



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
جامعة باجي مختار - عنابة
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR – ANNABA



FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MER
LABORATOIRE AQUACULTURE & PATHOLOGIES

THÈSE

En vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en Sciences de la Mer

Option : Biologie et physiologie des organismes marins

Intitulé

**Identification et quantification d'une matrice de
métaux traces dans le milieu marin :
Cas de la baie d'Annaba**

Présentée Par

M^{me} OUALI Naouel

Devant le Jury :

DRAREDJA BRAHIM	Professeur (Univ. Annaba)	Président
BELABED BOURHANE EDDINE	MCA (Univ. Annaba)	Directeur de Thèse
BELDI HAYETTE	Professeur (Univ. Annaba)	Examinatrice
HOUHAMDI MOUSSA	Professeur (Univ. Guelma)	Examineur
DJEKOUN MOHAMED	MCA (Univ. Guelma)	Examineur
BOUMENDJEL MAHIEDDINE	MCA (Univ. El-Tarf)	Examineur

Année 2017-2018

Il faut toujours connaître les limites du possible. Non pas pour s'arrêter, mais pour tenter l'impossible dans les meilleures conditions.

R. Gary

Remerciements

*Avant tout, Je remercie infiniment, Monsieur **Belabed Bourhan Eddine** pour m'avoir initié à la recherche scientifique, m'encadrée et m'aidée au cours de cette thèse, pour m'avoir fait confiance et pour la liberté qu'il m'a toujours accordée.*

Je remercie l'ensemble des membres du jury : Professeur Ibrahim Derardja, de l'Université Badji Mokhtar Annaba (Algérie), d'avoir accepté de présider ce jury. Professeur Hayette Beldi de l'Université Badji Mokhtar Annaba, Professeur Moussa Houhamdi et Docteur Mohamed Djekoune de l'Université 8 Mai 1945 de Guelma (Algérie), et Docteur Mahiédine Boumendjel de l'Université d'El-Tarf, d'avoir accepté de juger ce travail.

Un grand Merci au Docteur Chenchouni Haroun, enseignant à l'université de Tébessa pour son aide précieuse dans l'utilisation de l'analyse statistique. Elle m'a été très utile.

J'adresse également mes remerciements au Docteur Yahiaoui idris, enseignant à l'université de Bejaïa pour ses conseils et son soutien qui sont toujours arrivés au bon moment et qui m'ont été très profitables.

Merci à Chiri Karim, maitre-nageur au club FASSAS d'Annaba pour m'avoir accompagné en plongée pour faire mes prélèvements de sédiments.

Monsieur Bouzinad Rachid. m'a beaucoup aidé pour la réalisation de ce travail, qu'il accepte mes meilleurs remerciements. Merci également à tout le personnel de l'unité CPIK du complexe pétrochimique de Skikda, pour leur aide très précieuse, en particulier Monsieur Cheliguem Rachid de la raffinerie.

Aussi, je tiens à dire un grand MERCI à toutes les personnes qui ont été à mes côtés et qui m'ont permis d'arriver au bout de ce travail. Ma reconnaissance va particulièrement à Djaber Nabila, Zeghdoudi lilia, Rachedi mounira et Bensafia nabila.

Merci à toute ma famille pour leur aide et leur soutien inconditionnel et indéfectible..... Et merci maman d'avoir toujours pensé que j'y arriverais...

Résumé

L'objectif de ce travail est le diagnostic de l'état de santé de la baie d'Annaba situé à l'extrême Nord-Est Algérien, région réputée comme étant le pôle industriel le plus grand et le plus diversifié d'Afrique ; par une approche multi-compartiments (sédiment et biote). Pour atteindre cet objectif, le modèle biologique, un poisson *Mugil cephalus*. Cette espèce est largement répandue dans la baie d'Annaba et la mer Méditerranée.

Le suivi a été basé sur l'échantillonnage et la recherche d'une contamination métallique par cinq métaux le zinc, le cuivre, le plomb, le cadmium et le mercure respectivement dans les sédiments, et dans le muscle de poisson *Mugil Cephalus* au niveau de cinq stations de la baie d'Annaba durant l'année 2016. Les teneurs en cuivre, zinc, plomb, cadmium et mercure ont été déterminées par spectrophotométrie d'absorption atomique.

Cependant, les résultats obtenus permettent de constater une similitude, et une corrélation positive entre les éléments bioaccumulés par le poisson et ceux qui sont détectés dans les sédiments.

Les résultats relatifs aux sédiments font état d'une contamination métallique généralisée ; importante au niveau de la station 3 Port de la station 2 Joinville et à l'embouchure station 1 Sidi Salem. Les indices de contamination sont supérieurs à 3, classant les sédiments de ces trois stations de sédiments pollués notamment pour le plomb, le cuivre, le zinc, le cadmium pour l'ensemble de ces trois stations et le mercure uniquement pour la station 3 Port. Quant aux concentrations métalliques analysées dans les muscles du *M.cephalus*, le plomb au niveau des station 2 et 3, le zinc et le cadmium au niveau de la station 1, 2 et 3 montrent des valeurs supérieures aux normes admises par FAO /WHO.

Dans l'ensemble, notre étude nous a permis de mettre en évidence la présence effective des métaux lourds dans les sédiments et les organismes aquatiques de la baie d'Annaba. La baie est sérieusement perturbée par les divers rejets domestiques, portuaires, industriels et agricoles. Ces résultats ont aussi permis de valider l'utilisation d'un organisme vivant marin, un poisson (*Mugil cephalus*) pour un biomonitorage.

Mots clés : Bioaccumulation, Métaux lourds, *M.cephalus*, Sédiment, Baie d'Annaba

summary

The objective of this work is the diagnosis of the state of health of the Annaba Bay located in the far north-east of Algeria, a region known as the largest and most diversified industrial pole in Africa; by a multi-compartment approach (sediment and biota). To achieve this goal, the biological model, a *Mugil cephalus* fish. This species is widely distributed in Annaba Bay and the Mediterranean Sea.

Monitoring was based on sampling and search for metal contamination by five metals, zinc, copper, lead, cadmium and mercury respectively in sediments, and in the muscle of *Mugil Cephalus* fish at five stations in Annaba Bay during 2016. Copper, zinc, lead, cadmium and mercury levels were determined by atomic absorption spectrophotometry.

However, the results obtained show a similarity, and a positive correlation between the bio-accumulated elements by the fish and those which are detected in the sediments.

Sediment results indicate widespread metal contamination; important at station 3 Port of Station 2 beach Seybouse and at the mouth of station 1 Sidi Salem. The contamination indices are higher than 3, classifying the sediments of these three polluted sediment stations in particular for lead, copper, zinc, cadmium for all of these three stations and mercury only for station 3 Port. As for the metal concentrations analyzed in the *M.cephalus* muscles, the lead at stations 2 and 3, the zinc and cadmium at stations 1,2 and 3 show values above the standards allowed by FAO / WHO.

Overall, our study allowed us to highlight the effective presence of heavy metals in the sediments and aquatic organisms of Annaba Bay. The bay is seriously disturbed by the various domestic, port, industrial and agricultural discharges. These results have also validated the use of a marine living organism, a fish (*Mugil cephalus*) for biomonitoring.

Key words: Bioaccumulation, Heavy metals, *M.cephalus*, Sediment, Annaba Bay.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تشخيص الحالة الصحية لخليج عنابة الموجود في أقصى شمال شرق الجزائر، وهي منطقة تعرف باسم القطب الصناعي الأكبر والأكثر تنوعا في إفريقيا. من خلال نهج متعدد المقصورات (الرواسب والكائنات الحية). لتحقيق هذا الهدف، فإن النموذج البيولوجي، سمك البوري (*M.cephalus*). يتم توزيع هذا النوع على نطاق واسع في خليج عنابة والبحر الأبيض المتوسط.

واستند الرصد إلى أخذ العينات والبحث عن تلوث المعادن بخمسة معادن، الزنك، النحاس، الرصاص، الكاديوم، والزنابق على التوالي في الرواسب، وفي عضلة سمك البوري في خمس محطات من خليج عنابة خلال عام 2016. تم تحديد مستويات النحاس الزنك، الرصاص، الكاديوم والزنابق بواسطة طيف الامتصاص الذري.

ومع ذلك، فإن النتائج التي تم الحصول عليها تظهر تشابهاً، وعلاقة موجبة بين العناصر المتراكمة بيولوجياً بواسطة الأسماك وتلك التي تم اكتشافها في الرواسب.

تشير نتائج الرواسب إلى تلوث المعادن على نطاق واسع. في المحطة 3 الميناء، المحطة 2 شاطئ سييوس وعند مصب المحطة 1 سيدي سالم. ومؤشرات التلوث أعلى من 3، حيث تصنف الرسوبيات على وجه الخصوص للرصاص والنحاس والزنك والكاديوم لجميع هذه المحطات الثلاث والزنابق فقط لمحطة 3 الميناء على أنها ملوثة. أما بالنسبة للتركيزات المعدنية التي تم تحليلها في عضلات البوري (*M.cephalus*)، فإن الرصاص في المحطتين 2 و 3 والزنك و الكاديوم في المحطة 3 و 1 و 2 يظهران القيم أعلى من المعايير التي تسمح بها منظمة الأغذية والزراعة / منظمة الصحة العالمية.

بشكل عام، سمحت لنا دراستنا بتسليط الضوء على الوجود الفعال للمعادن الثقيلة في الرواسب والكائنات المائية في خليج عنابة. الخليج متأثر بشكل خطير من التصريفات المحلية والموانئ والصناعية والزراعية المختلفة. كما أثبتت هذه النتائج صحة استخدام الكائنات الحية البحرية، والأسماك (*Mugil cephalus*) لأغراض الرصد البيولوجي.

الكلمات المفتاحية: التراكم البيولوجي، المعادن الثقيلة، البوري، الرواسب السطحية، خليج عنابة.

A l'âme de mon très cher Père,

A ma très chère mère,

A mes anges adorables Ounis, Racim et Samy

A mes chères sœurs Dalila, Lynda et Nahina

A mes petits (es) poussins Sérine, Idris, Ania et Ziad

A mes chers beaux frères Faouzi, Salim et Racine

Pour tous ceux que j'aime

Sihem

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I. CONTEXTE GÉNÉRAL

Figure I.1. Sources de pollution dans l'environnement (modifié Champeau, 2005)....	19
Figure I.2. Spéciation des éléments traces métalliques dans les particules sédimentaires et les eaux interstitielles (k et k' représentent les constantes d'équilibre entre les formes libre et complexée d'un élément) (Charriau, 2009)	20
Figure I.3. Description schématique du cycle des éléments traces dans l'environnement. (Modifié N'guessan, 2008)	21
Figure I.4. Principaux paramètres et processus intervenant dans le cycle biogéochimique des métaux (Benoit, 2005).....	22

CHAPITRE I.1. LES CONTAMINANTS MÉTALLIQUES DANS LES ORGANISMES MARINS

Figure I.1.1. Cinétique des ETM dans un organisme aquatique (Modèle monocompartimental, in Casas 2005).....	27
Figure I.1.2. Schématisation du partage des polluants entre les différents compartiments du milieu aquatique (in Casas,2005).....	29
Figure I.1.3. Schéma représentatif des deux types de transport de métaux en solution (in Casas 2005).....	31
Figure I.1.4. Schéma récapitulatif du modèle de l'ion libre (D'après Campbell, 1995) (K_1 , K_2 et K_3) vitesse de réaction.....	32
Figure I.1.5. Mécanismes d'excrétion des métaux chez les bivalves (George, 1980)...	33
Figure I.1.6. Schéma des différentes étapes de la nutrition des bivalves (in Casas 2005).....	36
Figure. I.1.7 : Présentation schématique des trois groupes de facteurs interagissant dans le processus de bioaccumulation des métaux traces chez la moule (In Casas, 2005).....	37
Figure. I.1.8 : Paramètre biotiques et abiotiques conditionnant la bioconcentration chez la moule (adapté de Cossa, 1987 par Laurier, 2001).....	38

CHAPITRE I.2 : GÉNÉRALITÉS SUR LA BIOLOGIE ET L'ÉCOLOGIE DE L'ESPÈCE ÉTUDIÉE

Figure I.2.1. Présentation du mullet à grosse tête « <i>Mugil cephalus</i> ». (Linnaeus, 1758)...	39
Figure I.2.2. Anatomie externe de <i>Mugil cephalus</i> (source : FAO, 1985).....	41
Figure I.2.3. Distribution géographique du mullet (<i>M.cephalus</i>).....	43

CHAPITRE II : PRÉSENTATION DE LA ZONE D'ÉTUDE

Figure II.1. Bassin de la Seybouse Actualisation (Données arrêtées au 31.12. 1999)..	47
Figure II.2 : Contexte géologique de la basse plaine de Seybouse (vila, 1980).....	49
Figure. II.3 : Esquisse structurale du golfe d'Annaba (Rapport interne SONATRACH, 1969 in Debieche 2002)	52
Figure II.4. Coupes hydrogéologiques au travers de la plaine d'Annaba (in Debieche 2002)	53
Figure II.5. Précipitations annuelles médianes « normales » (1965-1995) (D'après ANRH-GTZ, 2003).....	57
Figure II.6. Situation géographique des nappes (in Debieche 2002).....	61
Figure. II.7 : Bilan hydrodynamique entre oued – nappe superficielle – nappe des graviers (in Debieche 2002).....	62

CHAPITRE. III : MATÉRIELS ET MÉTHODES

Figure III.1. Carte de la Baie d'Annaba montrant les emplacements des cinq sites d'échantillonnage et des principaux courants et processus marins contrôlant la dynamique marine à l'intérieur de la baie.....	65
---	----

CHAPITRE IV : RÉSULTATS

Figure IV.1. Evolution Spatio-temporelle de la température des eaux de surface de la baie de Annaba (2016).....	77
Figure IV.2. Evolution de la température moyenne des eaux de surface de la baie d'Annaba (2016).....	77
Figure IV.3. Evolution Spatio-temporelle de la salinité des eaux de surface de la baie d'Annaba (2016).....	78
Figure IV.4. Evolution de la salinité moyenne des eaux de surface de la baie d'Annaba (2016).....	78

Figure IV.5. Evolution Spatio-temporelle du pH des eaux de surface de la baie d'Annaba (2016).	79
Figure IV.6. Evolution du pH moyen des eaux de surface de la baie d'Annaba (2016).	79
Figure IV.7. Evolution Spatio-temporelle de l'oxygène dissout des eaux de surface de la baie d'Annaba (2016).	80
Figure.IV.8 : Evolution de l'oxygène dissout moyen des eaux de surface de la baie d'Annaba (2016).	80
Figure IV.9. Variations saisonnières et spatiales des paramètres physicochimiques de l'eau superficiel de la baie d'Annaba (2016).	82
Figure IV.10. Evolution des teneurs moyennes (en mg.kg^{-1} de poids sec) en Zinc dans le sédiment superficiel de la baie d'Annaba (2016).	84
Figure IV.11. Répartition des teneurs moyennes en zinc relevées dans le sédiment superficiel de la baie d'Annaba (2016).	85
Figure IV.12. Evolution des teneurs moyennes (en mg.kg^{-1} de poids sec) en Cuivre dans le sédiment superficiel de la baie d'Annaba (2016).	86
Figure.IV.13. Répartition des teneurs moyennes en Cuivre relevées dans le sédiment superficiel de la baie d'Annaba (2016).	86
Figure IV.14. Evolution des teneurs moyennes (en mg.kg^{-1} de poids sec) en Plomb dans le sédiment superficiel de la baie d'Annaba (2016).	87
Figure IV.15. Répartition des teneurs moyennes en Plomb relevées dans le sédiment superficiel de la baie d'Annaba (2016).	88
Figure IV.16. Evolution des teneurs moyennes (en mg.kg^{-1} de poids sec) en Cadmium dans le sédiment superficiel de la baie d'Annaba (2016).	89
Figure. IV.17 : Répartition des teneurs moyennes en Cadmium relevées dans le sédiment superficiel de la baie d'Annaba (2016).	89
Figure IV.18. Evolution des teneurs moyennes (en mg.kg^{-1} de poids sec) en Mercure dans le sédiment superficiel de la baie d'Annaba (2016).	90

Figure.IV.19 : Répartition des teneurs moyennes en Mercure relevées dans le sédiment superficiel de la baie d'Annaba (2016).....	91
Figure. IV.20 : Variations de l'Indice de Contamination (IC) relevés dans le sédiment superficiel de la baie d'Annaba (2016).....	92
Figure VI.21. Variations de l'indice de charge de pollution (PLI) des sédiments prélevés dans les différentes stations de la baie d'Annaba (2016).....	93
Figure.IV.22 : Evolution des teneurs moyennes des métaux lourds dans le sédiment superficiel (mg/kg^{-1} p.s) des cinq stations de prélèvement de la baie d'Annaba ; 1 : à -3m de profondeur (2016), 2 : à -10m de profondeur (2014) et 3 : à -20m de profondeur (2014).....	94
Figure. IV.23 : Distribution des teneurs moyennes (en $\text{mg}.\text{kg}^{-1}$ de poids sec) en zinc relevées dans le muscle de <i>M.cephalus</i> (2016).....	97
Figure. IV.24 : Répartition des teneurs moyennes en zinc relevées dans le muscle du <i>M.cephalus</i> dans la baie d'Annaba (2016).....	98
Figure. IV.25 : Distribution des teneurs moyennes (en $\text{mg}.\text{kg}^{-1}$ de poids sec) en cuivre relevées dans le muscle de <i>M.cephalus</i> (2016).....	99
Figure IV.26. Répartition des teneurs moyennes en cuivre relevées dans le muscle du <i>M.cephalus</i> dans la baie d'Annaba (2016).....	99
Figure. IV.27. Distribution des teneurs moyennes (en $\text{mg}.\text{kg}^{-1}$ de poids sec) en plomb relevées dans le muscle de <i>M.cephalus</i> (2016).....	100
Figure IV.28 Répartition des teneurs moyennes en plomb relevées dans le muscle du <i>M.cephalus</i> dans la baie d'Annaba (2016).....	101
Figure IV.29. Distribution des teneurs moyennes (en $\text{mg}.\text{kg}^{-1}$ de poids sec) en cadmium relevées dans le muscle de <i>M.cephalus</i> (2016).....	102
Figure. IV.30 : Répartition des teneurs moyennes en zinc relevées dans le muscle du <i>M.cephalus</i> dans la baie d'Annaba (2016).....	102
Figure IV.31. Distribution des teneurs moyennes (en $\text{mg}.\text{kg}^{-1}$ de poids sec) en mercure relevées dans le muscle de <i>M.cephalus</i> (2016).....	103
Figure IV.32. Répartition des teneurs moyennes en mercure relevées dans le muscle du <i>M.cephalus</i> dans la baie d'Annaba (2016).....	104

Figure IV.33. Matrice de corrélation entre les paramètres physicochimiques de l'eau (parcelle supérieure), les concentrations de ETM dans les sédiments de surface (parcelle centrale) et les concentrations de ETM dans les muscles des poissons (parcelle inférieure) des côtes du Golfe d'Annaba.	105
Figure IV.34. Relations entre les paramètres physicochimiques de l'eau et les concentrations de métaux traces (Zn, Cu, Pb, Cd, Hg) dans le sédiment superficiel du Golf d'Annaba.	107
Figure IV.35. Diagramme d'analyse de redondance (RDA) montrant les relations entre les paramètres physico-chimiques de l'eau et les concentrations de métaux traces (Zn, Cu, Pb, Cd, Hg) dans les sédiments de surface des sites d'étude du Golf d'Annaba.	108
Figure. IV.36 : Relation entre les concentrations des ETM dans les sédiments et les concentrations des ETM dans les muscles du mullet (<i>Mugil cephalus</i>) pêchés dans les côtes du golf d'Annaba.	110

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I.2 : GÉNÉRALITÉS SUR LA BIOLOGIE ET L'ÉCOLOGIE DE L'ESPÈCE ÉTUDIÉE

Tableau 1.2.1. Taxonomie de l'espèce <i>Mugil cephalus</i>	40
Tableau 1.2.2. La longueur moyenne (cm) en fonction du sexe chez <i>Mugil cephalus</i> (Brulhet, 1974).	46

CHAPITRE II : PRÉSENTATION DE LA ZONE D'ÉTUDE

Tableau II.1. Description géologique et hydrogéologique de la plaine d'Annaba (in Debieche 2002).....54

Tableau II.2. Températures moyennes mensuelles de 1977 à 2007 (station « les Salines »).....57

Tableau II.3. Evolution du débit en fonction des précipitations (d'octobre 1984 à mai 1985) in Debieche, 2002.....60

CHAPITRE. III : MATÉRIELS ET MÉTHODES

Tableau. III.1: Diverses sources de pollution du Golfe d'Annaba (Belabed, 2006).....66

Tableau. III.2: Valeurs certifiées et observées des concentrations élémentaires dans les matériaux de référence IAEA-407 et IAEA-433 (les valeurs sont exprimées en moyenne \pm écart-type).....71

Tableau. III.3: Normes de sécurité internationales des métaux lourds dans les sédiments et la chair des poissons (ABRMC 1991 ; GESAMP, 1982 et Salomons et Förstner, 1984 in Calamari et Naeve ; FAO/WHO 1984 ; CE 2002).....72

CHAPITRE IV : RÉSULTATS

Tableau IV.1. Variations saisonnières et spatiales de la qualité physique de l'eau des cinq stations de prélèvement de la baie d'Annaba (2016)..... 76

Tableau IV.2. GLM teste des variations spatiales et saisonnières des paramètres physico-chimiques de l'eau dans la Baie d'Annaba.....82

Tableau IV.3. Distribution des teneurs en métaux lourds (en mg/kg^{-1} de poids secs) et Indice de Contamination IC relevés dans le sédiment superficiel de la baie d'Annaba (2016).....83

Tableau IV.4. Concentrations en métaux ($\text{mg} / \text{kg}^{-1}$ de poids sec) dans le sédiment superficiel des sites d'étude du golfe d'Annaba en fonction de la profondeur.....95

Tableau IV.5. Teneur moyenne (\pm ET) des concentrations métalliques ($\text{mg}.\text{kg}^{-1}$ poids sec) analysées dans les muscles du *M.cephalus* capturés dans cinq stations de la baie

Identification et quantification d'une matrice de métaux traces dans le milieu marin : Cas de la baie d'Annaba.

d'Annaba (2016).
.....96

Tableau IV.6. Effets des paramètres physicochimiques de l'eau sur la variation des concentrations des ETMs dans les sédiments de surface de la baie d'Annaba.....106

Tableau. IV.7 : Les coefficients de corrélation (r) et les valeurs de probabilité (P) des variables physicochimiques de l'eau et des concentrations de métaux dans les sédiments avec les quatre premiers axes de l'ordination RDA et deux axes de la composante principale (PC).109

Tableau IV.8. Résumé et paramétrisation de la modélisation linéaire et non-linéaire de la variation des concentrations des ETMs dans les muscles du mullet (*Mugil cephalus*) suivant les concentrations des ETMs dans les sédiments côtiers du Golf d'Annaba.....112

Tableau. IV.9 Corrélation de Pearson entre les différents métaux traces dans le poisson et le sédiment côtier d'Annaba.....113

CHAPITRE V : DISCUSSION

Tableau V.1. Comparaison des résultats obtenus (physico-chimique) avec ceux de différents auteurs d'Annaba. PP: période printanière, PE : période estivale, PA : période Automnale.....117

Tableau V.2. Représentation comparative des résultats obtenus (physico-chimique) avec ceux d'autre baie d'Algérie.....118

Tableau V.3. Concentration en métaux lourds enregistrée dans les sédiments de différents écosystèmes côtiers dans le monde (mg/kg^{-1} p.s) sont donnés en moyennes et/ou en gammes (min–max).....123

Tableau. V.4. Comparaison des teneurs en métaux lourds obtenus dans les sédiments des ports d'Annaba avec d'autres ports Algériens et dans le monde [C] en mg / kg^{-1} de poids sec de sédiment.....125

Tableau V.5. Une vue globale des concentrations de métaux lourds dans le tissu musculaire du *Mugil cephalus*, provenant de différents endroits du monde. Les Valeurs documentées (en mg/kg^{-1}) sont données en moyennes et/ou en gammes (Min-Max).
.....129

Liste des publications et communications

Communications :

Internationale

1- BELABED bourhane eddine , Meddour abderrafik , OUALI naouel , ALEYA lotfi : Pollution par les métaux lourds du golfe de Annaba : Risques et prévention . Monitoring of Mediterranean Coastal Areas problems and measurement techniques, 28-29 septembre Livourne Italy (2016).

