *Gelidium sesquipedale* qui a connu ces dernières années une surexploitation atroce.

Références

- [1] - K. GUILLAUME DE ROSBO, B. OLIVIER, Evaluation du gisement potentiel de ressources algales pour l'énergie et la chimie en France à l'horizon 2030. [Rapport Technique] ADEME, 2014 pp 164.
- [2] - Unicef, La situation des enfants dans le monde : la santé maternelle et néo-natale, 2009.
- [3] - Etat de santé de la population marocaine. Royaume du Maroc, Ministère de la santé, 2012.
- [4] - P. PELLETIER, D. FAGOT, A. DECROUX, T. COTTON, Utilisation cosmétique d'un extrait de *Laminaria ochroleuca* et d'un extrait Daphanizomenon Flos-Aquae pour lutter contre les signes du vieillissement cutané. OREAL, 2013.
- [5] - J. B. MULLIN, J.P. RILEY, The spectrophotometric determination of nitrate in natural waters with particular reference to seawater. *Anal. Chim. Acta*, 12 (1955) 464 - 480.
- [6] - J. D. H. STRICKLAND, T. R. PARSONS, A practical handbook of seawater analysis (2nd edition). *J. Fish. Res. Bd. Canada*, 167 (1972) 311 pp.
- [7] - J. S. STEPHENS, A practical handbook of seawater analysis. *Limnol. Ocean*, 8 (1963) 361 p.
- [8] - J. MURPHY, J. P. RILEY, A modified simple solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta*, 27 (1962) 31 - 36.

- [9] - S. FORSBERG, A. F. SÖDERLUND, L. R. PETERSON, M. PEDERSEN, Studies on metal content in the brown seaweed, *Fucus vesiculosus*, from the Archipelago of Stockholm. *Environ. Pollut*, 49 (1988) 245 - 263.
- [10] - S. SÖDERLUND, A. FORSBERG, M. PEDERSEN, Concentration of cadmium and other metals in *Fucus vesiculosus* and *Fontinalis dalecarlica* from the Northern Baltic Sea and the Southern Bothnian Sea. *envir. Pollut*, 51 (1988) 197 - 212.
- [11] - D. BEAUVILLIER, Programmes d'application SAS pour l'analyse des données. *Ed. SMG. Quebec*, (1995) 57 - 130.
- [12] - VA. CATSIKI, E. PAPATHANASSIOU, F. BEI, Heavy metal levels in characteristic benthic flora and fauna in the central Aegean sea. *mar. pollut. bull*, 22 (1991) 566 - 569.
- [13] - R. FUGE, KH. JAMES, Trace metal concentrations in brown seaweeds, Cardigan bay, Wales. *Mar. Chem*, 1 (1973) 281 - 293.
- [14] - P. MIRAMAND, D. BENTLEY, Heavy metal concentrations in two biological indicators (*Patella vulgata* and *Fucus serratus*) collected near the nuclear fuel reprocessing plant of la hange. *Sci. Tot. Enviro*, 111 (1992) 135 - 149.
- [15] - O. RÖNNBERG, K. ADJERS, C. RNOKOLAHTI, M. BONDESTAM, *Fucus vesiculosus* as an indicator of heavy metal availability in a fish farm recipient in the Northern Baltic sea. *mar. pollut. bull*, 21 (1990) 388 - 392.
- [16] - E. G. YOUNG, W. M. LANGILLE, The occurrence of inorganic elements in marine algae of the atlantic provinces of Canada. *Can. J. Bot*, 36 (1958) 301 - 310.
- [17] - A. HAUG, S. MELSON, S. OMANG, Estimation of heavy metal pollution in two Norwegian Fjord areas by analysis of the brown algae *Ascophyllum nodosum*. *Environ. Pollut*, 7 (1974) 179 - 192.
- [18] - JG. SHIBER, Trace metals with seasonal considerations in coastal algae and molluscs from Beirut, Lebanon. *Hydrobiol*, 69 (1980) 147 - 62.