2- B-E . BELABED , N. OUALI , T. TATA , L. ALEYA : Bio- surveillance de la pollution par les métaux lourds du littoral extrême nord- est algérien par l'analyse comparée des niveaux de contamination des sédiments et du biote (moule *Perna perna* et poisson *Mugil cephalus*) .3 colloque Francophone en Environnement et Santé Dunkerque , 23-24 -25 octobre (2017).

3- NAOUEL OUALI, BOURHANE EDDINE BELABED, FADILA ZEGHDOUDI, MOUNIRA RACHEDI, & BENSAFIA NABILA : Contamination métallique (Fe, Cu, Zn, Pb, Ni et Cd) de *Mugil cephalus* et des sédiments au niveau de la côte ouest de la baie d'Annaba (Algérie). Association Tunisienne de Biotechnologie et Valorisation des Bio-Ressource. AT-BVBR, Tbarka (Tunisie) 2018. Auteur.

4- : FADILA ZEGHDOUDI, NAOUEL OUALI, HADDIDI IMENE, MOUNIRA RACHEDI, BENSAFIA NABILA, DAHEL AMINA, KAOUACHI NOUHA & TANJIR LARBI : Niveau de contamination par les métaux lourds dans le sédiment superficiel et une phanérogamme marine *Posidonia oceanica* (Linnaeus) Delile 1813, du golfe de skikda (Mer Méditerranée, Est Algérien). Association Tunisienne de Biotechnologie et Valorisation des Bio-Ressource. AT-BVBR, Tbarka (Tunisie) 2018.

Communication orale :

Nationale

1- Naouel OUALI, Bourhane Eddine BELABED & Fadila ZEGDOUDI : Accumulation de six éléments métalliques dans le sédiment superficiel et dans le tissu vital de *Mugil cephalus* du golfe d'Annaba (Algérie). Troisième colloque national sur la biodiversité en Algérie, CNBA3, Oum El-Bouagui (Algérie) 2018.

Publications Internationales:

1- Naouel Ouali, Bourhane Eddine Belabed & Hroune Chenchouni: Modelling environment contamination with heavy metals in flathead grey mullet *Mugil cephalus* and upper sediments from north African coasts of the Mediterranean Sea. STOTEN: Science of the Total Environment, Volume 639, 2018, Pages 156–174.

2- Ouali Naouel , Belabed Bourhane Eddine , Zeghdoudi Fadila & Rachedi Mounira
: Assessment of metallic contamination (Fe, Cu, Pb, Zn, Ni and Cd) in sediment and Mullet fish tissues (*Mugil cephalus* Linnaeus, 1758) from the East Algerian coast (south-western Mediterranean). Journal of Water and Land Development, JWLD-00345-2018, n° 38 (VII-IX) 2018.

LISTE DES ABRÉVIATIONS

- ABRMC** : Agence du Bassin Rhône Méditerranée Corse
- AFNOR** : Association Française de Normalisation
- ANOVA** : Analysis Of Variance
- Ag** : Argent
- Al** : Aluminium
- A.N.R.H** : Association pour l'insertion et la Réinsertion professionnelle et humaine
- As** : Arsenic
- A.T.S.D.R** : Agency for Toxic Substances and Disease Registry
- Ba** : Baryum
- Be** : Beryllium
- Ca** : Calcium
- CE** : Communauté Européenne
- Cd** : Cadmium
- Co** : Cobalt
- Cu** : Cuivre
- Cr** : Chrome
- EDTA** : Éthylène Diamine Tétra-Acétique
- ETM** : Élément Trace Métallique
- FAO** : Food and Agriculture Organization
- GESAMP** : Group of Experts on Scientific Aspects of Marine Environmental Protection
- GLMM** : Modèles Linéaires Mixtes Généralisés
- GLM** : Modèles Linéaires Généralisés
- GTZ** : Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (Société pour la coopération technique).
- HCL** : Acide chloridrique
- HF** : Acide Folique
- Hg** : Mercure
- HNO₃** : Acide nitrique
- IAEA** : Agence internationale de l'énergie atomique

IC : Indice de Contamination

K : Potassium

MES : Matière En Suspension

Mg : Magnésium

mg/kg : milligramme par kilogramme

Mn : Manganèse

Mo : Molybdène

Na : Sodium

NA: Numéro Atomique

NAS: National Academy of Science

Ni : Nickel

NRC : National Research Council

ONU : Organisation des Nations Unies

Pb : Plomb

p.h : poid humide

PLI : Pollution Load Index (Indice de Charge de Pollution)

p.s : poid sec

RDA : Analyse De Redondance

SAA : Spectrophotométrie d’Absorption Atomique

Sb : Antimoine

Se : Sélénium

Si : Silicium

Sn : Étain

UNEP : United Nations Environment Program

V: Vanadium

WHO: Word Health Organization

Zn : Zinc

µm : Micromètre

µg/l : Microgramme par litre

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : CONTEXTE GÉNÉRAL	5
1. Synthèse bibliographique	5
1.1. Définition des métaux lourds.....	5
2. Les Contaminants métalliques dans l'écosystème aquatique.....	6
2.1. Généralités sur les métaux	6
2.2. Argumentaire sur les métaux lourds pris en compte.....	6
2.2.1. Zinc.....	6
2.2.2. Cuivre.....	7
2.2.3. Plomb.....	9
2.2.4. Cadmium.....	10
2.2.5. Mercure.....	12
2.2.6. Fer.....	14
2.2.7 Nickel.....	16
3. Répartition des métaux dans l'eau et les sédiments	18
3.1. Les éléments Traces Métalliques.....	18
3.1.1. Sources.....	18
3.1.2. Distribution et devenir des métaux dans les écosystème.....	20
3.2. Sédiments et Contaminants	22
3.2.1. Origine.....	23
3.2.2. Granulométrie.....	23
3.2.3. Composition.....	23
CHAPITRE I.1 : LES CONTAMINANTS MÉTALLIQUES DANS LES ORGANISMES MARINS	24
1. Mécanismes de fixation des métaux.....	24
1.1. Bioindicateurs.....	24
1.2. Bioaccumulation.....	26
1.3. Bioconcentration	26
1.4. Bioamplification	26
2. Modèles cinétiques pour évaluer la bioaccumulation des métaux lourds par la faune aquatique.....	26
3. Notion de biodisponibilité des métaux lourds pour la faune aquatique.....	28
4. Capture des métaux en solution.....	30
5. Mécanisme d'excrétion des métaux.....	32
6. Mécanisme de séquestration des métaux : organotropisme et amplification.....	33
7. Facteurs affectant la bioaccumulation des métaux : transferts et biotransformation....	34
8. Caractéristiques physico-chimiques du milieu environnant.....	35
9. Cycle de vie de l'organisme et variables environnementales.....	35
10. Interactions multifactorielles	37
CHAPITRE I.2 : GÉNÉRALITÉS SUR LA BIOLOGIE ET L'ÉCOLOGIE DE L'ESPÈCE ÉTUDIÉE	39
1. Généralités sur le Mulet méditerranéen (<i>Mugil cephalus</i> Linné 1758).....	39

2. Caractéristiques taxonomiques et morphologiques	40
2.1. Caractéristiques taxonomiques : <i>Mugil cephalus</i>	40
2.2. Caractéristiques morphologiques.....	40
3. Ecologie de l'espèce étudiée	42
3.1. Distribution géographique et habitat.....	42
3.1.1. Distribution géographique.....	42
3.1.2. Habitat.....	43
3.2. Alimentation	44
3.3. Reproduction de l'espèce.....	44
3.3.1. Migration.....	44
3.3.2. Reproduction.....	45
3.3.3. Croissance.....	46
CHAPITRE II : PRÉSENTATION DE LA ZONE D'ÉTUDE.....	47
1. Situation géographique.....	47
2. Le réseau hydrographique.....	48
3. Contexte socio-économique.....	48
4. Détermination des aquifères et de leur géométrie.....	48
4.1. Outil géologique.....	48
4.2. Outil géophysique.....	51
4.3. Outil des sondages.....	52
4.4. Outil hydrogéologique.....	54
5. Conclusion : Apports des méthodes à la connaissance des réservoirs.....	55
6. Caractéristiques climatologiques et hydrologiques du sous bassin versant étudier.....	55
6.1 Climatologie de la zone d'étude.....	56
7. Conclusion.....	63
CHAPITRE. III : MATÉRIELS ET MÉTHODES.....	64
1. Présentation de la Baie d'Annaba.....	64
2. Apports d'eaux douces.....	65
2.1. Sources de pollution dans le Golfe d'Annaba.....	66
3. Choix des stations de prélèvement.....	67
4. Prélèvements	68
4.1. Mesure des paramètres physico-chimiques	68
4.2. Des sédiments	68
4.3. Des poissons.....	69
5. Phase analytique.....	69
5.1. Traitement et analyse chimique des sédiments	69
5.2. Traitement et analyse chimique des poissons.....	69
6. Valeurs guides requises pour déterminer les niveaux de contamination.....	72
6.1. Evaluation de l'Indice de Contamination (IC).....	72
6.2. Evaluation de l'Indice de Charge de Pollution (PLI).....	72
7. Les Tests Statistiques.....	73
CHAPITRE IV. RÉSULTATS	76
1. Evolutions mensuelles des paramètres Physico-chimiques de l'eau	77
2. Distribution des métaux lourds dans le sédiment superficiel de la baie d'Annaba	83

2.1. Teneur en Zinc	84
2.2. Teneur en Cuivre.....	85
2.3. Teneur en Plomb.....	87
2.4. Teneur en Cadmium.....	88
2.5. Teneur en Mercure.....	90
2.A. Détermination du niveau de contamination IC du sédiment superficiel par les métaux lourds	91
2.B. PLI (Pollution Load Index , Indice de Charge de Pollution) des sédiments des différentes stations étudiées dans la baie d'Annaba	92
2.C. Distribution des teneurs (en mg.kg ⁻¹ de poids sec) en métaux lourds relevées dans le sédiment superficiel de la baie d'Annaba en fonction de la profondeur.....	93
3. Évolution des teneurs en métaux lourds dans le muscle de <i>M. céphalus</i>	95
3.1. Teneur en Zinc	97
3.2. Teneur en Cuivre	98
3.3. Teneur en Plomb	100
3.4. Teneur en Cadmium.....	101
3.5. Teneur en Mercure	103
4. Etude statistique des différents compartiments.....	105
CHAPITRE V. DISCUSSION.....	114
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	132
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	135
RÉSUMÉS	
ANNEXES	

Introduction

Depuis plus de cinquante ans, la pollution est des plus graves problèmes auquel est confrontée notre planète. On entend par pollution, la présence dans l'environnement de produits chimiques dangereux, créés par l'homme, dont les effets nuisibles peuvent se faire durant de longues périodes sur toute la planète (Gochfeld, 2003).

L'écosystème aquatique est de plus en plus menacé par différentes sources de pollution qui risquent de diminuer ses potentialités économiques et d'avoir des répercussions néfastes sur la santé humaine. Plus que jamais, en cette fin de millénaire, la lutte contre la pollution des eaux est au centre des discussions et des débats à l'échelle mondiale.

Parmi les substances chimiques susceptibles de constituer un danger pour la vie aquatique en général, nous signalons les métaux lourds. Ces éléments sont très toxiques et de plus en plus utilisés dans les secteurs industriels. Certains métaux non toxiques le deviennent vu leur pouvoir bio-accumulateur et leur rémanence dans le milieu aquatique et notamment dans les sédiments compte tenu de leur non dégradation biologique. La contamination métallique des milieux aquatiques est devenue une préoccupation d'ampleur mondiale en raison de sa toxicité, de sa bioaccumulation et de ses effets sur la vie aquatique. Les résidus métalliques risquent de porter atteinte à la vie aquatique en s'accumulant dans les micro-organismes, la flore et la faune aquatiques, ainsi que, à travers les usages de l'eau (alimentation, baignade...), à la santé humaine (Cook et al., 1990; Deniseger et al., 1990). Les métaux lourds de source naturelle ou anthropique rejetés dans un milieu aquatique sont en grande partie piégés dans les sédiments (Sin et al., 2001). Par conséquent, les sédiments sont souvent utilisés pour évaluer le degré de pollution des milieux aquatiques (Buggy et al., 2008 ; Lisk, 1972 ; Calmano et al., 1994 ; Lascombe et Cardot, 1984 ; Burton et Scott, 1992). Les sédiments du fond marin sont connus par leur pouvoir d'accumulation de métaux lourds introduits dans les mers et les océans viales affluents directs industriels et urbains, les apports fluviaux et atmosphériques et lessivage des sols (Diop et al., 2014). Ils joueraient donc le rôle d'un véritable vecteur de ces métaux aux organismes aquatiques (Pempkowiak et al., 1999 ; Diop et al., 2015). Chez ces derniers, l'accumulation biologique des métaux lourds peut se faire à partir de trois sources : l'eau, la nourriture et le sédiment. Les mers et les océans reçoivent aujourd'hui des volumes importants en polluants comme les métaux lourds et les

pesticides à partir de multiples sources tels que les rejets industriels et les rejets d'eau usée (Maamri, 2001 ; Tessier, 2012 ; Diop., 2014 ; Belabed et al., 2017).

Les mers semi-fermées comme la Méditerranée sont d'autant plus sensibles à cet impact que le rapport longueur des côtes sur surface de la mer est grand et que le renouvellement des masses d'eaux est moins rapide (Bellan, 1994). Les zones côtières sont généralement fortement urbanisées et industrialisées, par conséquent, soumises à des rejets en métaux lourds d'origine anthropique parfois importants (Guillemet, 1988). La baie d'Annaba est l'un des plus importants pôles touristiques et économiques installé sur la cote Algérienne. Ses ressources halieutiques sont menacées par une pollution liée à une activité économique en plein .Il est le réceptacle de tous les résidus toxiques ou non produits par les différentes unités industrielles implantées le long de la côte (PNAE-DD, 2002). Le choix a été motivé par l'importance socioéconomique que représente cet écosystème pour la région de la ville d'Annaba et par la forte pression que subit celui-ci en matière de pollution.

L'approche environnementale est devenue un enjeu autant écologique qu'économique. C'est dans cette optique que se situe notre travail. Le présent travail vise à évaluer le degré de contamination métallique de la baie d'Annaba par le zinc, le cuivre, le plomb, le cadmium et le mercure respectivement dans les sédiments par l'utilisation de l'indice de contamination et par le biais de l'indicateur biologique *Mugil cephalus* ; étant donné son pouvoir élevé de concentration des métaux et sa large utilisation comme de bon indicateur de pollution métallique (Diop et al., 2016). Les poissons sont largement utilisés comme espèces sentinelles de la contamination métallique dans le milieu aquatique (Kucuksezgin et al., 2001 ; Lewis et al., 2002 ; Adams et al., 2002 a ; Adams et al., 2002 b ; Yilmaz, 2003 ; Beldi et al., 2006 ; Beldi, 2007 ; Bird et al., 2007 ; Uluturhan and Kucuksezgin, 2007 ; Belabed, et al., 2013 ; Diop et al, 2016). La présente étude vient compléter et apporter des éléments nouveaux aux travaux antérieurs réalisés par (Abdenour et al., 2000 ; Garssallah, 2002 ; Ouali et al., 2008 ; Belabed et al., 2008 ; Belabed et al., 2013 ; Boucetta et al., 2016).

Objectifs de la thèse :

L'objectif de ce travail est le diagnostic de l'état de santé de la baie d'Annaba (Nord-Est Algérien), région réputée comme étant le pôle industriel le plus grand et le plus diversifié d'Afrique ; par une approche multi-compartiments sédiments et biote (*Mugil cephalus*) ; et les teneurs en métaux traces, cuivre, zinc, plomb, cadmium et mercure dans les muscles de poissons

- 1) Evaluer la distribution et la biodisponibilité des métaux dans les sédiments et chez l'espèce *M.cephalus* dans le Golfe d'Annaba.
- 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 de l'espèce marine étudiée d'intérêt écologique et biologique.
- 4) Estimer s'il y a un risque pour la consommation humaine en se référant aux normes internationales (OMS/FAO).

Organisation du manuscrit :

Le manuscrit s'articule autour des chapitres suivants :

Une introduction suivie par un chapitre I ; subdivisé en trois sous chapitre I, I.1, I.2. Les deux sous chapitres I et I.1 portant sur une synthèse bibliographique relative aux éléments traces métalliques, à la contamination métalliques des écosystèmes aquatiques, leur comportement et biodisponibilité dans les différents compartiments ainsi que leurs risques toxicologiques pour la faune aquatique. Le troisième sous chapitre I.2, un aperçu sur la biologie et l'écologie de l'espèce *Mugil cephalus*.

Le deuxième chapitre a été consacré à la physiographie, au contexte géologique, hydrologique et climatologique ainsi que l'inventaire des activités potentiellement polluantes de la zone d'étude.

Un troisième chapitre ou sont abordés successivement, la description de la zone d'étude ; des stations de prélèvement et des différentes méthodes analytiques pour la détermination des

paramètres physico-chimiques et des teneurs des métaux dans les sédiments et dans les muscles de poissons, et des analyses statistiques.

Dans les chapitres quatre résultats et cinq discussions ; nous présentons nos résultats et nous discutons en détail nos résultats obtenus.

Une conclusion et des perspectives relatives au bilan des principaux résultats de la présente étude.

CHAPITRE I : CONTEXTE GÉNÉRAL

1. Synthèse bibliographique

1.1. Définition des métaux lourds

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser. D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être également définis comme :

- Tout métal ayant une densité supérieure à 5,
- Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium ($Z=11$),
- Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques encore. Le géologue par exemple, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine.

Dans le traitement des déchets liquides, les métaux lourds indésirables auxquels on s'intéresse principalement sont : As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Se, Zn.

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sn, Zn.

Enfin, dans l'industrie en général, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5, de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement et /ou pour l'homme.

Dès qu'on aborde la problématique des métaux lourds, il faut avoir présent à l'esprit que ces éléments se trouvent dans notre environnement quotidien sous des formes chimiques très diverses. En effet, à côté des formes minérales les plus simples par exemple le Pb^{2+} , les métaux lourds peuvent exister aussi sous forme organique, c'est-à-dire combinés à un atome de carbone (exemple : le Plomb tétra-éthyl des essences) mais aussi sous forme de complexe (exemple la salicylate de plomb) ou encore sous forme de chélate (exemple : complexe de plomb EDTA) (Bourrelier et Berthelin, 1998). Toutes ces formes, même si elles sont présentes en quantité minime, et quelles que soient les transformations qu'elles subissent lors de leur cheminement dans l'environnement, doivent être prises en compte lorsque l'on étudie les métaux lourds et ceci confère à ce sujet toute sa complexité. L'étude de toutes ces

formes de métaux lourds constitue une discipline à part entière, connue actuellement sous le terme d'étude de la « spéciation des métaux lourds ».

2. Les Contaminants métalliques dans l'écosystème aquatique

2.1. Généralité sur les métaux

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).

- **Notion d'Elément Trace Métallique (ETM)**

La convention de Genève sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance (ONU/CEE, 1979) désigne par le terme de métaux lourds tout métal ou métalloïde qui a une masse volumique supérieure ou égale à 4.5 g.cm^{-3} , et qui présente des risques de toxicité pour les organismes vivants. Certains de ces métaux lourds sont des oligo-éléments, qui à faibles doses sont essentiels au développement des organismes (Fe, Cu, Zn, ...etc.), mais qui, suite à l'augmentation de leurs concentrations, associée à leur capacité d'accumulation, induisent des risques de toxicité. D'autres métaux lourds sont en revanche toxiques à très faibles doses et n'ont pas de fonctions biologiques (Pb, Cd et Hg). Ainsi l'appellation de métaux lourds a été abandonnée au profit du terme éléments traces métalliques (ETM), qui peut être défini comme des métaux ou métalloïdes dont la concentration est inférieure à 1 g./kg^{-1} de matière sèche dans la croûte terrestre (0.1%) ou inférieure à 0.1 g/kg^{-1} de matière sèche chez les organismes vivants (Bourrelier et Berthelin, 1998). Les ETM ne sont biodégradables et peuvent se répandre dans tous les compartiments environnementsaux.

2.2. Argumentaire sur les métaux lourds pris en compte :

2.2.1. Le zinc

Le zinc est un élément chimique métallique, bleuâtre, de symbole **Zn** et de **NA30**. 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. Le zinc principalement sous forme de sulfure (blende) est assez uniformément distribué dans les roches magmatiques (40 à

120 mg.kg.). Sa concentration est un peu plus élevée dans les sédiments argileux (80 à 120 mg/kg), alors qu'elle est plus faible dans les roches mères sableuses.

Il entre naturellement dans l'atmosphère à partir du transport par le vent de particules du sol, des éruptions volcaniques, des feux de forêts et d'émission d'aérosols marins.

Les apports anthropiques de zinc dans l'environnement résultent des sources minières industrielles (traitement minéral, raffinages, galvanisation du fer, gouttières de toitures, piles électriques, pigments, matières plastiques, caoutchouc), des épandages agricoles (alimentation animaux, lisiers) et des activités urbaines (trafic routier, incinération ordures).

Dans les zones portuaires, le zinc est introduit à partir de la dissolution des anodes destinées à la protection des coques de bateaux contre la corrosion ; il est contenu dans certaines peintures antisalissures. Le zinc est l'un des oligo-éléments les plus abondants chez l'homme (besoins 15 mg/jour). Il intervient au niveau de la croissance, du développement osseux et cérébral, de la reproduction, du développement fœtal, du goût et de l'odorat, des fonctions immunitaires et de la cicatrisation des blessures (NAS/NRC, 1989). 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 et al., 2006 ; Lafabrie, 2007) la directive FAO/WHO (1989) sur la comestibilité des poissons et des produits de pêche fixent les seuils de 40 à 100 mg/kg.

2.2.2. Le Cuivre

Élément chimique métallique de couleur rouge-brun, de symbole **Cu** et NA **29**. L'ion Cu^{2+} forme de nombreux complexes stables avec des ligands minéraux, comme les chlorures ou l'ammonium, ou avec des ligands organiques (ATSDR, 1990 ; Dameron et Howe, 1998). Dans les milieux aqueux, le comportement du cuivre est influencé par de nombreux processus :

Complexation avec des ligands organiques (surtout sur les groupes NH_2 et SH , et dans une moindre mesure sur le groupe OH) ou minéraux, Adsorption sur des oxydes métalliques, des argiles ou des matières organiques particulaires, Bioaccumulation, présence de cations de compétition (Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}). Echanges entre les sédiments et l'eau (ATSDR, 1990 ; Dameron et Howe, 1998).

La majorité du cuivre rejeté dans l'eau est sous forme particulaire et tend à se déposer, à précipiter ou à s'adsorber à la matière organique, au fer hydraté, aux oxydes de manganèse ou aux argiles. Dans l'eau, le cuivre particulaire représenterait de 40 à 90 % du cuivre (ATSDR, 1990). Après introduction du cuivre dans le milieu aquatique, l'équilibre chimique est généralement atteint en 24 heures. Le cuivre existe à l'état natif et est extrait d'une grande variété de minerais. Le minerai le plus important est la chalcopirite. Est indispensable au métabolisme des êtres vivants (Clemens, 2001 ; Munoz-Olivas, 2001). Le cuivre dans les écosystèmes côtiers provient essentiellement du rejet des eaux usées urbaines et industrielles (métallurgie, chimie) et du lessivage des sols agricoles. 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 est bio disponible pour les organismes sous le degré d'oxydation (I) ou(II), à partir de sels inorganiques ou de complexes organiques. Il est impliqué dans de nombreuses voies métaboliques, notamment pour la formation d'hémoglobine et la maturation des polynucléaires neutrophiles.