- [19] - A. KAIMOUSSEI *et al*, Comptes rendus biologies, Volume 327, Numéro 4 (2004) 361 - 369.
- [20] - A. KAIMOUSSEI, A. CHAFIK, M. CHEGGOUR, A. MOUZDAHIR, S. BAKKAS, Variations saisonnières de la concentration des métaux (Cd, Cu, Zn, Fe et Mn) chez la moule *Mytilus galloprovincialis* du littoral de la région d'El Jadida (Maroc). *Marine Life* 10 (1-2) (2000) 77 - 85.
- [21] - N. CHIADMI, Biologie et biochimie de quelques carraghénophytes de la côte Nord atlantique marocaine. Thèse de Doctorat d'Etat. Université Ibn Tofail, Faculté des Sciences, Kénitra, (2001).
- [22] - M. JADAL, M. EL YACHIOUI, L. BENNASSER, M. FEKHAOUI, A. FOULANE, Qualité des eaux de l'estuaire de l'oued Oum Erbia (Maroc) et influence de la dynamique marégraphique. L'eau, l'industrie, les nuisances, 256 (2002) 59 - 66.
- [23] - M. FEKHAOUI, H. ABOUZAIID, A. FOULANE, Etude de la contamination métallique des sédiments et des algues de l'Oued Sebou soumis aux rejets de la ville de Fès (Maroc). *Bull. Ins. Sci. Rabat*, 17 (1993) 13 - 20.
- [24] - L. BENNASSER, M. FEKHAOUI, O. MAMELI, P. MELIS, Assessment of the metallic contamination of the low Sebou sediments. *Annali di chimica*, 90 (2000) 637 - 644.
- [25] - K. MANIVANNAN *et al.*, Mineral composition of marine macroalgae from Mandapam coastal regions; Southeast Coast of India, *American-Eurasian Journal of Botany*, 1 (2) (2008) 58 - 67.
- [26] - K. TRUUS *et al.*, Algal biomass from *Fucus vesiculosus* (Phaeophyta) : Investigation of the mineral and alginic components. *Estonian Acad. Sci. Chem. Proc.* 50, 2 (2001) 95 - 103.
- [27] - S. R. SIVAKUMAR, K. ARUNKUMAR, Sodium, Potassium and Sulphate Composition in Some Seaweeds Occurring along the Coast of Gulf of Mannar, India. *Asian Journal of Plant Sciences*, 8 (7) (2009) 500 - 504.
- [28] - A. P. VINOGRADOV, The elementary chemical composition of marine organisms. *memoirs sears fdn. Mar. Res. Memoir*, London, (1953) 243 - 429.
- [29] - R. V. SITAKARA, U. K. TIPNIS, Chemical composition of some marine algae from Gujarat coast. *Proceedings of the symposium on sea, salt and lands*, (ss1'67), Bhavnagar, India, (1967) 227 - 228.
- [30] - Ébauche d'évaluation préalable Sélénium et ses composés. *Environnement Canada. Santé Canada*, 2015
- [31] - A. ROUIHI, J. SIF, A. FERSSIWI, A. CHEMAA, 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*, N°29 (2007) 81 - 87.

- [32] - S. TUNCER, O. YARAMAZ, Etude des métaux lourds chez les mollusques dans les différentes zones de la baie d'Izmir (Turquie). 5^{èmes} journées d'étude sur les pollutions. Cannes, *C.I.E.S.M.*, (1982).
- [33] - L. TAHIRI, L. BENNASSER, A. EL ABIDI, L. IDRISSE, M. FEKHAOU, A. MOURADI, Contamination métallique de *Mytilus galloprovincialis* et des sédiments au niveau de l'estuaire de Bouregreg (Maroc). *Water Qual. Res. J. Canada*, volume 40.1 (2005) 111 - 119.
- [34] - A. ECHAB, Contamination of Mohammadia coastal city by heavy metals (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb). In international symposium on environment pollution and impact assessment. Mohammadia. Maroc, (1996) 109 - 112.