De plus, il est un cofacteur spécifique de nombreuses enzymes et métalloprotéines de structure intervenant dans un métabolisme oxydatif, la respiration cellulaire, la pigmentation (OMS/IPCS, 1998). Il a une importance capitale dans l'entretien des processus biologiques. Chez les mollusques, le sang renferme un pigment respiratoire à base de cuivre, l'hémocyanine.

La toxicité vis à vis des organismes marins dépend de la forme chimique du cuivre et de son état d'oxydation. En particulier, la concentration létale en 48 h pour 50 % des larves d'huîtres plates serait de 1 à 3 µg/l et des inhibitions de croissance du phytoplancton se produisent à partir de 4 µg/l.

Le cuivre complexé est moins toxique que le cuivre à l'état ionique. Les recommandations selon la directive FAO/WHO (1989) sur la comestibilité des poissons et des produits de pêche fixent les seuils à moins de 30 mg/kg.

2.2.3. Le plomb

Fait partie des ETM (Eléments en Traces Métalliques) non essentiels (Miquel, 2001 ; Turkmenetal., 2005). C'est un élément métallique de couleur gris bleuâtre, de symbole **Pb** et de numéro atomique **82**, peu ou rarement disponible à l'état natif, il est présent dans de nombreux minerais, la galène PbS, associé au zinc PbZn. Il existe sous trois formes essentielles : le plomb dissous, le plomb colloïdal et le plomb particulaire. Le plomb présente une forte affinité pour la matière particulaire. A peine 10 % du plomb se trouve sous cette forme dans l'océan. L'adsorption du plomb sur la matière particulaire est fonction du pH et augmente avec ce dernier.

Il peut être bio-amplifié dans les systèmes biologiques devenant un potentiel contaminant pour les différents maillons trophiques (Amiard et al., 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 apparaît 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). Le plomb se bio concentre chez les organismes marins avec un facteur de concentration semblable à celui du cadmium chez les mollusques filtreurs il se situe ; le plus souvent, entre 10^5 et 10^6 . Des effets sur la respiration, la croissance, la reproduction et le comportement des vertébrés et des invertébrés ont été observés à des concentrations beaucoup plus élevées de l'ordre du mg par litre. Le plomb sous forme inorganique exercerait sa toxicité en entrant en compétition avec les métaux essentiels au fonctionnement normal de la cellule. Le plomb tétra-éthyle bien qu'instable dans l'eau de mer, pourrait être absorbé rapidement par les organismes.

Les doses létales du plomb, sous la forme de sel minéral, sont souvent supérieures à sa limite de solubilité dans l'eau de mer, c'est à dire 4 mg/l. Le plomb inorganique peut donc être considéré comme toxique (concentration létale de 1 à 10 mg/l) ou modérément toxique (concentration létale de 10 à 100 mg/l). Le seuil de qualité sanitaire réglementaire est de 1,5 mg/kg⁻¹ (p.h) du règlement européen CE 221/2002.

2.2.4. Le cadmium

Il fait partie des éléments en traces métalliques dits non essentiels (Turkmen et al., 2005 ; Miquel, 2001). De symbole **Cd**, NA **48** (tableau 1) et de couleur blanc brillant le cadmium a une grande résistance à la corrosion ; son point de fusion est bas ; il a une bonne conductivité de l'électricité ; ses produits dérivés ont une bonne résistance aux fortes températures ; il présente des caractéristiques chimiques proches de celles du calcium, en particulier le rayon ionique, facilitant ainsi sa pénétration dans les organismes (Borchardt, 1985). Le cadmium est un élément rencontré en milieu aquatique sous diverses formes physiques (dissoute, colloïdale, particulaire) et chimiques (minérale ou organique). Un ensemble de variables physico-chimiques du milieu (salinité, pH, potentiel redox, caractéristiques sédimentologiques, nature géochimique des particules, concentration en chlorures) gouvernent les transformations du cadmium dans l'environnement (Gonzalez *et al*, 1999 ; Chiffolleau et al., 2001).

- **Les formes dissoutes** (< 1 nm) de cet élément en milieu aquatique sont des espèces libres (Cd^{2+}) et formées par des associations (complexation) de cadmium avec des composés (ligands ou complexant) minéraux ou organiques.

Contrairement au mercure, l'ion libre du cadmium se trouve majoritairement dans le milieu. Ainsi, à pH=8, la quasi-totalité du cadmium est présent sous forme Cd^{2+} . Plus la salinité augmente, plus la concentration en Cd^{2+} diminue (Cossa, 1989 ; Campbell, 1995). Pour des pH supérieurs à 8, le cadmium précipite avec les carbonates. En zone côtière, lors du mélange des eaux douces avec l'eau de mer, le cadmium forme des complexes très stables avec les chlorures : les chloro-complexes (CdCl_2 , CdCl^+ , CdCl_3). Pour des salinités faibles, c'est l'espèce CdCl^+ qui domine, alors qu'en milieu marin, c'est CdCl^2 qui est majoritaire (Cossa et Lassus, 1989).

- **Les formes colloïdales** (de 450 à 1 nm) : lorsque le cadmium se fixe à des oxydes de fer, de manganèse, des hydroxydes, des carbonates, des argiles ou de la matière organique colloïdale.
- **Les formes particulaires** (> 0,45 μm) se font par intégration du cadmium dans la structure cristalline de minéraux détritiques (bruit de fond géochimique), par liaison à une fraction d'origine organique (carbonates, restes d'organismes, pelotes fécales), par précipitation avec différentes fractions minérales (carbonates, phosphates, oxydes et hydroxydes de fer ou de manganèse, sulfures) et par adsorption sur des phases de

différentes natures (argiles, matières organiques, oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse)(Gonzalez *et al.*, 1999). Le cadmium est naturellement présent à l'état de traces dans les roches superficielles de l'écorce terrestre, ce qui en fait un élément plus rare que le mercure et le zinc. Il y a deux origines principales de présence de cadmium :

- Le cadmium primaire est principalement associé au zinc dans les minerais de zinc (blende) (0,01 à 0,05%) et donc sous-produit de la métallurgie du zinc qui donne en moyenne 3 kg de cadmium par tonne de zinc.
- Le cadmium est également présent dans des minerais de plomb et de cuivre ainsi que dans des phosphates naturels (Jordanie, Tunisie).
- Les usages de cadmium se situent principalement en électricité (accumulateurs), en électronique, en métallurgie (traitement des surfaces par cadmiage) et dans l'industrie des matières plastiques (stabilisateur de polymères) (Ramade, 1992).
- Le cadmium est le produit de recyclage (accumulateurs Ni/Cd, alliages Cu/Cd, poussières d'aciéries, incinération d'ordures ménagères).

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 10 à 30 ans (Nriagu et Pacyna, 1988). Contrairement à de nombreux métaux, le cadmium n'a aucun rôle métabolique connu et ne semble pas biologiquement essentiel ou bénéfique au métabolisme des êtres vivants. Il remplace parfois le Zn dans des systèmes enzymatiques carencés en Zn chez le plancton (Price et Morel, 1990; Lane et Morel, 2000).

Il provoque des dysfonctionnements du système rénal, hépatique, gastro-intestinal et reproductif des êtres vivants (Amiard *et al.*, 1987). ; Même à de faibles concentrations, il tend à s'accumuler dans le cortex rénal sur de très longues périodes (50 ans) où il entraîne une perte anormale de protéines par les urines (protéinurie) et provoque des dysfonctionnements urinaires chez les personnes âgées. Le JECFA (Joint Expert Committee for Food Additives) comité mixte FAO/OMS, a recommandé chez l'homme une dose hebdomadaire tolérable (DHT) de 7 µg de cadmium par kilogramme de poids corporel et par semaine. Le règlement (CE) n° 466/2001 fixe les quantités maximales de cadmium dans les denrées alimentaires

(1mg/kg de poids humide) Cependant, il ne présente pas de toxicité aiguë pour les organismes marins à des concentrations susceptibles d'être rencontrées dans le milieu. Au niveau sublétal, des concentrations de 0,05 à 1,2 µg/l peuvent provoquer des effets physiologiques (anomalies dans le développement embryonnaire et larvaire chez mollusques bivalves) et des inhibitions de croissance (Chiffoleau et al., 2001).

2.2.5. Le mercure

De symbole **Hg** et NA **80** , le mercure est un métal dont la dynamique dans l'environnement est conditionnée par trois propriétés fondamentales: physique, par sa forme liquide à température ambiante ; chimique, par la stabilité de ses liaisons avec le carbone et le soufre et biologique par sa très forte bioconcentration et sa toxicité. Son cycle biogéochimique fait intervenir des conversions d'espèces chimiques qui se traduisent par des changements de phase (liquide, solide, gaz) et, en conséquence des comportements très différents dans l'environnement. Les composés du mercure se divisent en deux classes chimiques principales : le mercure inorganique (incluant le mercure élémentaire Hg^{2+}) et le mercure organique (incluant le Méthyl-mercure).

Le mercure est rare dans le milieu naturel .Le mercure est extrait du cinabre (sulfure de mercure), par des techniques minières classiques. Le mercure, libéré sous forme de vapeur, est recueilli par condensation.

Le mercure est utilisé par l'homme dans de multiples domaines. Il a été largement utilisé dans l'agriculture (pesticide), comme fongicide pour les papeteries et les industries de peinture, pour le traitement des minerais d'or et d'argent, dans l'industrie catalytique et l'électrolyse, dans les équipements électroniques et électriques, les lampes, les explosifs, les batteries et les instruments de mesures (Boudou, 1982; Cossa et Rondeau, 1985 ; Fitzgerald et Clarkson, 1991; Lindqvist, 1991).

Le mercure est dégazé ou émis vers l'atmosphère par différents processus naturels qui sont principalement : le dégazage par les sols et la végétation, la volatilisation du mercure à partir des eaux naturelles et les émissions d'origine volcanique (Schröder et al., 1989 ; Lindqvist, 1991).

Le dégazage naturel de l'écorce terrestre et les activités humaines constituent les sources principales de mercure mobilisé dans l'environnement. La part anthropique du mercure mobilisé à l'échelle planétaire est estimée à plus de 50 %. La contamination par le mercure est ubiquiste en raison de sa grande mobilité et les systèmes aquatiques en sont particulièrement affectés. Les sources ponctuelles anthropiques sont par ordre d'importance: la combustion des hydrocarbures fossiles, en particulier le charbon, l'incinération d'ordures ménagères et hospitalières et les procédés industriels (fabrication de la soude caustique, métallurgie non ferreuse, etc.).

Les sources diffuses sont nombreuses: tubes fluorescents, piles, thermomètres, peintures, gaz d'échappement des véhicules, décharges d'ordures, certains dépôts d'armes, sols contaminés et certaines exploitations de gaz naturel (Cossa et Ficht, 1999).

Les émissions atmosphériques de mercure dues à l'activité humaine ont augmenté d'environ 4,5 fois depuis le début du siècle dernier (Mason et al. 1994) et plus des deux tiers de la production du mercure ont été effectués au cours du vingtième siècle. Selon Fitzgerald (1989), environ 30 à 40 % des émissions totales annuelles de mercure dans l'atmosphère sont d'origine anthropique (Fitzgerald et Watras, 1989).

Les estimations de Mason et al., 1994 sont beaucoup plus sévères: c'est de 70 à 80 % des émissions actuelles vers l'atmosphère qui sont estimées être d'origine anthropique.

L'augmentation des émissions anthropiques de mercure a entraîné depuis le siècle dernier une augmentation d'un facteur trois des concentrations en Hg dans l'atmosphère et les eaux de surface de l'océan.

Le mercure est le seul élément métallique dont l'introduction dans le milieu aquatique par l'activité humaine a eu entraîné la mort d'hommes. 1950 dans la baie de Minamata ; Quarante-huit décès, sept cents paralysés et plusieurs milliers d'individus atteints ont en effet été recensés suite au déversement de cent cinquante tonnes de mercure. Cette maladie tragique fut le résultat de l'ingestion, par des pêcheurs et leur famille, de poissons contaminés par un dérivé neurotoxique du mercure, le méthyl-mercure.

Le mercure est donc considéré comme un élément extrêmement toxique pour la vie aquatique puisque les doses létales les plus basses sont inférieures à 10 µg/l à certains stades du développement d'espèces déjà constatées comme très sensibles (GESAMP, 1997). Les

concentrations sans effet sont inférieures à 1 µg/l. Pour des teneurs inférieures à 10 µg/l, différents effets sublétaux peuvent se manifester comme une perturbation de la respiration, un retard de croissance et des effets sur la reproduction. Les effets histopathologiques relevés concernent surtout les branchies et le système digestif des organismes marins. Ils sont observés pour des concentrations supérieures à 100 µg/l et des durées de contamination relativement longues.

Le Conseil supérieur de l'hygiène publique (CSHP) propose une norme de tolérance de 0,7 mg/kg (poids humide) chez les poissons en bout de chaîne alimentaire (dont le thon) et de 0,5 mg/kg (poids humide) pour les autres produits de la pêche. (Marchand et Kantin, 1997). Le règlement (CE) n° 466/2001 fixe les quantités maximales de mercure de 0.5 mg.kg⁻¹ poids sec dans les denrées alimentaires ; produits de la pêche.

2.2.6. Le Fer

Le fer, est un élément métallique blanc argenté, de symbole **Fe**, magnétique et malléable. Le fer est l'élément de transition de NA **26**. Le fer arrive en quatrième position dans les éléments les plus présents sur terre, avec 5 % (après l'oxygène : 50 %, le silicium : 26 % et l'aluminium : 8 %).

Le fer, sous sa forme élémentaire, est assez rare dans la nature. C'est un élément très réactif qui s'oxyde rapidement en (EFSA, 2015) :

- oxyde magnétique (oxyde de fer II, III, Fe₃O₄, magnétite, de couleur jaune)
- oxyde ferrique (oxyde de fer III, Fe₂O₃, hématite, de couleur rouge),
- oxyde ferreux (oxyde de fer II, FeO, wustite, de couleur noire).

Il peut également se combiner avec d'autres composés comme le sulfate.

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 la synthèse de la myoglobine, protéine du muscle stockant l'oxygène (Nizamov, 1976). Dans la production d'enzymes intervenant dans la respiration et la synthèse de l'ADN. Ainsi 70% du fer de l'organisme est

associé à l'hémoglobine, on dit qu'il est sous forme « héminique », le reste étant sous forme « non héminique » (WHO, 2013).

Le fer joue un rôle majeur en tant qu'oligoélément ou micronutriment pour de nombreuses espèces et comme élément régulant l'amplitude et la dynamique de la productivité primaire océanique, ce qui en fait une composante essentielle des cycles biogéochimiques marins et des puits de carbone marins.

Les données récentes montrent que le cycle du fer océanique d'abord supposé lié aux apports de poussières riches en fer est en réalité bien plus complexe, et étroitement couplé biogéochimiquement avec des nutriments majeurs (carbonés, azotés). On a montré en 2017 que dans les zones pauvres en fer de l'antarctique, le fer particulaire issu du rabotage des roches par les glaciers est une source alternative de fer que le phytoplancton sait exploiter. Des études ont montré que certains phytoplanctons semblent effectivement bénéficier d'un taux élevé de CO₂, mais pour assimiler ce CO₂ il leur faut aussi du fer ; il est spéculé depuis la fin du XX^{ème} siècle que l'ensemencement de l'océan avec du fer pourrait aider à limiter le changement climatique. Or on découvre que chez la plupart des espèces phytoplanctoniques ce fer n'est assimilable qu'en présence de carbonates. Problème : les carbonates sont détruits par l'acidification induites par la solubilisation du CO₂ dans l'eau

Il est très peu volatil, les concentrations de fer dans l'air sont minimes, allant de 50-90 ng/m³ à 1.3 µg/m³ en fonction de la qualité de l'air (urbanisation, pollution, industries). Près des usines productrices d'acier et de fer, les concentrations peuvent atteindre jusqu'à 12 µg/m³ (OMS, 2007). Le fer et ses composés sont très peu solubles dans l'eau et sont souvent associés à des particules insolubles. Suite au lessivage des sols par les eaux de pluie, la concentration en fer est plus élevée et plus variable dans les eaux douces que dans l'eau de mer, avec en moyenne respective 50 et 10 mg/L (EFSA, 2015). Il se fer se retrouve dans le sol et notamment dans les sédiments sous formes d'oxydes minéraux complexes à des concentrations oscillant entre 4 à 100 mg/g. La formation d'oxydes minéraux dépend essentiellement du pH, de la teneur en argile et en matière organique (Lemeille, F. 2002). Du fait de ses propriétés physico-chimiques, le fer et ses composés interviennent dans de nombreux autres domaines (EFSA, 2015) :

- l'industrie de chimie lourde (ammoniac, essence, lubrifiants, minerais)
- l'industrie du bâtiment et des transports

- l'industrie du textile, des peintures, des cosmétiques (pigments) et l'industrie agroalimentaire (colorants « E172 »)
- l'imagerie médicale (produit de contraste pour la résonance magnétique nucléaire)
- l'environnement (purification de l'eau)
- l'agriculture (insecticides)
- l'industrie high-tech (composants électroniques)

En plus de l'industrie (minière et chimique), l'origine du fer soluble dans les eaux peut être le lessivage des terres par les pluies et les rivières qui draine une fraction de ce métal vers la mer, quand celui-ci ne s'infiltré pas dans le sol pour s'accumuler dans les eaux souterraines, contaminant à l'occasion les nappes phréatiques.

2.2.7. Le Nickel

Le Nickel est un élément chimique, métallique, blanc argenté de symbole **Ni** et de NA **28**. Il est assez peu répondu dans l'écorce terrestre.

En très faible quantité et sous des formes assimilables par l'organisme, le nickel est considéré comme un oligo-élément pour les animaux, également indispensable à la croissance des plantes (Marschner, 1995 ; Muñoz Olivas et Camara, 2001).

Le corps humain contiendrait moins de 500 µg. Cet oligo-élément semble très sélectif, il joue un rôle au niveau pulmonaire. Mais sa présence excessive est nocive. Si le corps simple métal nickel sous forme compacte et massive n'est en principe pas toxique, un contact prolongé avec la peau et les muqueuses peut provoquer des démangeaisons, des prurits et parfois des allergies. L'ingestion de sels solubles dilués dans l'eau provoque nausées, vomissements, diarrhées (Bhuiya et Cornfield, 1972 ; Cornfield, 1977). Certains composés de nickel sont des corps dangereux ou très toxiques, par exemple le nickel tétra-carbonyle, cancérigène reconnu, présent dans les vapeurs ou fumées (Sittig, 1976). Même la poussière de nickel ou les diverses poudres de nickel finement divisés, utilisé en catalyse, sont également reconnues cancérigènes, ils provoquent d'abord par contact et à faibles doses chroniques des dermatites et des allergies cutanées (Vahter et al., 2007).

La présence conséquente de nickel d'origine naturelle est toxique : c'est le cas sur les sols ultramafiques. Les sols contaminés massivement par le nickel deviennent stériles et la végétation rare, mises à part quelques rares espèces végétales à grande résistance. Il existe

ainsi des plantes hyper-accumulatrices, comme l'Alyssum murale, qui peut récupérer à la terre souillée 120 kg/ha (Clow, 1992).

Dans le monde, le rejet annuel dans l'atmosphère serait de 24 000 à 87 000 tonnes par an (selon les évaluations), et il faut y ajouter les 26 000 tonnes annuellement émises par les volcans ou issues de l'érosion éolienne. Le taux de nickel dans la mer varie selon les lieux du globe ; de 0,12 à 0,70 microgramme par litre avec une moyenne de 0,4 µg/l. Les émissions dans l'air étaient estimées à 218 tonnes en 2002 (pour les sources provenant de la combustion de pétrole et charbon, et de l'industrie métallurgique (métaux non ferreux). L'Agence de l'eau Seine-Normandie a estimé que dans son bassin une centaine de tonnes de nickel étaient apportées aux cours d'eau, majoritairement à partir du ruissellement agricole (Foucault et al., 2014).

En mer, le taux en est souvent plus élevé près de la côte (de 4 µg/l dans la Seine et de 1 µg/l dans le Rhône, en phase dissoute, et 50 mg·kg⁻¹ par exemple sur les matières en suspension de la Gironde ou environ 30 mg·kg⁻¹ pour la Seine et le Rhône) (Devallois, 2009).

Aux États-Unis, le Mussel Watch donne un taux moyen dans les moules de 1,9 mg·kg⁻¹ (p.s) avec un maximum de 3,5 mg·kg⁻¹ (p.s). Pour les huîtres, la moyenne serait de 1,8 mg·kg⁻¹ (p.s) avec un maximum de 3,4 mg·kg⁻¹ (p.s). Au nord du territoire australien, dans des eaux peu polluées le taux de nickel varie de 0,36 à 0,44 mg·kg⁻¹ (p.s) pour les huîtres (Goyer et Clarkson, 2001 ; Foucault et al., 20014).

Ce métal fini forcément dans la nature, et l'industrie semble être une source non négligeable. Le nickel sert à fabriquer des spatules, des creusets et divers instruments pour analyse. Des cuves de nickel sont employées pour le transport sur les navires de soude caustique, concentrée ou très pure. Il sert au raffinage et au stockage des solvants chlorés ou de divers composés, comme le phénol. Sa surface propre évite aussi toute contamination ou décoloration de ces matières.

Le nickel sert à fabriquer des aimants, des écrans magnétiques. Il sert à fabriquer des contacteurs électriques et des électrodes, des bougies de moteurs à explosion. Il est utilisé comme résistance chauffante (grille-pain, radiateur ou encore sèche-cheveux) grâce à son coefficient de conductibilité thermique très faible, ou comme revêtement sur les casques des sapeurs-pompier. Le nickelage est le plus souvent un revêtement anti-corrosion, obtenu par placage électrolytique à l'aide de sels hydrosolubles (Branch, 1973).

3. Répartition des métaux dans l'eau et les sédiments

3.1. Les éléments Traces Métalliques

3.1.1. Sources

Les éléments traces métalliques sont des composants naturels de l'écorce terrestre, présents principalement sous forme de minerais. Ils sont donc présents naturellement dans le compartiment continental (sols, eaux), dans le compartiment marin (eaux et sédiments), dans l'atmosphère et dans la biosphère. Le volcanisme, les feux et les sources thermales, contribuent au rejet de métaux dans l'environnement (Rocher, 2003). A ces apports naturels se sont ajoutés les métaux émis à la suite des activités anthropiques : exploitation des gisements et utilisation des métaux dans de nombreux secteurs d'activité (métallurgie, fonderie, incinération des déchets, combustion des matériaux fossiles et des carburants, épandage de produits phytosanitaires et de fertilisants en agriculture). Le transfert de ces composés est essentiellement dû au lessivage des sols et des eaux de ruissellement qui drainent vers les zones aquatiques des quantités importantes de produits et de résidus. Les contaminants peuvent alors s'adsorber sur des particules minérales (perte de biodisponibilité, piégeage dans les sédiments). Ils sont capables également de circuler dans les eaux pendant un temps plus ou moins long (substances plus ou moins rémanentes). Durant leur voyage jusqu'à la mer, ils sont susceptibles d'entrer en contact avec des organismes, soit par adsorption soit par absorption. Les contaminants peuvent également être transportés sur des longues distances en passant par les courants atmosphériques (Wolff et Peel, 1994). (Fig. I.1).



Figure. I.1. Sources de pollution dans l'environnement (modifié Champeau, 2005).

En milieu aquatique, les métaux sont présents sous forme dissoute, complexés à la matière organique dissoute ou adsorbés sur les particules (Essid, 2008).

Les métaux présentent un polymorphisme chimique dépendant à la fois de leur forme spécifique et du composé, minéral ou organique, dans lequel ils sont incorporés. La forme physico-chimique d'un métal (spéciation) conditionne sa mobilité et par suite sa biodisponibilité. En général, la forme libre ou ionique, la plus biodisponible, est la plus toxique.

Ils peuvent être présents sous formes dissoute ou particulaire dans le milieu aquatique. Parmi ces entités, on retrouve généralement un mélange de cations, d'anions et de molécules inorganiques et de matières organiques dissoutes. Il faut ajouter à cela les colloïdes et les particules en suspension issus des sols et des sédiments ainsi que des particules d'origine biologique (phytoplancton et zooplancton notamment). Les métaux peuvent être présents en tant qu'ions libres hydratés, complexés par des ligands organiques et/ou inorganiques,

adsorbés sur des colloïdes ou des MES, (Co)précipités (Fig. I.2). La répartition d'un métal selon ces différentes formes est communément appelée spéciation (Stumm et Morgan, 1996).

La matière organique joue également un rôle très important vis-à-vis de la mobilité et de la biodisponibilité des métaux (Fairbrother et al., 2007).

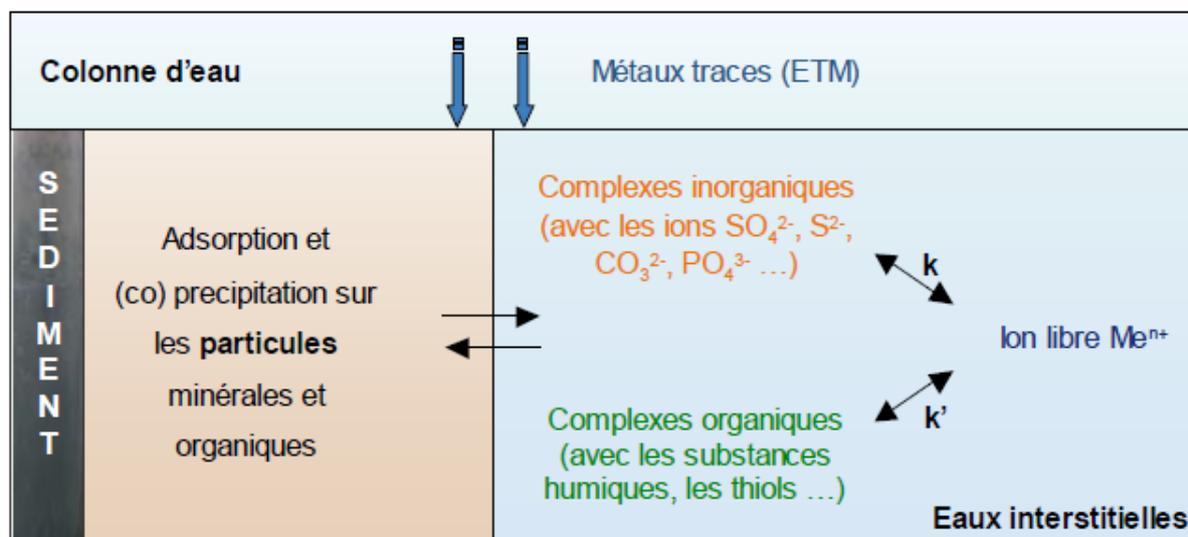


Figure. I.2. Spéciation des éléments traces métalliques dans les particules sédimentaires et les eaux interstitielles (k et k' représentent les constantes d'équilibre entre les formes libre et complexée d'un élément) (Charriau, 2009).

3.1.2. Distribution et devenir des métaux dans les écosystèmes

Les éléments traces métalliques participent aux grands cycles biogéochimiques (Nriagu et Pacyna, 1988). Ces cycles comprennent de grands réservoirs : l'Atmosphère, l'Océan et les Continents (Fig. I.3).

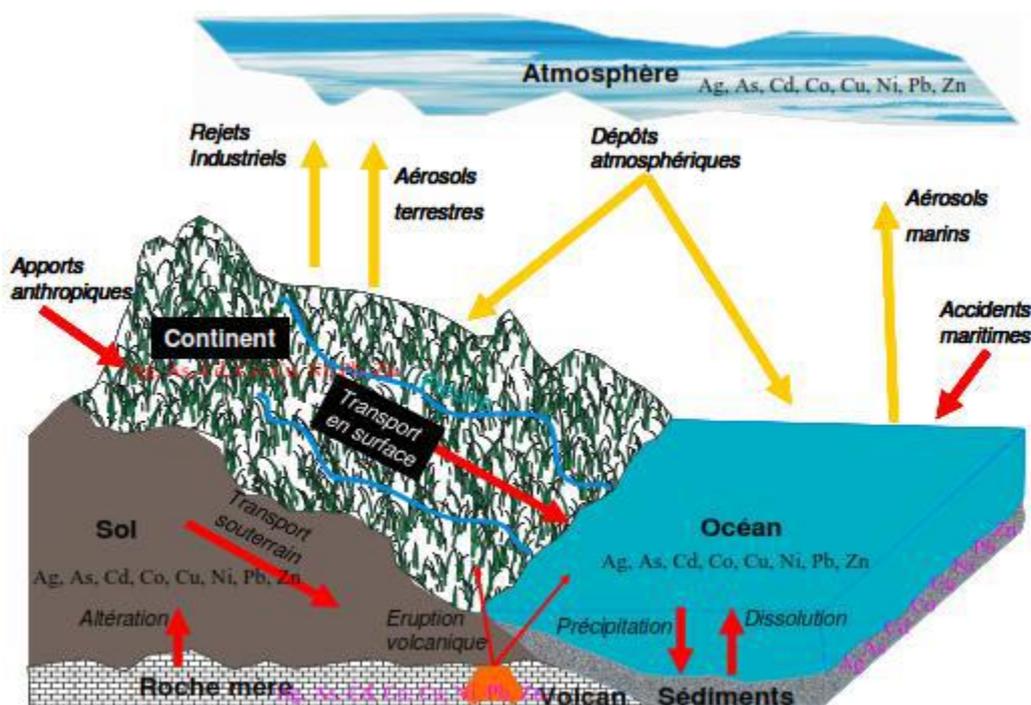


Figure. I.3. Description schématique du cycle des éléments traces dans l'environnement. (modifié N'guessan, 2008).

Le devenir des métaux et des organométaux dans l'environnement est régi par un ensemble de processus physico-chimiques et biologiques à l'origine de leur transfert entre les différents compartiments environnementaux (Fig. I.4). Certaines espèces sont peu réactives comme les espèces sulfurées stockées dans la partie anoxique du sédiment. D'autres espèces lipophiles sont plus facilement accumulées, transformées ou métabolisées par les organismes vivants (Lascourrèges, 1996). Par ailleurs, les microorganismes tels que les bactéries jouent un rôle essentiel dans la transformation des composés métalliques et organométalliques. Ainsi dans la zone anoxique des sédiments, les bactéries sulfato-réductrices (BSR) sont responsables de la dégradation de la matière organique. Cette activité bactérienne entraîne la production de sulfures qui piègent certains éléments comme le fer par exemple, sous forme de sulfures métalliques.

A l'interface zone oxygène/zone anoxique, d'autres bactéries telles que les bactéries sulfo-oxydantes (BSO) oxydent les sulfures (ou certains métaux réduits) et produisent de l'acide sulfurique. Cette production d'acide sulfurique entraîne une diminution du pH qui favorise la remobilisation des métaux (Lascourrèges, 1996).

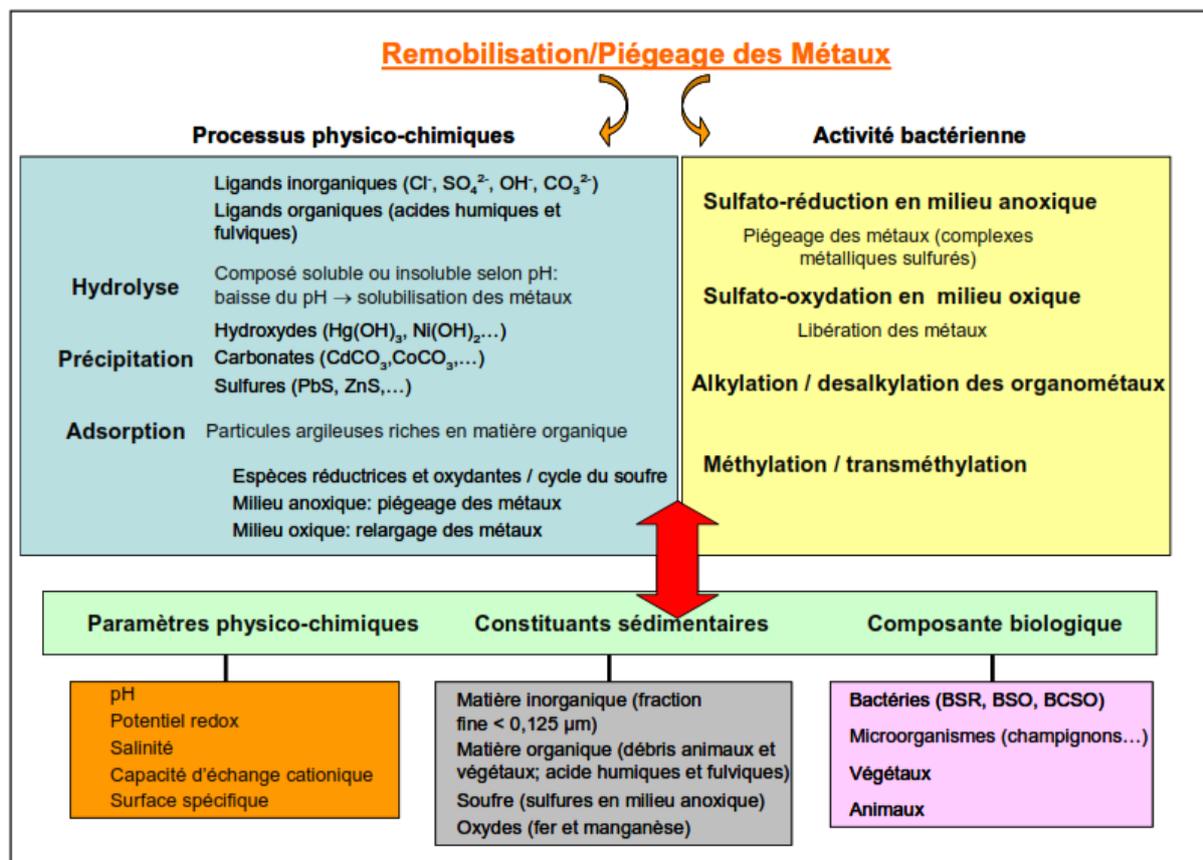


Figure. I.4 : Principaux paramètres et processus intervenant dans le cycle biogéochimique des métaux (Benoit, 2005).

3.2. Sédiments et Contaminants

Les sédiments plus que l'air ou l'eau, sont capables d'accumuler les polluants organiques et inorganiques. 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 et al., 2006). 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 et /ou pièges pour de nombreux composés chimiques (Chapman *et al.*, 1998). Dans de nombreux cas, bien que les apports aient cessé, les sédiments jouent toujours le rôle de source de contamination et l'impact sur les organismes vivants reste important (Power et Chapman, 1992 ; Luoma et Ho, 1993).

3.2.1. 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).

3.2.2. 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 63 μ m 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 63 μ m sont constituées de minéraux argileux ayant un diamètre compris entre 0,2 et 2 μ m et de silt ayant un diamètre compris entre 2 μ m et 63 μ m. 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).

3.2.3. 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.

CHAPITRE I.1 : LES CONTAMINANTS MÉTALLIQUES DANS LES ORGANISMES MARINS

1. Mécanismes de fixation des métaux

1.1. Les bioindicateurs

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 cette optique que Goldberg (1975) a proposé de suivre, à l'échelle internationale, les concentrations des contaminants dans les organismes vivants pour surveiller le milieu. C'est le principe des « bioindicateurs quantitatifs » basé sur le fait que les organismes marins concentrent les contaminants, en particulier les métaux divalents, en relation avec les concentrations présentes dans le milieu (Goldberg, 1975 ; Philips, 1977 ; Goldberg et al., 1978 ; Phillips, 1980 ; Philips et Segar, 1986).

Les stratégies de surveillance développées sont diverses ; l'utilisation de mollusques fixés et de poissons relativement sédentaires sont les plus couramment développés dans les programmes de Surveillance. L'utilisation des moules a été proposée à l'échelle mondiale par Goldberg dès

1975, sous le vocable « Mussel Watch » (Thibaud et Boutier, 1988; Claisse, 1989; Claisse et al., 1992; Amiard-Triquet et al., 1999; Claisse et al., 2001).

Pour constituer un bon « bioindicateur quantitatif », l'espèce animale utilisée doit avoir, selon Butler *et al.* (1971) et Philips et Rainbow (1994), les qualités suivantes :

- l'organisme doit concentrer le contaminant, sans effet létal, aux concentrations rencontrées dans le milieu. Leur faculté d'accumuler des métaux présents dans l'environnement dans un facteur de concentration de l'ordre de 10^3 à 10^5 par rapport à l'eau environnante

- il doit être sédentaire afin d'être représentatif de la zone d'échantillonnage ;
- il doit être abondant dans la zone étudiée ;
- il doit avoir une durée de vie suffisamment longue pour permettre l'échantillonnage de

Plusieurs classes d'âges.

- il doit avoir une taille suffisante afin de donner une quantité de tissus adéquate pour l'analyse chimique ;
 - il doit être euryhalin ;
 - il doit concentrer suffisamment pour permettre des dosages sans préconcentration ;
 - il doit exister une corrélation entre la teneur en contaminants dans l'organisme et la concentration dans l'eau environnante, la concentration dans les tissus reflétant ainsi la biodisponibilité du métal dans le milieu.
- leur consommation par l'homme donc vecteur de contamination.
 - les effets de variations de la salinité et de la température doivent être connus.

Les moules sont largement utilisées dans divers programmes de surveillance visant à établir la variabilité spatiale et temporelle des contaminants de l'environnement côtier (Phillips, 1976; Philips, 1977; Phillips, 1980; Philips et Segar, 1986; Fisher, 1988; Cossa, 1989; Wolfe, 1991; Regoli et Orlando, 1993; Augier et al., 1994; Phillips et Rainbow, 1994; Rainbow, 1995; Amiard-Triquet et al., 1999; Boening, 1999; Odzac et al., 2000; Kaimoussi et al., 2001; Besada et al., 2002; KljakovicGaspic et al., 2002 ; Romeo et al., 2003; Andral et al., 2004; Fung et al., 2004; Kalpaxis et al., 2004; Rainbow et al., 2004 , Sidoumou et al., 2006 , Lafabrie et al., 2007 , Casas et al., 2008 , Saenz et al., 2010 Melwani et al., 2013 , Belabed et al., 2013 , Diop et al., 2016 b).

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 ; étant donné son pouvoir élevé de concentration des métaux et sa large utilisation comme de bon indicateur de pollution métallique. Cette espèce de poisson est largement utilisée comme espèce sentinelle de la contamination métallique dans le milieu aquatique (Kucuksezgin et al., 2001 ; Lewis et al., 2002 ; Adams et al., 2002 a ; Adams et al., 2002 ; Yilmaz, 2003 ; Bird et al., 2007 ; UluturhanetKucuksezgin, 2007 ; Bahnasawy et al., 2009 ; Degnon et al., 2012 ; Diop et al., 2016b).

1.2. 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 la somme des absorptions d'un élément par voie directe, alimentaire, par les espèces animales aquatiques (Ramade, 1992). La bioaccumulation est le résultat des processus de contamination, une combinaison des mécanismes d'excrétion vers l'environnement et de biotransformation endogène (Ribeyre et Boudou, 1989).

1.3. La bioconcentration

Est un cas particulier de la bioaccumulation. Elle est définie comme le processus par lequel une substance est présente dans un organisme vivant à une concentration supérieure à celle de son milieu environnant. C'est une augmentation de la concentration d'un contaminant lorsqu'il passe de l'eau à un organisme vivant. Le facteur de concentration (FBC) peut être défini comme une constante issue du rapport de la concentration d'une substance dans un organisme en état d'équilibre à sa concentration dans le biotope (Veith et al., 1979 ; Ramade, 1992).

1.4. La bioamplification

Est le processus par lequel le prédateur concentre une substance à un niveau supérieur à celui où il se trouve dans la proie.

Ainsi, le concept de la bioaccumulation résulte de la balance nette des processus de capture, de stockage et d'excrétion d'une substance dans un organisme due à exposition dans l'eau, la nourriture, le sédiment et l'air (Neff, 2002). Pénétration, stockage dans les organes cibles et contamination sont 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.

2. Modèles cinétiques pour évaluer la bioaccumulation des métaux lourds par la faune aquatique

La toxicocinétique des métaux lourds est définie par le passage des éléments toxiques de l'eau et ou des sédiments vers et dans les organismes aquatiques. Ce passage des éléments trace métalliques du compartiment abiotique vers le compartiment biotique obéit à des mécanismes physiologiques en relation avec les lois biologiques (transport passif, actif,

facilité). Le taux d'ingestion des métaux lourds par la faune aquatique dépend non seulement de l'espèce et son comportement dans l'eau et le sédiment mais aussi des conditions environnementales favorisant ou inhibant les processus physiologiques d'ingestion des métaux lourds. L'intérêt de la connaissance de la cinétique des toxiques est de mettre en évidence les variations des concentrations dans les différents compartiments et par conséquent les variations d'activité des toxiques au sein des organismes accumulateurs. De ce fait, il est difficile d'évaluer la fraction retenue par l'organisme et de la fraction éliminée par ce dernier, et par conséquent d'estimer un bilan métabolique (Landrum, 1988). La figure I.1.1 illustre la cinétique des métaux lourds. Le devenir des métaux lourds dans les organismes aquatiques correspond à une cinétique monocompartimentale de premier ordre (Fig. I.1.1).

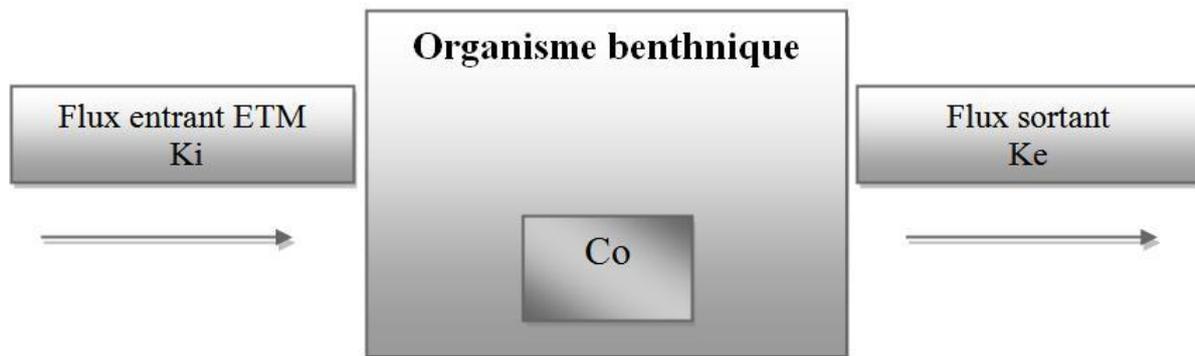


Figure I.1.1. Cinétique des ETM dans un organisme aquatique (Modèle monocompartimental, in Casas 2005).

L'équation mathématique du modèle d'après Shephard, (1998) serait :

$$\frac{dC_o}{dt} = (k_{i \times C_e}) - (k_{e \times C_o}) \quad \text{Équation 1}$$

Si on considère que le taux d'ingestion est constant à partir de l'eau et/ou des sédiments et que la concentration est constante dans ces deux compartiments, et en intégrant l'équation mathématique 1, celle-ci s'écrit comme suit :

$$Co = Ce \times \left(\frac{ki}{ke}\right) \times (1 - e^{-ket}) + Co(t=i)e^{-ket} \quad \text{Équation 2}$$

Avec :

Co = Concentration du métal dans l'organisme benthique (mg/kg)

t = temps (heure)

Ce = Concentration du métal dans l'eau et/ou dans les sédiments (µg/l ou mg/kg)

Ki = taux constant d'ingestion du métal (L ou mg/kg/heure)

Ke = taux constant d'élimination du métal (heure)

L'équation 2 peut être réduite en considérant que la concentration du métal dans l'organisme animal au temps t_0 est négligeable (tend vers zéro) :

$$Co = Ce \times \left(\frac{ki}{ke}\right) \quad \text{Équation 3}$$

Ainsi et à partir de l'équation 3 on peut estimer la fraction retenue (Co) par l'organisme animal et qui peut être définie comme étant la concentration résiduelle ; le rapport K_i/K_e devient le facteur de bioconcentration (FBC). Ainsi, l'équation devient :

$$Co = Ce \times FBC \quad \text{Équation 4}$$

3. Notion de biodisponibilité des métaux lourds pour la faune aquatique

La biodisponibilité des métaux lourds concerne la fraction labile, c'est-à-dire libre dans l'eau et les sédiments pouvant être ingérée par les organismes aquatiques. Cette biodisponibilité est définie comme étant la fraction des métaux lourds ingérée par un organisme et transportée vers les sites pour exercer leurs actions. Des études ont montré que les teneurs totales des métaux lourds ne sont pas corrélées avec les effets biologiques (Campbell et Newell, 1998 ; Janssen et al., 2000 ; Di Toro et al., 2001). Cette biodisponibilité est sous la dépendance non seulement des teneurs en métaux lourds mais aussi de la physico-chimie de l'eau et des sédiments. La biodisponibilité peut être prédite sur la base de l'équilibre partage EP (Equilibrium Partitioning). Cette approche considère que les polluants atteignent un état d'équilibre entre l'eau interstitielle, les sédiments et les organismes

aquatiques associés aux deux phases. Le coefficient de partage EP appelé Log P est défini comme le rapport entre la concentration d'un polluant dans les deux phases « Octanol-Eau ». C'est un paramètre indispensable à la notion ou à la tendance de bioaccumulation c'est-à-dire le passage de substances chimiques à travers les membranes biologiques. La figure I.1.2 montre les différents compartiments concernés, ainsi que les équilibres considérés entre chacun (Gouy et Roulier, 2001).

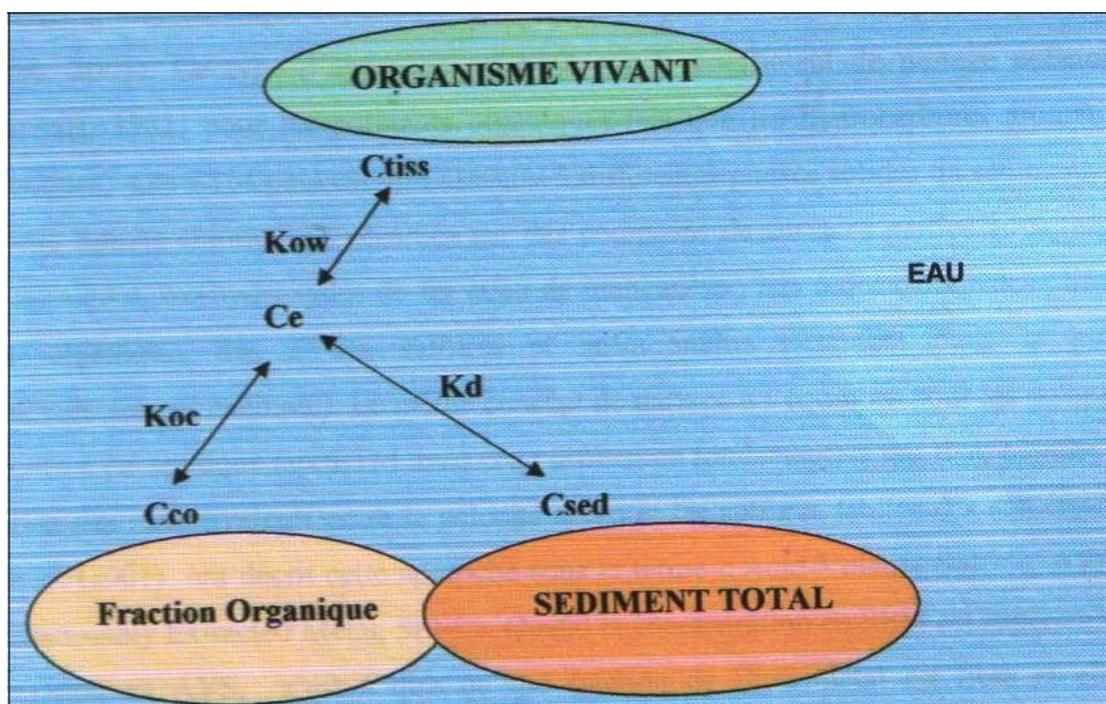


Figure I.1.2. Schématisation du partage des polluants entre les différents compartiments du milieu aquatique (in Casas,2005).