- [35] - A. KAIMOUSSI, Etat de la pollution métallique au niveau du littoral de la région d'El Jadida : Etude comparative entre l'année 94/95 et l'année 98/99, Thèse d'Etat, Université Chouaib-Doukkali, Faculté des Sciences, El Jadida, Maroc, (2002) 175 p.
- [36] - M. ROMEO, M. GNASSIA-BARELLI, Z. SIDOUMOU, PH. NGUYEN, Variations spatio-temporelles des concentrations en métaux traces chez le mollusque *Donax rugosus* de la côte Mauritanienne. *Bull. Ecol*, 24 (2, 3, 4) (1993) 83 - 86.
- [37] - Z. SIDOUMOU, M. ROMÉO, M. GNASSIA-BARELLI, PH. NGUYEN, R. CARUBA, Détermination de la qualité des eaux du littoral Mauritanien par la mesure des métaux traces chez les mollusques *Donax rugosus* et *Venus verrucosa*. *Hydroécol. Appl*, 2 (4) (1992) 33 - 41.
- [38] - DJH. PHILLIPS, Macrophytes as biomonitors of trace metals, In kramer kjm (ed.), biomonitoring of coastal waters and estuaries. *CRC Press, Boca Raton, Florida*, (1994) p 85 - 103.
- [39] - B. HÄGERHÄL, Marine botanical, hydrographical trace element studies in the Oresund area. *Bot. Mar*, 16 (1973) 53 - 64.
- [40] - L. D. LACERDA, V. I. Teixeira and V. R. D. GUIMARÃES, Seasonal Variation of Heavy Metals in Seaweeds from Conceição de Jacareí, Brasil. *Bot. Mar*, 49 (3) (1985) 847 - 849.
- [41] - IE. EIDE, S. MYKLESTAD, S. MELSOM, Long-term uptake and release of heavy metals by *Ascophyllum nodosum* (L.) Le jol. (Phaeophyceae) in situ. *Environ. pollut. ser. a ecol. Biol*, 23 (1980) 19 - 28.
- [42] - J. PEMPKOWIAK, A. SIKORA, E. BIERNACKA, Specification of heavy metals in marine sediments, their bioaccumulation by mussels. *Chemosphere*, 39 (1999) 313 - 321.
- [43] - R. BARREIRO, C. REAL, A. CARBALLEIRA, Heavy metal accumulation by *Fucus ceranoidies* in a small estuary in north-west Spain. *Mar. Environ. Res*, 36 (1993) 39 - 61.
- [44] - GW. BRYAN, H. HYSAL, Heavy metals in the burrowing bivalve *Scrobicularia plana* from the Tamar estuary in relation to environmental levels. *Mar. Biol. Assoc. U.K*, 58 (1978) 89 - 108.
- [45] - GW. BRYAN, BROWN SEAWEED, *Fucus vesiculosus* and the gastropod, *Littorina littoralis*, as indicators of trace metal availability in estuaries. *Sci. Tot. Environ*, 2 (1983) 91 - 104.
- [46] - JC. DUMON, Y. LAPAQUELLERIE, C. LATOUCHE, Eléments traces des algues et des phanérogames marines (Zostères) du contexte laguno-marin d'Arcachon. Recherche des influences de l'environnement pédologique sur le chimisme du peuplement végétal. *Vie milieu*, 44 (3/4) (1994) 167 - 183.
- [47] - DW. KLUMPP, PJ. PETERSON, Arsenic and other trace elements in the waters and organisms of an estuary in SW England. *Environ. Pollut*, 19 (1979) 11 - 20.
- [48] - WJ. LANGSTON, Metals in sediments and benthic organisms in the Mersey Estuary. *Estuar. Coastal shelf sci*, 23 (1986) 239 - 261.
- [49] - IM. MUNDA, V. HUDNIK, Trace metal content in some seaweeds from the Northern Adriatic. *Bot. Mar*, 34 (1991) 241 - 249.
- [50] - F. RIGET, P. JOHANSEN, G. ASMUD, Baseline levels and natural variability of elements in three seaweed species from West Greenland. *Mar. Pollut. Bull*, 34 (3) (1997) 171 - 176.