K_d : représente le coefficient de partage de l'équilibre eau /sédiment selon l'équation suivante : $K_d = C_s / C_e$

Avec : K_d : coefficient de partage du produit entre les fractions dissoutes et particulaires (ml/g)

C_s : Concentration du produit dans la fraction solide ($\mu\text{g/ml}$) Comme dans le cas général, la matière organique semble souvent jouer un rôle important dans l'absorption des produits, on

utilise aussi le Koc qui résulte de la normalisation du Kd par rapport à la teneur en carbone organique du sédiment : $Kd/\%Co \times 100$.

Co : étant le taux de carbone organique des sédiments (%)

Les métaux lourds peuvent être associés à différentes phases solides du sédiment, sous différentes formes chimiques ; adsorbés sur des composés de surfaces particulières (argiles, acides humiques, oxyhydroxydes de fer et / ou de manganèse ; liés à des carbonates, liés à la matière organique, liés à des sulfures et enfin inclus fortement à la matière organique. Cette approche a été appliquée aux métaux lourds avec cette différence fondamentale qui tient compte de la répartition des ions divalents entre la colonne d'eau et les sulfures labiles des sédiments. Cette approche est décrite sous le vocable « Acid Volatile Sulfide » (AVS) et « Simultaneously Extracted Metal » (SEM). Quand la concentration en SEM est supérieure à la concentration en AVS, c'est-à-dire la fraction de l'ion métal libre, cette fraction est considérée comme la fraction bio disponible favorisant une activité biologique c'est-à-dire une toxicité.

4. Capture des métaux en solution

La capture, par la surface perméable, de métaux traces en solution se fait généralement par diffusion passive et ne requière aucune dépense d'énergie (Luoma, 1983; Phillips et Rainbow, 1994; Anandraj et al. 2002). Ainsi, les formes métalliques liposolubles ou à polarité réduite (ex. $HgCl_2$, CH_3HgCl , etc.), peuvent traverser la membrane via la diffusion (Fig.I.1.3). Cette diffusion passive peut être facilitée en utilisant des protéines de transports associées à la membrane (diffusion par gradient de concentration, déplacement dans un champ électrique).

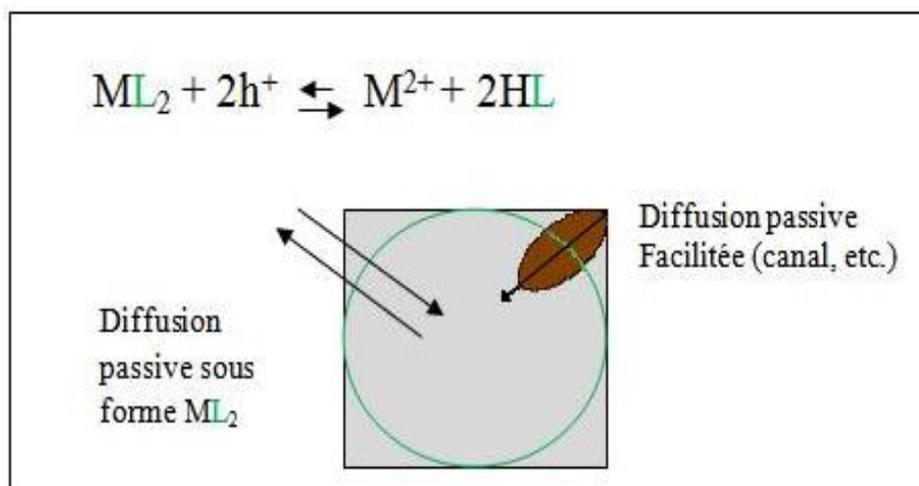


Figure I.1.3. Schéma représentatif des deux types de transport de métaux en solution (in Casas 2005).

Les processus digestifs jouent aussi un rôle important dans la détermination de capture à partir de la nourriture et de l'eau ingérée (Tran et al., 2002). Le pH est probablement le facteur le plus important dans le tractus digestif.

La concentration de l'ion libre métallique a une grande importance dans le contrôle de la capture métallique à partir des solutions. Le métal sous forme d'ion libre a été proposé comme l'espèce métallique dissoute la plus biodisponible (Campbell, 1995). Ce modèle a été mis en place au début des années 80 par Morel et a été appliqué avec succès pour interpréter la toxicité du métal. L'assimilation est donc proportionnelle à la concentration en ion libre (M^{2+}) et non à la concentration totale du métal en solution (Fig. I.1.4). Ce modèle a été décrit en détail par Campbell, le validant par de nombreuses expériences en terrain et de nombreuses études en laboratoire. Ainsi, le modèle de l'ion libre (FIAM, Free Ion Activity Model) traduit l'interaction d'un métal (MeZ^+) chez un organisme en trois étapes successives: advection/diffusion du métal à l'équilibre dans la solution « baignant » l'interface entre la membrane biologique et le milieu d'exposition (1), réaction de complexation avec un site de surface (2), transport à travers la membrane (3).

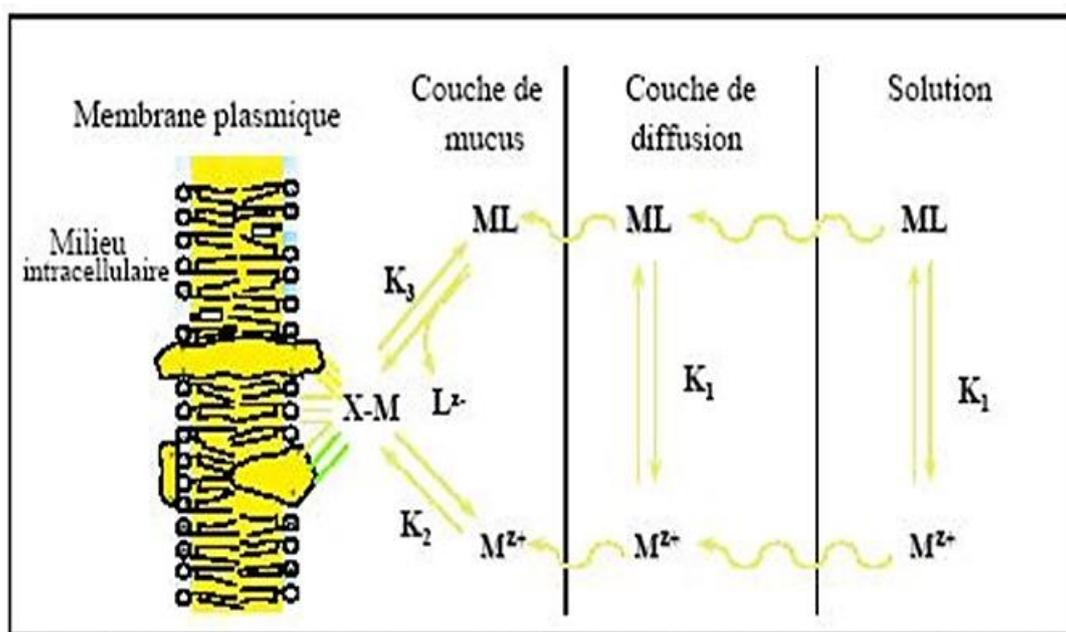


Figure I.1.4. Schéma récapitulatif du modèle de l'ion libre (D'après Campbell, 1995)(K1, K2 et K3) vitesse de réaction.

5. Mécanisme d'excrétion des métaux

Parallèlement aux étapes de pénétration et de répartition des contaminants au sein de l'organisme, de nombreux mécanismes physiologiques et biochimiques contribuent à les éliminer. Tous les organismes aquatiques piègent des métaux en quantités importantes mais pour beaucoup d'espèces, l'excrétion des métaux accumulés n'est pas négligeable. Les quatre processus principaux sont (Fig. I.1.5): la défécation, la perte via la surface perméable, la désorption passive et les granules d'expulsion (Phillips et Rainbow, 1994).

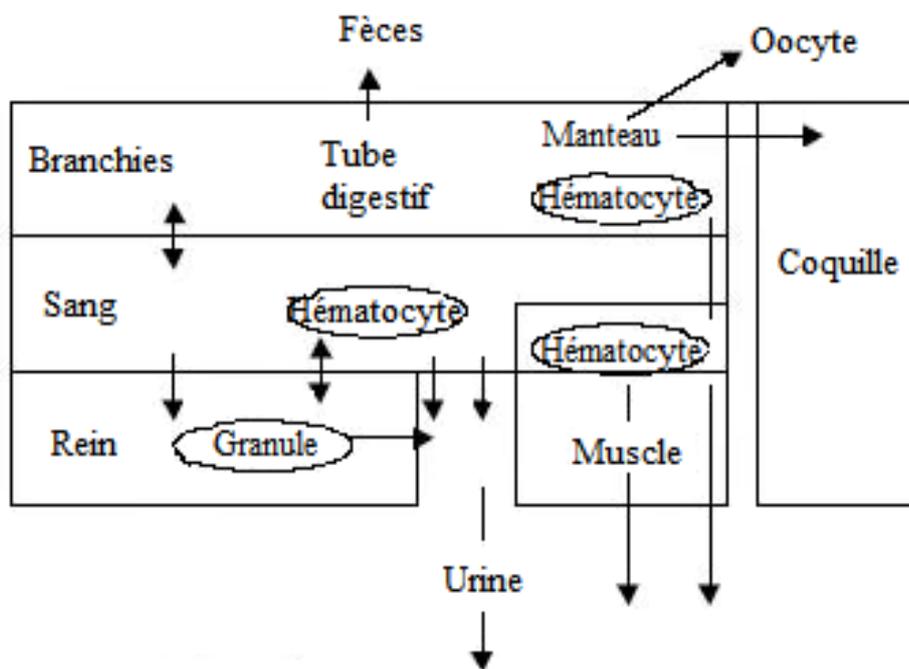


Figure I.1.5. Mécanismes d'excrétion des métaux chez les bivalves (George, 1980)

6. Mécanisme de séquestration des métaux : Organotropisme et Amplification

Après la capture et l'excrétion des métaux, le troisième facteur déterminant l'accumulation des éléments traces est la séquestration des métaux absorbés dans les tissus. Plusieurs mécanismes existent incluant les piègeages des métaux et la séquestration d'éléments dans des granules ou dépôts insolubles qui peuvent être ou non associés à des lysosomes (George et al., 1978; George, 1980; Amiard-Triquet et Caurant, 1994; Phillips et Rainbow, 1994). Après passage transmembranaire, les métaux sont présents dans les éléments figurés résultant de la phagocytose de vésicules formées lors de l'absorption du métal à l'état particulaire par pinocytose et/ou de la phagocytose d'agrégats protéiniques riches en cations divalents (George, 1980).

Ces granules ont été étudiées par Martoja et Martoja (1982) qui les considèrent comme des sites d'accumulation pour les déchets métalliques des différents processus physiologiques. Cette amplification a été constatée pour plusieurs contaminants organiques, et dans le cas des métaux, pour la forme méthyle du mercure (Fowler, 1982).

Pour Ramade (1992), la rémanence d'un contaminant associé à des transferts cumulatifs « proies contaminées-prédateurs » est à l'origine de ce processus. La

bioamplification des contaminants au sein des structures biocénotiques ne peut être abordée par une approche mono-factorielle.

Ce processus est lié à une conjonction de facteurs favorables (Boudou et al., 1983); la concentration du contaminant dans le milieu, stabilité des conditions, aptitude du contaminant à franchir les barrières biologiques, rémanence de la molécule à l'égard des mécanismes de dégradation (abiotiques et biotiques), transferts trophiques, types de réseaux alimentaires, durée de vie, etc...

En fait, la bioamplification est due à une intégration de l'ensemble de la structure biologique des écosystèmes.

7. Facteurs affectant la bioaccumulation des métaux : transferts et biotransformation ?

L'étude de l'interaction entre les contaminants et les barrières biologiques est d'un intérêt considérable pour la compréhension des phénomènes éco toxicologiques, particulièrement la bioaccumulation et les transferts à travers les chaînes trophiques.

Il est connu que les niveaux de concentrations métalliques dans les organismes ne sont pas le seul résultat de leur biodisponibilité dans l'environnement ; les processus impliqués sont très complexes et sont influencés par (1) le contaminant (taille de la molécule, spéciation chimique, etc.), (2) l'organisme récepteur (propriétés membranaires , composition chimique , processus actifs) et (3) l'environnement intra et extracellulaire (température , pH , etc.); les facteurs biotiques sont, quant à eux, liés aux espèces et surtout à leur anatomie (taille, nature des téguments, surface de contact) et leur physiologie (respiratoire, digestive, reproductive, etc.) ; et au sein d'une même espèce, l'âge donc la taille. Tous ces paramètres doivent être pris en ligne de compte (Boudou et al., 1983 ;Luoma, 1983 ; Simkiss et Taylor, 1995)

De nombreux auteurs rapportent la relation nette entre les concentrations de différents contaminants métalliques (Cd , Cu ,Fe , Mn , Ni , Zn) dans la moule et son poids (Cossa , 1980 ; Cossa et Rondeau, 1985 ; Cain et Luoma, 1986 ; Rainbow 1990 ; Stronkhorst,1992 ; Langston et Spence, 1995 ; Mikac et al,1996; Morono et al., 2001) et aussi toutes les fonctions physiologiques (nutrition/ filtration , croissance , reproduction , excrétion) du métabolisme de l'organisme indicateur sont dépendantes du poids par des équations allométriques (Bayne et Newel, 1983). Toutefois, les concentrations maximales en métaux dans

les moules apparaissent l'hiver et au début du printemps (Paez Osuna et al., 1995; Grant, 1996 ; Smaal et al., 1997; Carballal et al., 1998; Okanus et Stirling, 1998; Wong et Cheung, 2001; Rainbow et al., 2004 ;Bahnasawy et al., 2009 ;Belabed et al., 2013 ; Diop et al., 2016b).

8. Caractéristiques physico-chimiques du milieu environnant

Parmi les facteurs abiotiques, les facteurs physico-chimiques (températures, salinité, oxygène dissous, pH, etc.) du milieu joue un rôle essentiel puisqu'ils influent à la fois sur la forme physico-chimique des métaux (état de valence, adsorption-désorption sur les métaux en suspension, etc.) donc sur leur biodisponibilité, mais également sur le métabolisme des espèces (Osmo régulation, respiration, reproduction, activités trophiques, etc.) dont dépendent en partie les cinétiques d'accumulation et d'excrétion des métaux. Ces facteurs sont spécifiques d'un site et varient dans le temps (Karayücel et Karayücel, 2000).

9. Cycle de vie de l'organisme et variables environnementales

Les cycles biologiques tels que la nutrition, la croissance, la reproduction et l'excrétion ont un impact sur le processus de la bioaccumulation.

Les travaux de Boyden, (1974, 1977), de Cossa (1980) et de Fisher,(1988) ont révélés l'existence de relation entre la concentration du métal dans l'organisme et l'âge et le sexe de celui-ci. La concentration des contaminants est influencée par la croissance et les pertes en poids ; en particulier durant la période de maturation des gonades.

La croissance est caractérisée par une augmentation de la taille et du poids en fonction du temps et des variables environnementales. De ce fait le facteur saisonnier est important, et de nombreuses études ont montré que les concentrations métalliques mesurées chez les espèces marines varient saisonnièrement (Majori et al., 1978 ; Cossa., 1980 ; Cossa et Rondeau, 1985; Lee et al.,1996 ; Bei et al., 1998 ; Wright et Mason, 1999 ; Kaimoussi et al., 2000; Orban et al., 2002 ; Khati et al.,2008). Les variations saisonnières peuvent être causées par les combinaisons de plusieurs facteurs directement corrélés au poids incluant la température, la biodisponibilité en nourriture, la croissance et la reproduction mais aussi d'autres facteurs indépendants tels que la modification du cycle biogéochimique et de la biodisponibilité des métaux(Fig.

I.1.6).

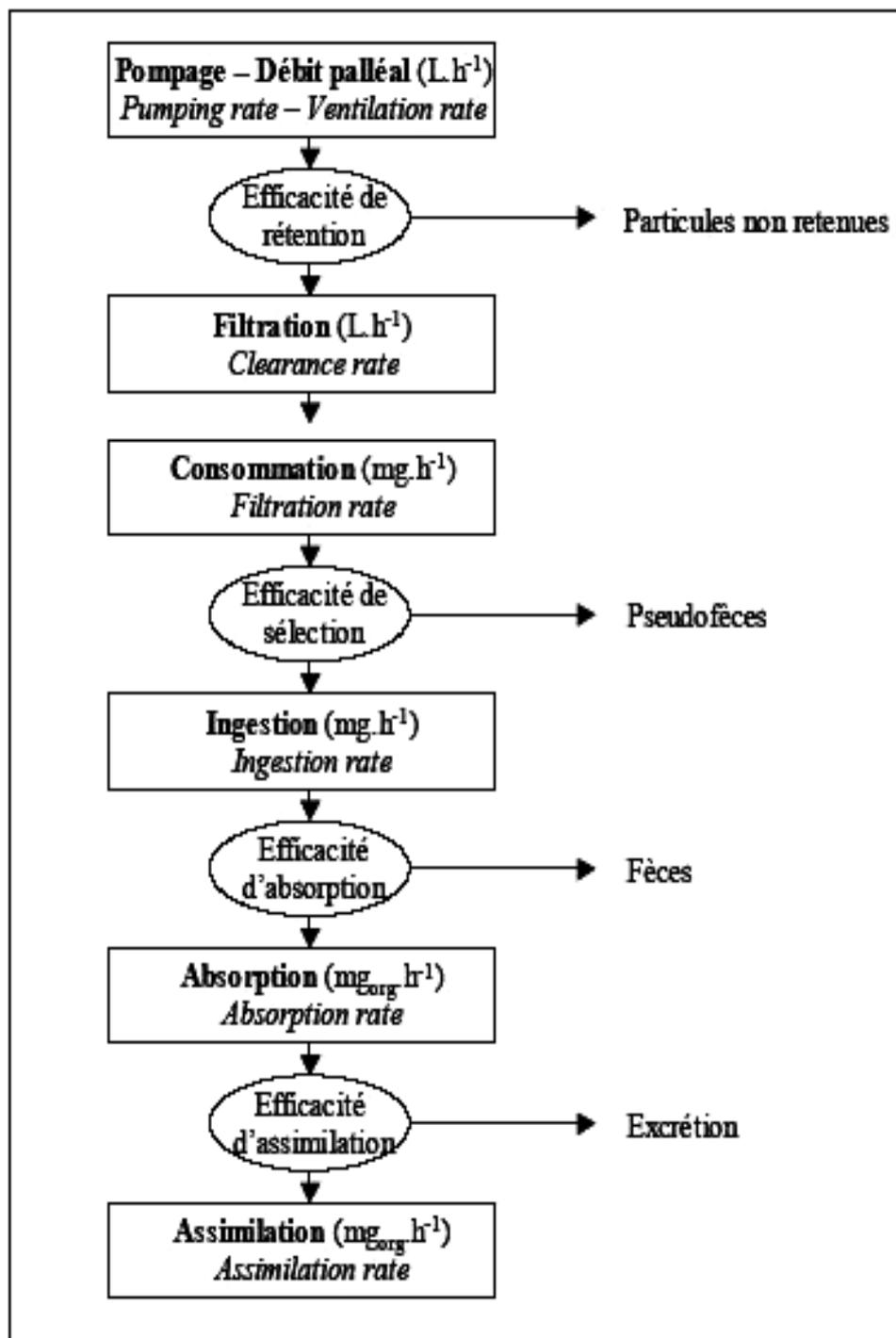


Figure I.1.6. Schéma des différentes étapes de la nutrition des bivalves (in Casas, 2005).

10. Interactions multifactorielles

La qualité et la quantité de la nourriture ingérée agissant sur la bioaccumulation, directement en modifiant l'assimilation des métaux (flux entrant, biodisponibilité), ou indirectement sur la croissance de l'organisme indicateur (Wang et Wong, 2003) et sont corrélés à l'action de plusieurs paramètres hydrobiologiques: les substances humiques et fulviques (Gagnon et Fisher, 1997), la part de phase dissoute et particulaire dans la nourriture (Wang et Fisher, 1997a ; 1997b ; Allison et al., 1998), les quantités du seston (Riisgard et al., 2003), le carbone organique dissous et particulaire (Pan et Wang, 2004) et le type du sédiment (Griscom et al., 2000).

La compréhension des mécanismes de transfert métallique et d'accumulation à différents niveaux de la pyramide trophique requiert des études et des approches écologiques (production primaire, cinétique de sédimentation et de l'apport en matière organique en suspension), toxicologiques (biodisponibilité des métaux et bioaccumulation) et physiologiques (Activités nutritives, ingestion et excrétion) ; Ces trois facteurs (Fig. I.1.7) sont liés et vont intervenir dans ces interactions entre les composés métalliques et les barrières biologiques.

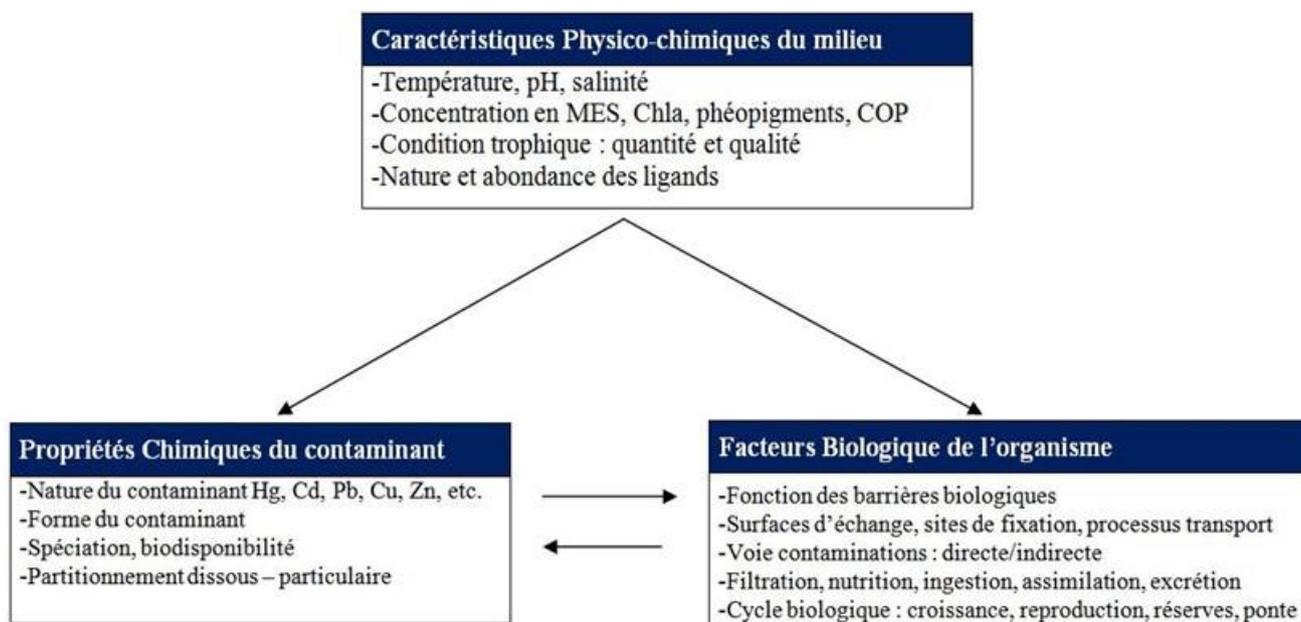


Figure I.17.Présentation schématique des trois groupes de facteurs interagissant dans le processus de bioaccumulation des métaux traces chez la moule (In Casas, 2005).

L'étude de la contamination est assez complexe et se heurte à cette complexité des mécanismes, due à la diversité des facteurs écologiques (biotiques et abiotiques) et des caractéristiques de la contamination, à leurs variations et à leurs interactions dans l'espace et dans le temps (Fig.I.1.8).

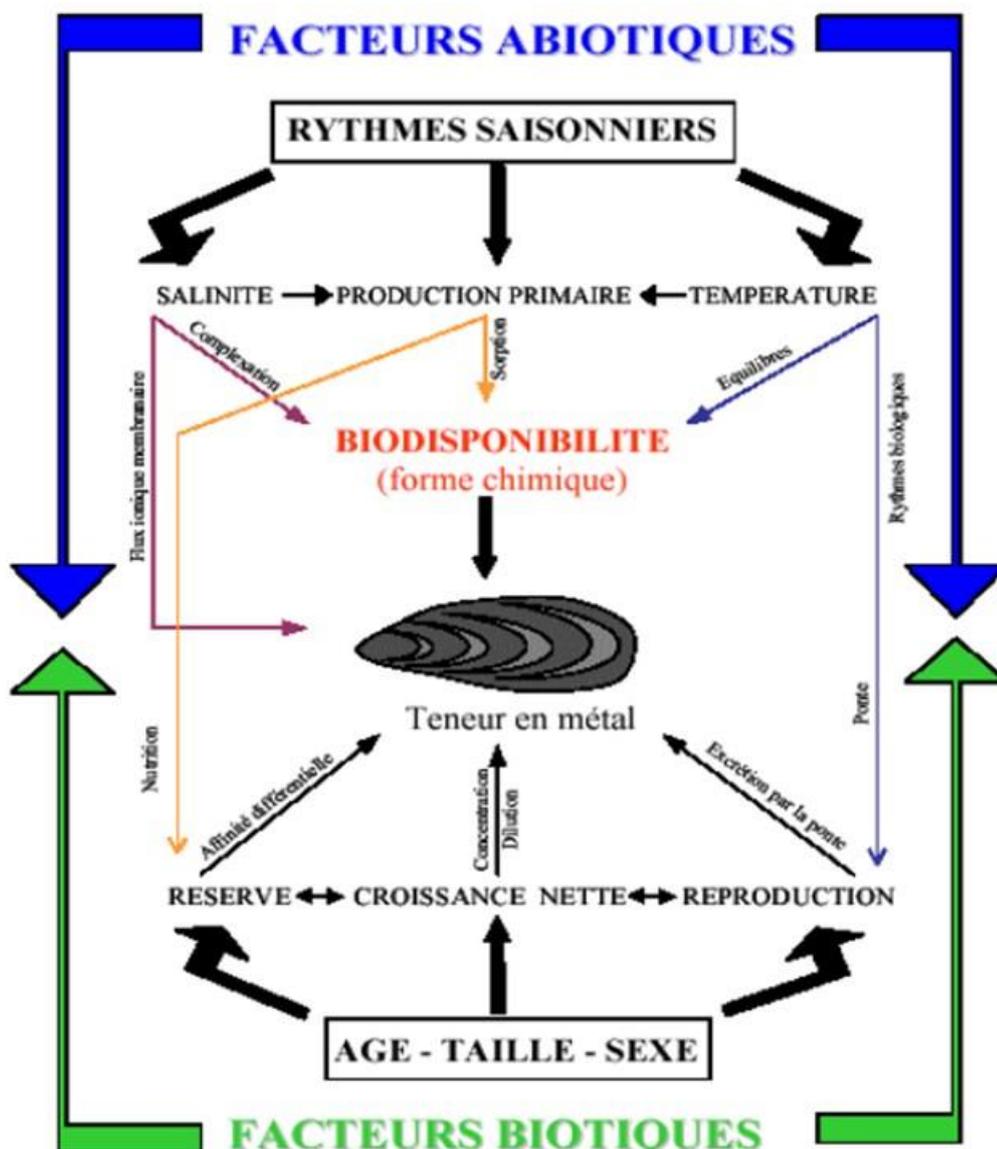


Figure I.1.8. Paramètres biotiques et abiotiques conditionnant la bioconcentration chez la moule (adapté de Cossa, 1987 par Laurier, 2001).

CHAPITRE I.2 : GÉNÉRALITÉS SUR LA BIOLOGIE ET L'ÉCOLOGIE DE L'ESPÈCE ÉTUDIÉE

1. Généralités sur le Mulet méditerranéen (*Mugil cephalus* Linné 1758)

- Nom latin : *Mugil cephalus* (Linné 1758) (Fig. I.2.1).
- Mugilidés (Perciformes) (FAO, 1985)
- Nom vernaculaire : Mulet à grosse tête, Mulet cabot, Muge
- Rang taxonomique : Espèce
- Autres appellations : Le Mulet, muge, capito, cabot, boutargaou, cappochiu, caridou, sautereau, yolnégré (France) bouri (Algérie, Egypte, Tunisie, France) .
- Noms étrangers : **Anglais** : Flathead mullet, Common grey mullet, striped mullet ; **Allemand** : Grossköpfige Meeräsche, Harder, Gewöhnliche Meeräsche ; **Espagnol** : Mujol, Llissallobarrera, cabezudo, lizarra; **Italien** : Cefalo vero, cefalocomune, mussaomassum; **Danois** : Storkvedet multe, **Mauritanie** : zoule, **Sénégal** : Diabaï, guiss; **Zoule (Mauritanie)**, Diabaï, guiss (**Sénégal**)
- Synonymes : *Mugil provensalis* Risso, *Mugil cephalus*, *Mugilashanteensis*, (Bleeker, 1863).



Figure I.2.1. Présentation du mulet à grosse tête «*Mugil cephalus* ». (Linnaeus, 1758).

2. Caractéristiques taxonomiques et morphologiques

2.1. Caractéristiques taxonomiques : *Mugil cephalus*

Tableau 1.2.1. Taxonomie de l'espèce *Mugil cephalus* (FAO, 1986).

CLASSIFICATION	
Règne	Animalia
Embranchement	Chordata
Sous-embranchement	Vertebrata
Super-Classe	Osteichtyes
Classe	Actinopterygii
Sous-classe	Neopterygii
Infra-class	Teleostei
Super-ordre	Acanthopterygii
Ordre	Mugiliformes
Famille	Mugilidae
Genre	Mugil
Nom binominal : <i>Mugil cephalus</i> (Linnaeus, 1758)	
Noms vernaculaires : Bourri	

Source : <http://www.aquamaps.org>

2.2. Caractéristiques morphologiques

Le *Mugil cephalus* a un corps allongé d'environ 35-50 cm, la littérature estime que des individus pourraient atteindre 120 cm pour un poids de 8 kg pour une durée de vie de 15ans (FAO, 1985), de section ovale et d'aspect robuste. Sa couleur est généralement gris argenté, bleuâtre, s'éclaircissant sur les flancs et le ventre clair. Parfois des lignes longitudinales grises et des reflets dorés sont présents sur la partie dorsale. La ligne latérale est rarement visible. Une petite tache noire est souvent présente à l'aisselle des pectorales. La tête aplatie est large, des paupières adipeuses sont bien développées et protègent les yeux proches du museau. Sa bouche possède des dents droites, denses et fines, habituellement sur plusieurs rangées. La commissure finit sous le niveau postérieur de la narine. Sa lèvre supérieure est fine et lisse.

Identification et quantification d'une matrice de métaux traces dans le milieu marin : Cas de la baie d'Annaba.

Il a deux nageoires dorsales : la première avec quatre épines et la seconde avec 8-9 rayons mous. La nageoire anale, jaunâtre, possède 8 rayons mous et 3 épines ; les nageoires pectorales ont 16-19 rayons ; l'écaille axillaire* pectorale est bien développée et fait environ un tiers de la longueur de la nageoire. Les nageoires ventrales, anale et le lobe inférieur de la caudale sont parfois de couleur jaune (mais pas forcément) (Bernardon et Vall, 2004) (Fig. I.2.2).

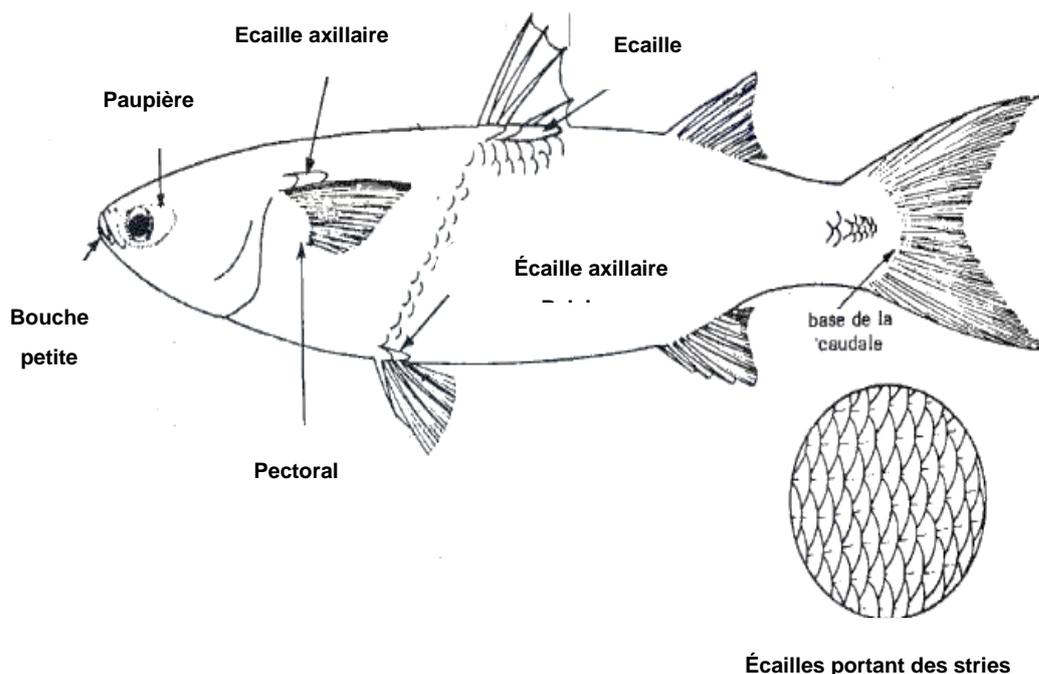


Figure. I.2.2 : Anatomie externe de *Mugil cephalus* (source : FAO, 1985).

Les espèces de ce genre se reconnaissent aisément, car le tissu adipeux recouvre la plus grande partie de la pupille. On note également la présence d'une écaille pectorale axillaire bien développée, (généralement plus de 30% de la longueur des pectorales). L'extrémité droite du maxillaire est non visible quand la bouche est fermée.

3. Ecologie de l'espèce étudiée

3.1. Distribution géographique et habitat

3.1.1. Distribution géographique

Comportement : forment des "troupe" plus ou moins importantes se déplaçant à la recherche de nourriture. Les Muges effectuent souvent des allées et venues entre lagunes et mer [migrations].

Mugil cephalus est cosmopolite dans les eaux tropicales côtières, subtropicales et les zones tempérées de toutes les mers. Sa répartition irait du Maroc à l'Angola (Ould Mohamed vall, 2004). L'espèce ne se différencie du *Mugil cephalus* d'Europe que par : la coloration jaune de ses nageoires, le nombre d'écaillés en ligne latérale toujours inférieur à 40 et une distribution plus large dans les mers tempérées.

La chaîne orientale de l'Océan Pacifique comprend la Californie du sud vers le sud jusqu'au Chili (Eschmeyer et al., 1983 ; Robins et Rayon, 1986 ; Thomson, 1951). Le Pacifique Occidental : du Japon en Australie. L'océan Indien occidental : de l'Inde à l'Afrique du Sud (Smith et Smith, 1986). Dans l'Océan atlantique occidental, on le trouve à partir de la Nouvelle-Écosse, Canada en allant au sud jusqu'au Brésil, y compris le Golfe du Mexique. Il est absent en Bahamas et en mer dans les Caraïbes (Robins et le Rayon, 1986). L'Atlantique Orientale : du golfe de Gascogne (France) et jusqu'en Afrique du Sud, y compris la Méditerranée et la Mer Noire (Thomson, 1951). Annoncé en Mer d'Okhotsk (Fedorov et al., 2003) (Fig. I.2.2).

Ces poissons d'eaux chaudes, supportent parfois de forts écarts de température et peuvent même être pêchés sous la glace dans certaines baies gelées.

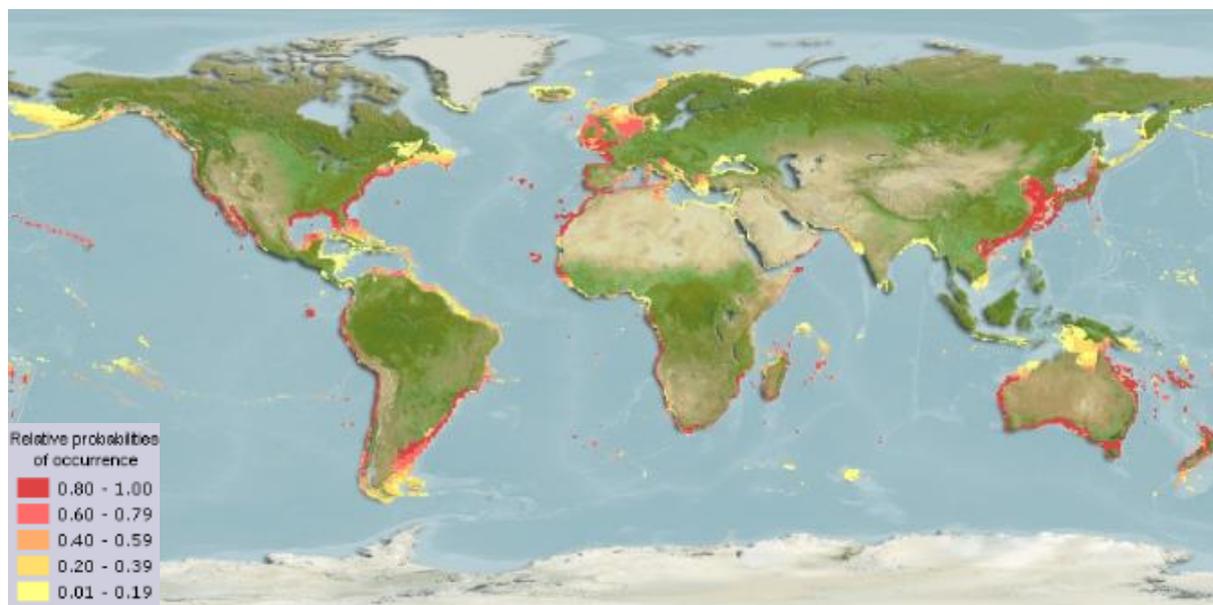


Figure I.2.3. Distribution géographique du mulot (*M.cephalus*).(<http://www.aquamaps.org>).

3.1.2. Habitat

Mugil cephalus a une distribution très large ; Vivant proche des côtes de toutes les mers tropicales, subtropicales et tempérées. Dans le Pacifique Est (de la Californie au Chili) et le Pacifique Ouest (du Japon à l'Australie, y compris en Polynésie et en Nouvelle-Calédonie. Observé en mer d'Okhotsk). Elle vit aussi dans l'océan Indien (de l'Inde à Afrique du Sud, en passant par Mayotte et La Réunion).L'espèce est présente dans l'Atlantique Ouest (depuis le Canada jusqu'au Brésil, répertoriée en Guyane) et dans l'Atlantique Est (du golfe de Gascogne à l'Afrique du Sud). Elle est également présente en Méditerranée et en mer Noire (Thomson, 1997 ; Harrison, 2003).

Ce sont des poissons euryhalins qui vivent généralement en bancs dans les eaux côtières et pénètrent dans les estuaires, les lagunes saumâtres et les eaux douces pour se nourrir.

Mugil cephalus semble être considéré aujourd'hui comme un poisson quelque peu exotique. C'est un poisson pélagique qui aime fréquenter les bords du littoral au point de se trouver dans les estuaires ou les étangs.

Les adultes sont trouvés dans les eaux dont la salinité s'étend de 0 à 75‰, alors que les juvéniles ne peuvent tolérer de telles variations de salinité qu'après avoir atteint des longueurs de 4-7 cm (FAO, 1985). Ils émigrent en groupes vers la mer ouverte pour le frai. Les larves se déplacent vers la côte dans les eaux extrêmement peu profondes qui procurent une protection contre les prédateurs ainsi qu'un environnement riche en nourriture. Après avoir atteint 5 cm de longueur, ces jeunes mulets se déplacent vers les eaux légèrement plus profondes.

Les mulets en général fréquentent les eaux sur des fonds meubles riches en végétation, Ils passent beaucoup de temps près du rivage autour des bouches de courant et des rivières ou dans des baies saumâtres, les admissions et des lagunes avec le sable ou des fonds de boue (Ould Mohamed Vall, 2004). Ils n'hésitent pas à pénétrer dans les eaux impures des ports, près des embouchures d'égouts ou' la nourriture est abondante (Reide, 2004), cependant ils ne sont pas de grands compétiteurs de la nourriture par rapport aux autres espèces. Les mulets sont cosmopolites des eaux côtières (Eschmeyer et al., 1983), et surtout de la mer méditerranée.

3.2. Alimentation

Mugil cephalus est une espèce omnivore, détritivore, pélagique côtière qui peut remonter les estuaires et les rivières. C'est un poisson grégaire qui vit sur les fonds sableux ou vaseux, souvent à moins de 10 m de profondeur. Poisson à alimentation diurne. il se nourrit de zooplancton, de larves, de déchets, d'algues, d'organismes benthiques, ainsi que de petits poissons. Leur long tractus gastro-intestinal et une portion stomacale ressemblant à un gésier leur permettent de filtrer et de digérer les détritiques organiques parmi les sédiments. Ils prennent également du sédiment qui aide dans la digestion de la nourriture dans le gésier. Les juvéniles se nourrissent principalement sur des micro-crustacés, des copépodes, des larves de moustiques et des débris de plantes (Sánchez 2002 ; Bekova et al., 2013 ; Kurma et Ramesh 2013 ; Sarr et al., 2013).

3.3 Reproduction de l'espèce

3.3.1. La Migration

Les migrations devraient être cycliques et prévisibles et couvrir plus de 100 km. (Riede, 2004) généralement les femelles migrant aux eaux marines en mer pour engendrer (Citoyen, 1980), mais retournant à l'eau douce pour l'alimentation (De Silva, 1980).

Les mullets sont des poissons migrateurs thalassotoques (catadromous), c'est-à-dire qui migrent vers la mer pour se reproduire (Bruslé, 1981). Liao (1981) définit 3 sortes de migrations: une migration des juvéniles de la mer vers les estuaires, une migration de reproduction et une migration des adultes vers la haute mer après quelques années. Pendant les mois d'automne et d'hiver, le mullet adulte migre loin en mer dans de grandes accumulations pour engendrer (Hill, 2004).

En hiver, il migre en eaux profondes, pour se rapprocher du littoral au printemps. En été, il entre dans les estuaires et remonte très loin de l'embouchure.

3.3.2. La Reproduction

Espèce gonochorique, il n'y a pas de dimorphisme sexuel visible. La reproduction a lieu généralement de juillet à octobre.

Ils se reproduisent en mer ; la période de reproduction varie avec la température de l'eau. La maturité sexuelle est atteinte chez les mâles à trois ans, une fois qu'ils atteignent une taille qui varie de 33 à 38 cm (Collins and Stender 1989) et chez les femelles à quatre ans, quand ils sont entre 40 à 42 cm. (Fisher et al., 1987). Les femelles peuvent pondre de 500000 à 3700000 d'œufs jaune pâle et légèrement flottants avec un diamètre qui varie de 0.72 – 0.78 mm. Les larves (2,4 mm) éclosent 48 heures après fécondation et dériveront dans le plancton en direction des côtes et estuaires.

Le model reproducteur général du *Mugil cephalus* comporte la migration vers la mer entre juillet et Octobre (Billard, 1997) les femelles frayent de 0.5 à 2.0 millions d'œufs par femelles, selon la taille de l'individu (Bester, 2004 ; Hill, 2004 ; Keith et al., 2000).

Le minimum engendrant la taille de femelles est entre 31 à 34 cm. Le *Mugil cephalus* est un poisson ovipare (Collins and Stender 1989). Commenant au début de l'automne, les grandes écoles de mullet s'agrègent dans les portées inférieures d'estuaires et aux embouchures dans la préparation pour la migration.

L'engendrement arrive dans des eaux profondes, de la mi-octobre à fin janvier, avec l'engendrement de sommet arrivant en novembre et décembre. Les larves et préjuveniles migrent alors aux estuaires côtiers où ils peuplent peu profond, réchauffent de l'eau dans la zone interne de la marée.

D'après Hickling (1970) le *Mugil cephalus* est l'espèce la plus féconde parmi d'autres mulets. Les larves et les prés juvéniles qui migrent vers l'estuaire semblent répondre à une combinaison des facteurs biotiques et abiotiques (Cambrony, 1983).

Ce poisson ne semble pas être gêné par les eaux polluées, pauvres en oxygènes et peu salines.

3.3.3. La Croissance

Le mullet à grosse tête peut atteindre une longueur maximale de 120 cm (FAO, 1993). Il est important de signaler que la croissance est différente selon les sexes. A âge égal la taille et le poids sont plus importants chez les individus femelles que chez les mâles.

Tableau I.2.2. La longueur moyenne (cm) en fonction du sexe chez *Mugil cephalus* (Brulhet, 1974).

Age	Mâle	Femelle
2 ans	21.1	35.5
3 ans	42.5	50.1
4 ans	49.3	58.9
5 ans	54.0	64.5

CHAPITRE II : PRÉSENTATION DE LA ZONE D'ÉTUDE

1. Situation géographique

La basse plaine de la Seybouse se situe au nord-est de l'Algérie à 600 Km à l'Est d'Alger, et appartient au système aquifère Annaba - Bouteldja (Fig.II.1). Ses limites naturelles sont :

- au Nord, la mer Méditerranée ;

- à l'Ouest le massif de Belelieta (287 m) et de Bouhamra (152 m) qui sont séparés du massif principal de l'Edough (1008 m) ;

- au Sud la chaîne numidique orientale (1411 m) ;

- enfin à l'Est, le prolongement oriental du système aquifère Annaba - Bouteldja.

La géomorphologie du site est caractérisée par une topographie plane sur l'ensemble de la plaine, marquée par des inclinaisons importantes aux bordures de la plaine, à la partie Ouest et Sud, due à l'anticlinal du massif métamorphique de l'Edough, Belelieta et celle de la chaîne Numidienne.

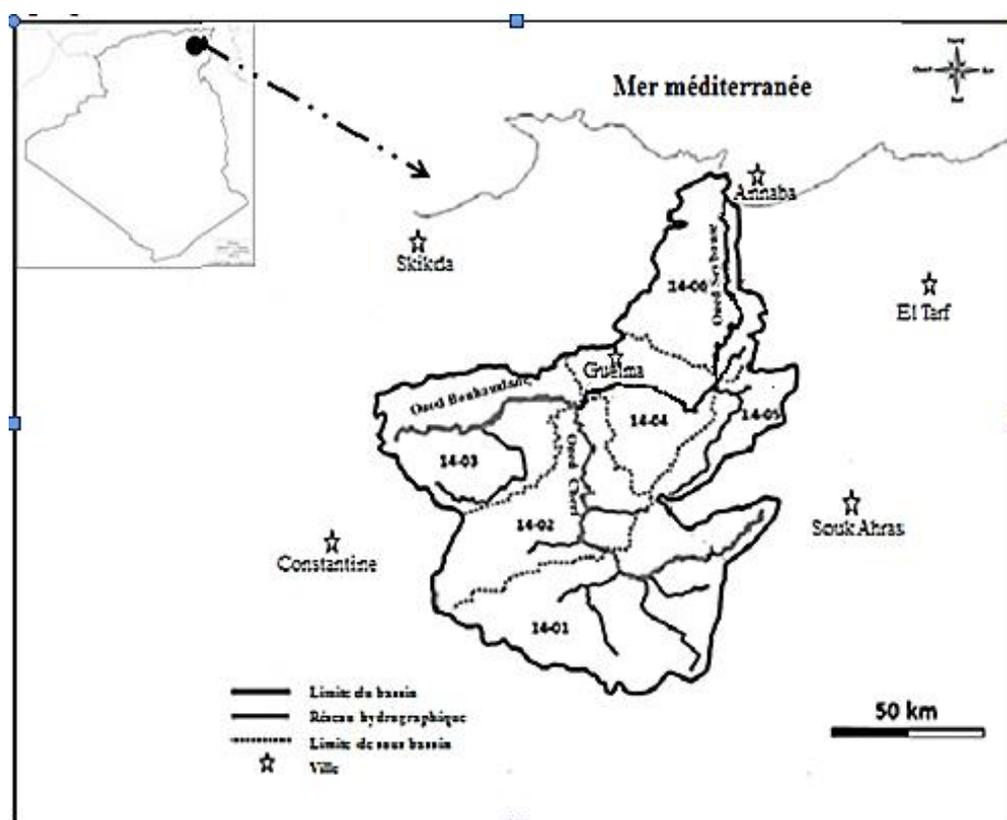


Figure II.1. Bassin de la Seybouse Actualisation (Données arrêtées au 31.12. 1999).

2. Le réseau hydrographique

Il est constitué par deux oueds principaux qui parcourent la plaine :

- l'oued Seybouse (second oued d'Algérie après l'oued Chélif), présente l'axe de drainage d'un bassin versant de 6471 Km² ;

- l'oued Meboudja, le dernier affluent de l'oued Seybouse, assure la vidange du lac Fetzara (L'exutoire d'un bassin versant endoréique de 515 Km²) par un canal d'assèchement de 14 Km.

3. Contexte socio-économique

Cette région est connue par sa grande activité agricole et industrielle. La population qui se trouve sur la zone d'étude atteint 500 000 habitants, elle est concentrée généralement au niveau des communes et des hameaux.

L'agriculture est observée sur l'ensemble de la plaine, avec une très grande variété de cultures, céréalières, maraîchères et arboricoles.

L'industrie est remarquable dans la région, elle se positionne surtout en bordure de l'oued Meboudja. Trois catégories d'industries sont observées: (1) industries lourdes (complexe Sidérurgique Arcelor mittal) ; (2) industrie chimique (complexe des engrais phosphatés et azotés FERTIAL); (3) industrie agro-alimentaire représentée par de petites entreprises (conserverie, minoterie...).

L'ensemble des rejets urbains et industriels se jette directement dans les oueds, sauf celui de l'usine FERTIAL qui envoie ces rejets directement dans la mer.

4. Détermination des aquifères et de leur géométrie

Pour la détermination des aquifères et leur géométrie nous avons eu recours à quatre outils: géologique, géophysique, sondages et hydrogéologique.

4.1. L'outil géologique

La Région d'Annaba a fait l'objet de plusieurs études géologiques, dont celle de Joleaud (1936), Hilly (1936), Vila (1980), Lahondère (1987). Ces études montrent l'existence de deux types de terrains, l'un sédimentaire et l'autre métamorphique (Fig. II.2).

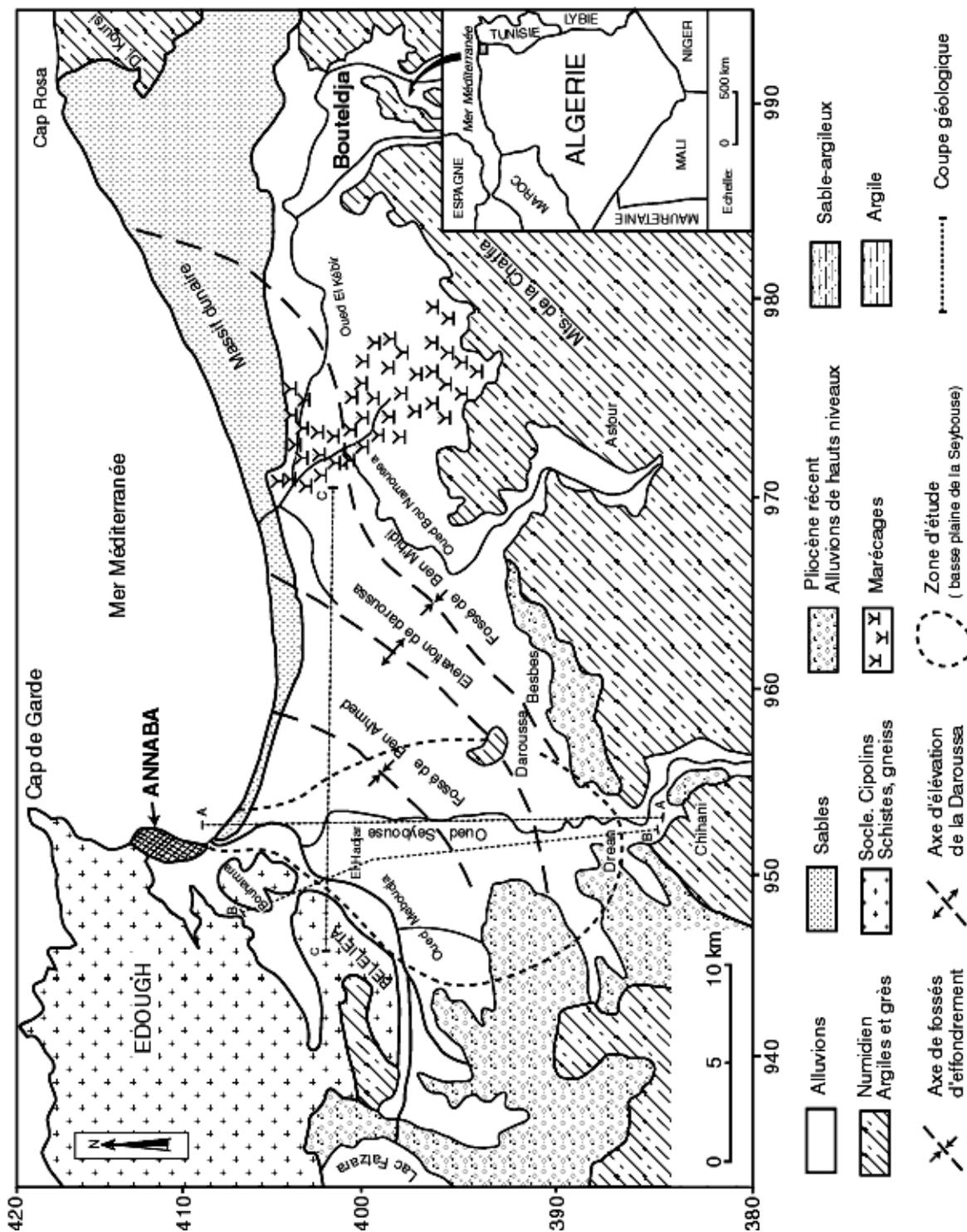


Figure II.2.Contexte géologique de la basse plaine de Seybouse (vila, 1980).

L'échelle stratigraphique de ces terrains se répartit du Primaire au Quaternaire :

✚ Le socle du Primaire : affleure à l'ouest dans le massif de Djebel Edough, Belelieta et Bouhamra, constitué par des roches cristallophylliennes qui se superposent en trois séries :(1) Série inférieure, représentée par des gneiss riches en biotite et sillimanite d'une épaisseur moyenne de 70 m, cette formation constitue le coeur de l'anticlinal du massif de l'Edough.

(2) Série intermédiaire, caractérisée par des schistes et des micaschistes riches en biotite, muscovite et du grenat et parfois avec des feldspaths souvent visibles à l'oeil nu. Cette série contient des marbres qui s'intercalent dans les formations des micaschistes sous forme de skarns;(3) Série supérieure, constituée par un ensemble de gneiss oreilles, schistes satinés, micaschistes grenat et amphibolites.

Ces trois séries du point de vue hydrogéologique sont peu importantes, sauf pour le gneiss altéré ou le cipolin fissuré qui peuvent constituer le siège d'une nappe d'eau souterraine.

✚ Le Secondaire affleure en dehors de la région d'étude, dans la partie sud, au niveau de la région de Guelma et Bouchegouf, 20-50 Km au sud de la zone d'étude (Fig.II.2). Les trois systèmes sont constitués par: (1)Le Trias, formé par une association de dolomies, calcaires dolomitiques et de gypse; (2) Le Jurassique, représenté par des dolomies noires et des schistes calcaireux; (3)Le Crétacé comporte des calcaires dolomitiques riches en foraminifères et des débris de rudistes.

✚ Le Tertiaire présente une épaisseur importante dans la zone d'étude avec trois systèmes: (1) L'Eocène inférieur: série transgressive formée de calcaire massif à faciès épinéritique ; (2) L'Oligocène comporte des niveaux argilo-gréseux numidiens qui forment le relief des montagnes du Sud de la plaine d'Annaba, son épaisseur atteint 150 m ; (3)Le Mio-Pliocène, constitue le remplissage graveleux et sablo-argileux du bassin de la plaine d'Annaba. Ces formations sont d'origine continentale, elles incluent des horizons graveleux et des niveaux de travertins qui constituent le réservoir de la nappe des graviers.

✚ Le Quaternaire où Joleaud (1936) a distingué trois niveaux : (1) Le Quaternaire ancien, constitué par des formations alluviales (argile, limon, sable, gravier et galets) constituant la haute terrasse, son altitude varie entre 75 et 150 m ; (2). Le Quaternaire moyen

correspond à la basse terrasse de 20 à 50 m, constitué par des argiles, et des sables. Elle supporte des terres cultivées. Cette terrasse se développe sur toute la région surtout au niveau de la vallée de l'oued Seybouse ; (3) Le Quaternaire récent correspond au sable des cordons dunaires littoraux et aux limons alluvionnaires de la Seybouse.

Cette description géologique a fait apparaître que dans la zone d'étude, seules les formations du Mio-Pliocène et du Quaternaire peuvent constituer des réservoirs d'eau importants. Par contre, les formations du Primaire et celle du Tertiaire (Eocène inférieur et Oligocène), qui apparaissent à l'entourage du site, sont rarement exploitées.

4.2. L'outil géophysique

Les travaux géophysiques réalisés par les géologues de la Société Nationale de Transport et de Commercialisation des Hydrocarbures (SONATRACH) en 1969, ont déterminé la structure profonde de la plaine à partir de résultats de la sismique réflexion. Cette dernière a permis de montrer l'existence d'un effondrement au sein du remplissage du Mio-Plio-Quaternaire de Annaba, qui se subdivise en deux fossés, celui de Ben Ahmed de direction N-S et celui de Ben M'hidi de direction NW-SE, les deux fosses sont séparées par l'élévation de Daroussa (Fig.II.3).

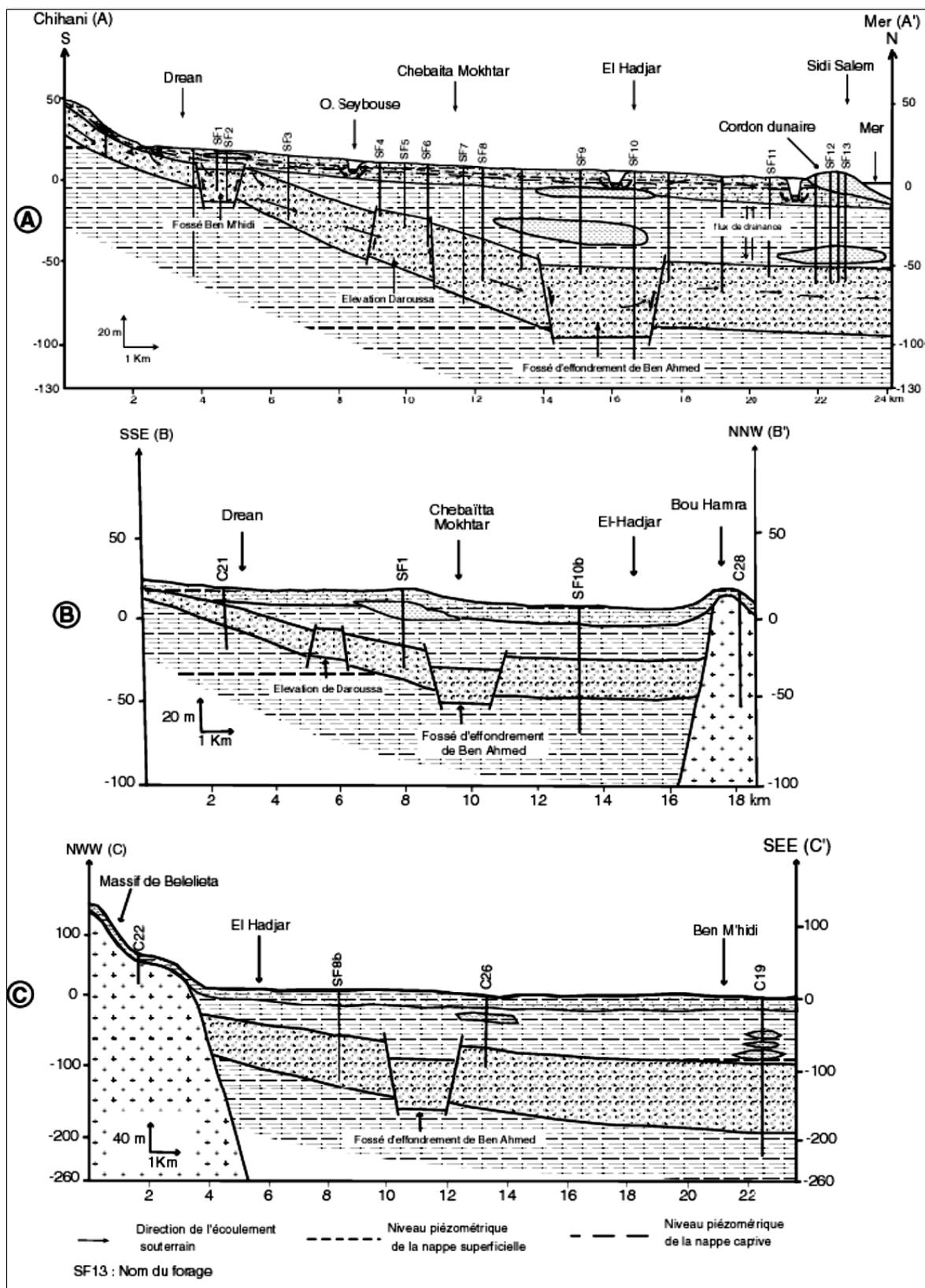


Figure.II.4 : Coupes hydrogéologiques au travers de la plaine d'Annaba (in Debieche, 2002).

4.4. L'outil hydrogéologique

En nous basant sur la description géologique des terrains ainsi que les caractéristiques hydrogéologiques de chaque formation, nous avons pu établir le tableau (Tab.II.1) qui synthétise et combine les caractéristiques géologiques et hydrogéologiques de chaque étage.

Tableau II.1. Description géologique et hydrogéologique de la plaine d'Annaba (in Debieche 2002).

Ere	Système	Lithologie	Epaisseur (m)	Log Strati-graphique	Hydrogéologie	
					perméabilité	type de nappe
Quaternaire	récent	sable	5-15		perméable	Nappe du cordon dunaire
	moyen	sablo-argileuse	0-20		semi-perméable	Nappe phréatique
	ancien	argile avec des lentilles sableuses	50-150		Imperméable à semi-perméable	substratum
Tertiaire	Pliocène	graviers et galets	10-150		perméable	Nappe des graviers
	Miocène	argile	250		imperméable	substratum
	Oligocène	Argilo-gréseux	150		semi-perméable	numidienne
	Eocène inf.	Calcaire massif	-		formations fissurées	Nappe Karstique
Secondaire	Crétacé	calcaire dolomitique	-			
	Jurassique	dolomie	-			
	Trias	dolomie, calcaire et gypse	-			
Primaire	supérieur	micaschistes et gneiss	-		formations altérées	Nappe du Socle métamorphique
	intermédiaire	schistes	-			
	inférieur	gneiss	-			

Le couplage des caractéristiques géologiques et hydrogéologiques des formations de la plaine, a permis de distinguer un ensemble du remplissage Mio-Plio-Quaternaire, capable de constituer deux réservoirs d'eau :

- le réservoir de la nappe superficielle, représenté par des alluvions argilo-limoneuses au niveau de la nappe phréatique et par les sables de la nappe du cordon dunaire ;
- le réservoir de la nappe des graviers, représenté par des galets et des graviers intercalés avec des lentilles de sable et d'argile.

5. Conclusion : Apports des méthodes à la connaissance des réservoirs

La combinaison de l'outil géologique, géophysique, et hydrogéologique a permis de déterminer la lithologie, la géométrie et les caractéristiques hydrodynamiques des différents réservoirs dont deux se présentent au niveau de la zone d'étude possédant des potentiels hydrauliques importants dans la région :

- le réservoir de la nappe superficielle, couvrant toute la plaine, constitué d'alluvions sablo argileuses et argilo-limoneuses de 0 à 20 m d'épaisseur, dont les caractéristiques hydrauliques sont réduites au niveau de la nappe phréatique et plus fortes au niveau du cordon dunaire.

- le réservoir des graviers, dont l'épaisseur varie entre 10 et 80 m est constitué par des galets et du sable. Il est situé entre un substratum argileux d'âge Mio-Pliocène et un toit argilo-limoneux. Cette nappe est superficielle dans la partie sud (Drean-Chihani) et profonde dans le Nord, elle est caractérisée par de bonnes caractéristiques hydrauliques.

L'observation de la géométrie des aquifères, la nature des industries existant au niveau de la plaine ainsi que les lieux des rejets, nous permettent de déterminer préalablement les endroits les plus exposés à la pollution: les eaux de surface de l'oued Meboudja à cause des multiples rejets, la nappe superficielle et la partie sud de la nappe des graviers vue la faible profondeur de ces deux nappes ainsi que le caractère perméable des formations.

6. Caractéristiques climatologiques et hydrologiques du sous bassin versant étudié

La bonne connaissance des conditions climatiques de la zone d'étude, des caractéristiques hydrodynamiques de l'aquifère et des directions d'écoulement des eaux souterraines est nécessaire dans la compréhension de l'évolution des éléments chimiques.

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à 4 parties déterminantes pour l'étude de la mobilité et la variation de la concentration des éléments chimiques.

- La climatologie de la zone d'étude
- L'hydrologie des eaux de surface
- L'hydrodynamique de la nappe superficielle
- L'hydrodynamique de la nappe des graviers

6.1 Climatologie de la zone d'étude

La zone d'étude se situe en bordure de la mer Méditerranée ; elle est donc caractérisée par un climat de type méditerranéen et son régime dépend ainsi de deux paramètres : les précipitations et la température.

La carte (Fig. II.5) réalisée par ANRH-GTZ, (2003), montre que la zone d'étude fait partie des régions les plus arrosées de l'Algérie du Nord. Les précipitations oscillent entre 600 et 800 mm/an.

Les précipitations

Les valeurs moyennes mensuelles des précipitations représentées dans la figure 13, montrent que les précipitations varient d'un mois à l'autre. Cette variation traduit une forte irrégularité entre les différents mois de l'année hydrologique. A ce titre le mois de Décembre reste le plus pluvieux de l'année. Les mois d'Octobre, Novembre, Décembre, Janvier, Février, Mars, Avril et Mai, se caractérisent par des précipitations supérieures à la valeur moyenne arithmétique. En revanche les mois de Juin, Juillet, Août et Septembre se caractérisent par des précipitations inférieures à cette dernière.

Les valeurs des précipitations annuelles moyennes permettent de caractériser la pluviosité de chaque année. L'année la plus pluvieuse est 2004/2005. Les moyennes des précipitations enregistrées sont respectivement de 987.7mm à la station les Salines, et de 940.3mm à la station Pont Bouchet. En revanche, l'année la plus sèche est 1996/1997 avec 422.8mm, pour les Salines, et 1987/1988 avec 372.4mm pour la station Pont Bouchet (D'après ANRH-GTZ, 2003) (Fig.II.5).

La saison hivernale est la plus pluvieuse avec un pic au mois de décembre, ce qui produit une recharge de la nappe et une dilution des éléments chimiques. Par contre l'été est chaud et sec avec une faible recharge surtout pour le mois de juillet ; ce qui produira une évaporation rapide de cette dernière.

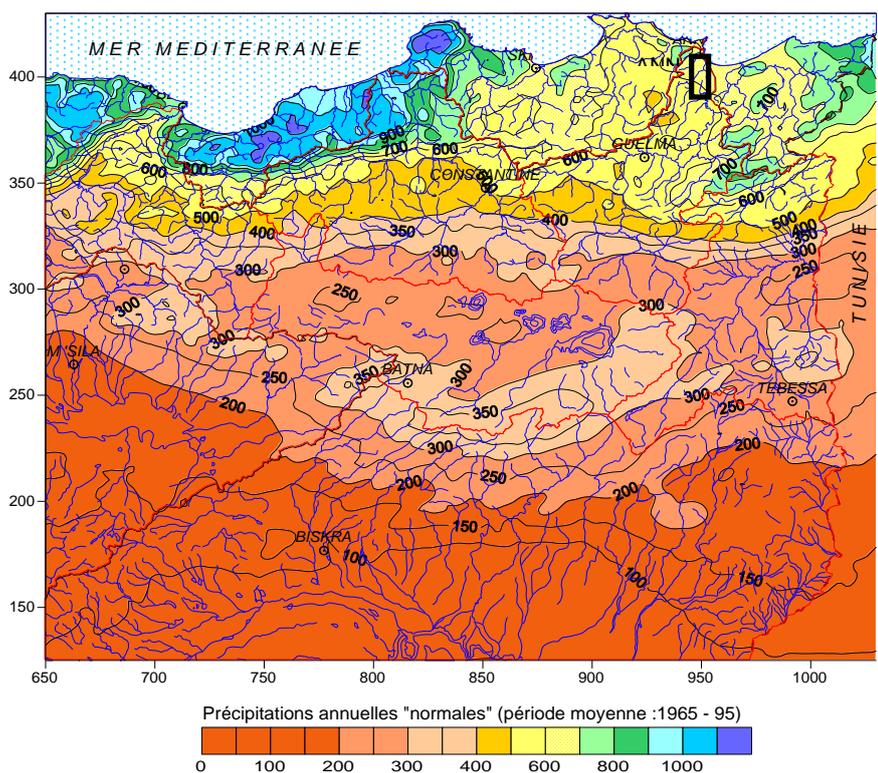


Figure.II.5 : Précipitations annuelles médianes « normales » (1965-1995)(D’après ANRH-GTZ, 2003).

La température

La température est un facteur climatique très important qui régit directement, en interaction avec les autres facteurs météorologiques (humidité, précipitation...etc) et biogéographiques, le développement de la végétation, le phénomène de l'évapotranspiration et ainsi que le déficit d'écoulement annuel et saisonnier.

La station de l'aéroport « les Salines » est la seule à enregistrer les températures ; les valeurs moyennes sont présentées dans le tableau II.2.

Tableau. II.2: Températures moyennes mensuelles de 1977à 2007 (station « les Salines »).

Station	Mois	S	O	N	D	J	F	M	A	M	J	J	A
Salines	Moy	22,93	19,97	15,55	13,03	11,36	11,82	13,23	15,06	18,23	22,23	24,8	25,69

Il ressort du tableau que la zone d'étude est caractérisée par un climat doux et humide en hiver, chaud et sec en été ; ce qui caractérise le climat Méditerranéen. Les températures élevées sont observées essentiellement pendant la période d'été de 20 à 25,69 ; les températures les plus basses sont observées pendant la période d'hiver, avec un minimum pendant le mois de janvier 11,36.

D'un point de vue hydrochimique, ces températures élevées en période estivale vont produire une évaporation de l'eau à l'origine d'une augmentation de la concentration des éléments chimiques dans la nappe.

Hydrologie de surface

L'écoulement des eaux de surface est un facteur important dans la compréhension de la mobilité et la variabilité des éléments chimiques ; car la disponibilité potentielle de l'eau est étroitement liée à son réseau hydrographique et au comportement hydrologique d'un cours d'eau, c'est-à-dire son régime. Elle consiste à déterminer l'origine des différents apports des oueds, les différents paramètres qui influent sur les variations du débit et la relation oued-nappe.

Morphologie de l'oued :

Le bassin de l'oued Seybouse est l'un des plus grands bassins hydrographiques en Algérie, sa superficie est de l'ordre de 6471 km. L'oued prend naissance dans les hautes plaines de Haracta et de Sallaoua au niveau de Ain Abid et de Sedrata et se termine dans la mer Méditerranée, au nord, après un parcours de 160 km.

La zone d'étude est située à l'aval de l'oued Seybouse, elle s'étend sur une superficie de 200km, elle comprend deux oueds : La basse vallée de l'oued Seybouse ; L'oued Meboudja, le dernier affluent de l'oued Seybouse, assure la vidange du lac Fetzara par un canal de 14 km

▪ Débit de l'oued Seybouse

Le débit de l'oued Seybouse varie entre 0 et 100 m.s ; ce débit peut atteindre jusqu'à 630 m.s pendant les fortes averses (1-1.1985). Selon l'ANRH le débit de l'oued Seybouse est plus important que celui de l'oued Meboudja.

▪ Effet des variations spatiales de la précipitation sur le débit de l'oued

Pour expliquer ce phénomène, nous avons suivi l'évolution du débit de l'oued Seybouse au niveau de la station de Merbeck en fonction de la hauteur mensuelle des précipitations au niveau de deux stations de mesure : L'une en aval de l'oued Seybouse (station Pont Bouchet) et l'autre en amont de l'oued (station Ain Makhoulf). Les données ont été enregistrées pendant la période s'étalant de 1980 à 1999 (ANRH- Annaba).

Les variations spatiales de la hauteur des pluies pendant la période d'octobre 1984 à mai 1985, montrent bien l'effet de la variation spatiale de la précipitation sur la variation du débit de l'oued (Tab. II.3).

Le tableau II.3, montre que les pluies locales ne produisent pas de crues ; pendant le mois d'octobre 1984, une averse a été enregistrée en aval de l'oued (254 mm au niveau de la station Pont Bouchet et 53mm à Ain Makhoulf) et a produit un débit de 2,7m³/s. En revanche, les pluies de décembre 1984 qui ont arrosé tout le bassin versant (232 à la station Pont Bouchet et 257mm à la station Ain Makhoulf), ont produit un débit de 630m³/s au mois de janvier 1985.

Cette différence de débit entre les deux périodes montre que le débit des oueds est lié aux apports de l'ensemble du bassin versant, à la hauteur des précipitations, à la durée et à la répartition spatiale des précipitations.

La composition des eaux de l'oued sera liée aux différentes formations géologiques parcourues par les eaux de surface, et à l'importance du débit des rejets par rapport au débit de l'oued. Pendant la période des fortes pluies, la chimie des eaux des oueds sera diluée par les eaux de pluies.

Tableau II.3. Evolution du débit en fonction des précipitations (d'octobre 1984 à mai 1985) in Debieche, 2002.

Date	Précipitation mensuelles (mm.mois ⁻¹)		Débit (m ³ .s ⁻¹)
	Pont Bouchet	Ain Makhlouf	Merbeck
Oct-84	23.3	53	0.492
Nov-84	45.1	16	2.685
Déc-84	232.3	257.6	n.m.
Jan-85	79.	38.5	630.4
Fév-85	34.6	39	22.52
Mars-85	125.4	83	14.56
Avr-85	43.7	34.5	27.28
Mai-85	44.1	48	25.88

▪ **Les variations mensuelles du débit en fonction des précipitations journalière**

Un suivi mensuel du débit de l'oued a été effectué au cours de l'année 1985 et celle de 1999 ; les résultats montrent l'existence de variations saisonnières ; pendant la période des hautes eaux (décembre –avril) le débit varie de 10 à 50 m s ; il est à l'origine d'une dilution des eaux de l'oued. Pendant la période des basses eaux (juin – novembre) le débit est faible (de 0 à 10ms), ce qui sous l'effet des rejets et de l'évaporation va augmenter les concentrations des différents éléments chimiques.

✚ **Hydrodynamique des eaux souterraines :**

La plaine de Seybouse renferme trois nappes souterraines, deux sont superficielles (la nappe du cordon dunaire et la nappe sablo-argileuse) et une troisième peu profonde dans la partie sud et profonde dans la partie nord (nappe des graviers).

✚ **Bilan hydrodynamique : oued-nappe superficielle-nappe des graviers**

Le système aquifère présente deux types d'eaux :

Identification et quantification d'une matrice de métaux traces dans le milieu marin : Cas de la baie d'Annaba.

▪ Les eaux de surface : les entrées principales sont représentées par les apports d'eau qui proviennent de l'ensemble du bassin versant de la Seybouse. Les apports du lac de Fetzara à travers l'oued de Meboudja, ainsi que les différents rejets urbains et industriels qui se déversent directement dans l'oued. Par contre, les sorties sont représentées par l'exutoire de l'oued qui se jette au niveau de la mer.

▪ Les eaux souterraines : les entrées principales sont représentées par les apports des pluies et les infiltrations à partir des bordures (socle métamorphique de la partie Ouest et les grés Numidien de la partie Sud). Par contre, les sorties sont liées à l'évapotranspiration, les fuites d'eaux souterraines vers l'extension Est de la nappe.

D'autres échanges peuvent se produire entre la nappe libre et la nappe des graviers par effet de drainante et entre l'oued et les deux nappes par effet d'échange oued-nappe.

Le calcul du bilan hydrodynamique des trois nappes (ANRH, Annaba), a été fait avec une erreur qui varie de 2% à 10% (fig.19).

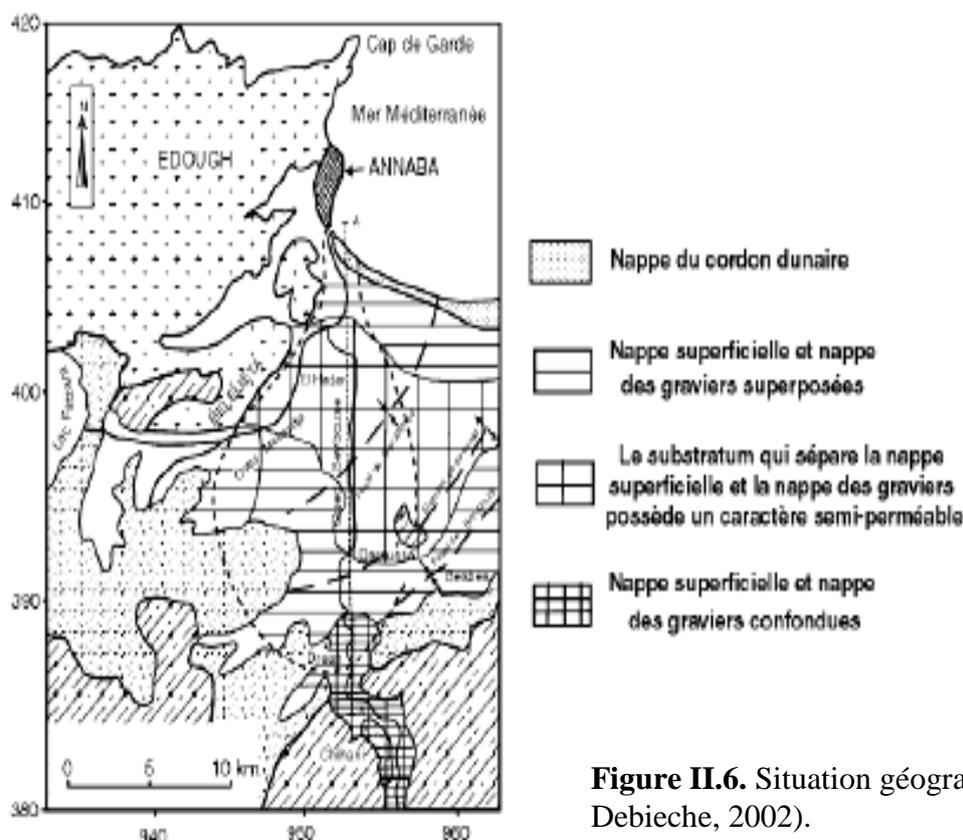


Figure II.6. Situation géographique des nappes (in Debieche, 2002).

L'alimentation principale de l'oued est représentée par le réseau hydrographique (938 10 m³ an) et la sortie principale par le déversement vers la mer (867 10 m³ an) (Fig.II.7).

La nappe superficielle, est alimentée par les pluies (16,7 10 m³ an) et la sortie par drainage de la nappe libre vers la nappe des graviers (22 10 m³ an).

En ce qui concerne la nappe des graviers, l'entrée principale par effet de drainage (22 10 m³ an) et la sortie par les fuites vers l'exutoire Est de la nappe.

Le calcul du bilan hydrodynamique des trois nappes montre que le renouvellement d'eau le plus important est observé au niveau des eaux de surface par un volume de (941 10 m³ an), suivi par la nappe superficielle (24,4 10 m³ an) et enfin, la nappe des graviers (17,8 10 m³ an).

Le calcul du volume d'eau de renouvellement indique que les deux nappes ainsi que les eaux de l'oued présentent un capital hydraulique de haute valeur puisque les ressources renouvelables sont importantes.

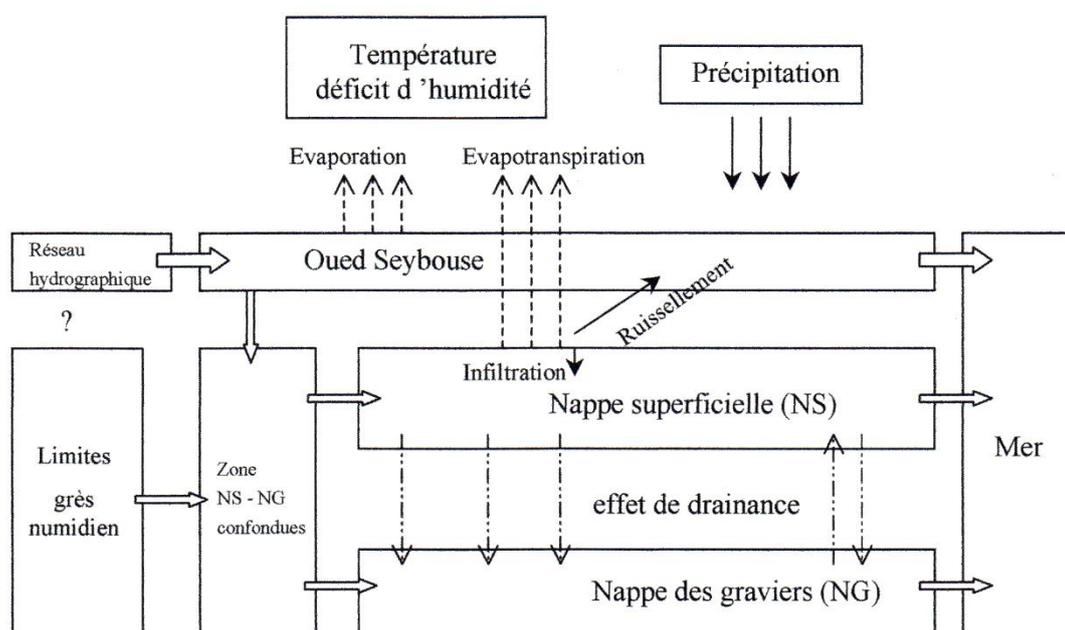


Figure II.7. Bilan hydrodynamique entre oued – nappe superficielle – nappe des graviers (in Debieche 2002).

7. CONCLUSION

L'ensemble de cette étude, a permis de déterminer les principales caractéristiques climatologiques et hydrodynamiques de la zone d'étude.

Un climat de type méditerranéen a été mis en évidence avec un hiver pluvieux et un été sec ; ce qui produit des modifications périodiques de la chimie des eaux par l'effet de dilutions pendant les périodes pluvieuses et par l'effet de l'évaporation pendant les périodes sèches.

Trois ressources potentielles en eau (les eaux de surface, la nappe superficielle et la nappe des graviers) ont été mise en évidence: ces eaux sont vulnérables à la pollution, du fait de l'absence de toute surveillance des oueds et du déversement direct des rejets urbains et industriels dans ces derniers.

Le calcul du bilan hydrique par la méthode de Thornthwaite, a permis de quantifier la hauteur de la précipitation annuelle (600 m), 60% partent sous forme d'évaporation, 26% sous forme de ruissellement et le reste 14% sous forme d'infiltration vers la nappe.

CHAPITRE III : MATÉRIEL ET MÉTHODES

1. Présentation de la baie d'Annaba

La ville d'Annaba est située dans la partie Nord-Est de l'Algérie, la baie d'Annaba est limitée par les deux caps ; Rosa à l'Est $8^{\circ}15'E$ and $36^{\circ}58'N$) et Garde à l'Ouest ($7^{\circ}47'E$ and $36^{\circ}58'N$), distant d'environ 40 km l'un de l'autre (Fig.III.1) avec une profondeur maximale qui ne dépasse pas 65m (Anonyme, 1976). Le plateau continental est accidenté et nettement restreint au nord du Cap de Garde (4.5milles), puis s'élargit dans la baie jusqu'à 27 km pour se rétrécir légèrement à l'Est au voisinage du Cap Rosa (Vaissière et Fredj, 1963). La baie reçoit les eaux douces par le biais de deux oueds : le Mafrag à l'Est et la Seybouse au Sud – Est, dont le débit est très irrégulier suivant les saisons. Ces oueds apportent des matières minérales et organiques de différentes origines terrigène, agricole, domestique et industrielle (Khélifi-Touhami et al., 2006 ; Ounissi, 2007). De plus la zone reçoit d'autres rejets des effluents urbains (Khammar, 2007) et industriels de plusieurs usines installées sur la côte, en particulier les produits phytosanitaires de FERTIAL prêt de la rive au Sud de la baie (Saker, 2007). Il est caractérisé par un plateau continental très étroit, c'est ainsi que la plateforme continentale avance jusqu'à 10 milles seulement au large (Gruvel, 1926). Ce plateau continental est non seulement étroit mais il est également accidenté, surtout au voisinage des deux caps (Gruvel, 1926). Il est nettement restreint (4,50milles) au Nord du cap de Garde, puis s'élargit dans la baie jusqu'à 14,50 milles et se rétrécit légèrement à l'Est (Vaissière et Fredj, 1963).

La connaissance des caractéristiques hydrodynamique est d'une importance primordiale dans les études écologiques et biologiques des organismes benthiques ; car il existe une relation étroite entre la composition biologique des fonds et l'effet des courants de la houle, des vagues et des marées. En effet, beaucoup d'espèces benthiques notamment en ce qui concerne celles qui mènent une vie sessile dans les étages supérieurs, se répartissent en fonction de l'intensité hydrodynamique, et on parle ainsi d'espèce benthique de mode calme ou moyen ou encore battu, selon les exigences écologiques des différents benthontes (Pérès, 1961 ; Pérès et Picard, 1964 ; Pérès, 1976 ; 1978). Le régime des courants dans la baie d'Annaba (Fig. III.1), est représenté par le schéma général qui se présente comme suit : à l'ouverture de la baie, après le Cap de Garde, se fait sentir une circulation générale méditerranéenne, orientée d'Ouest en Est avec une vitesse fluctuante selon les saisons et qui

pourrait atteindre 0,50 à 1 m. s⁻¹ (Anonyme, 1976). Ce courant relativement permanent, tend à se propager dans l'échancrure de la baie, en s'infléchissant vers le Sud-Est en diminuant d'intensité jusque vers 0,50 m. s⁻¹. Le courant décolle de la face Sud-Est du cap de Garde en direction de l'embouchure de l'oued Mafrag. Toutefois, on note de lents tourbillons plus ou moins vastes prenant naissance au Cap de Garde et qui s'étendent au Sud et au Sud-Est du port.

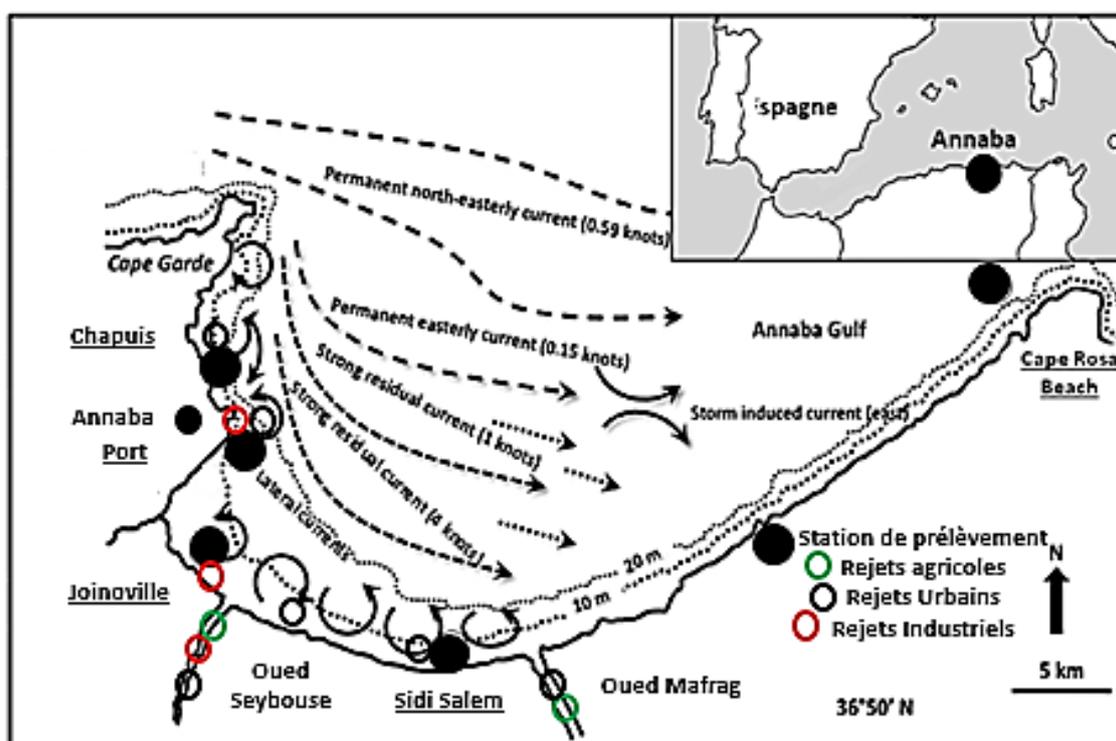


Figure III.1. Position géographique du golfe d'Annaba et stations d'échantillonnage ; et principaux courants et processus marins contrôlant la dynamique marine à l'intérieur de la baie (Belabed et al., 2013b, Modifié).

2. Apports d'eaux douces

L'apport d'eaux douces drainées dans la zone littorale par les rivières et les eaux usées transportent sous forme de particules solides ou dissoutes de nombreuses substances qui conduisent à des envasements par transport, et étalement de fines particules par les courants (Lacaze, 1993). Ces apports terrigènes riches en matières organiques viennent se surimposer aux sources marines naturelles et provoquent certaines modifications du faciès sédimentaire par colmatage des sédiments grossiers et concentration de divers polluants (Loeiliet et

Leveau, 1985). La baie d'Annaba reçoit des rejets directs de plusieurs industries installées sur la côte, en particulier celle des produits phytosanitaires (Fertial). Elle reçoit également les eaux usées urbaines qui ne subissent qu'un traitement sommaire. De nombreuses autres sources d'eaux usées sont réparties tout le long du littoral (Oued Seybouse, Oued Boudjemâa, Rizi Amor) (Kerdoussi, 2010).

2.1. Sources de pollution dans la Baie d'Annaba

La région d'Annaba est considérée comme étant un pôle industriel très important en algérie. Le complexe d'engrais (FERTIAL), les unités laitières (ORELAIT) et les unités métallurgiques (PROMETAL, SIDER), le complexe sidérurgique d'El Hadjar sont les principales sources de pollution industrielle dans la Baie d'Annaba. Elles rejettent des volumes importants d'eaux usées dans la baie, estimés à 225 million de m³ (METAP 1994). Tous ces rejets industriels sont acheminés vers la baie d'Annaba via les Oueds Seybouse et Boudjemâa. Le tableau III.1 résume les activités industrielles qui contribuent de façon incontestable à la pollution dans la baie d'Annaba.

3. Choix des stations de prélèvement

Dans la baie d'Annaba, nous avons retenu cinq stations. Ils ont fait l'objet de prélèvements d'échantillons des eaux de surface ; des sédiments superficiels et de poissons *M.cephalus* durant l'année 2016. Quatre en fonction de leur position par rapport aux sources « potentielles de pollution », et une cinquième station loin de toute activité anthropique.

► **Station 1 « Sidi Salem »** Sidi Salem (36°52'03"N, 07°46'29"E):

Elle est située à proximité de l'embouchure de l'oued Seybouse. Cette partie de la baie constitue le réceptacle de l'ensemble des rejets industriels, agricoles que l'oued Seybouse charrie.

► **Station 2 « Seybouse »** Joinoville (36°52'14"N, 07°46'10"E) :

Elle est située à 500 mètres de l'usine de fabrication d'engrais chimiques Fertial. Le fond marin est très perturbé, il est recouvert d'une épaisse couche de phosphogypse. Elle reçoit des rejets urbains, domestiques et industriels.

Tableau. III.1: Diverses sources de pollution de la Baie d'Annaba (Belabed, 2006).

	Lieu D'implantation	Nature des effluents liquides	Milieu récepteur
ASMIDAL	El Bouni	Eaux de process (Chargée de résidus chimiques) - eaux de refroidissement	Mer
EN-FERPHOS	Port	- eaux usées domestiques	Mer
SONELGAZ	Port	-Eaux de refroidissement	Mer
ENCG	Port	- eaux usées domestiques - eaux usées industrielles	Mer
ONAB N°=1	Port	- eaux usées domestiques	Mer
ENTPL	Zone industrielle Pont Bouchet	- eaux usées domestiques	Oued Seybouse
CARREAUX-GRANITO	ZI pont Bouchet	-eaux usées industrielles (Ponçage)	Oued Seybouse
ORLAIT	Lallelick (El Bouni)	-eaux usées industrielles (Lactosérum)	Oued Seybouse
ENCC	ZI pont Bouchet	-eaux de refroidissement	Oued Seybouse
FEROVIAL	Lallelick (El Bouni)	- eaux usées domestiques -eaux de refroidissement	Oued Seybouse
HYDRO-CANAL	ZI pont Bouchet	-eaux usées industrielles	Oued Seybouse
14EN-SIDER	Sidi Amar	-eaux usées industrielles -eaux de refroidissement	Oued Meboudja
PROSIDER (CHAIBA)	Sidi Amar	-eaux usées industrielles	Oued Meboudja
ERWA	ZI Meboudja	-Eaux de lavage	Oued Meboudja
SNLB	Annaba	- eaux usées domestiques	Oued Boudjima
EMIB	Annaba	-eaux usées industrielles (germes et levures) -eaux de refroidissement	Oued Boudjima
SARL PROCOMAC	ZI Meboudja	-eaux usées industrielles (ponçage)	Oued Meboudja
SARL CHOCOTEK	ZI pont Bouchet	-eaux usées domestiques -Eaux de lavage	Oued Meboudja
SARL BELKIRI	ZI pont Bouchet	- eaux usées industrielles - eaux usées domestiques	Oued Meboudja
CONSERVERIE DE TOMATE	Annaba	- eaux usées industrielles - eaux usées domestiques	Oued Boudjimaa

► **Station 3 « Port »** Port d'Annaba (36°54'11"N, 07°47'03"E) :

Identification et quantification d'une matrice de métaux traces dans le milieu marin : Cas de la baie d'Annaba.

Située à l'intérieur du port ; qui au-delà de l'activité portuaire elle-même elle reçoit un grand nombre d'égout (13 égouts) qui drainent des eaux usées domestiques, urbaines, industrielles et agricoles de la ville de Annaba.

► **Station 4 « Chapuis »** Chapuis Beach (36°55'09"N, 07°45'16"E) :

Elle est en pleine zone urbaine ; elle reçoit plusieurs égouts qui charrient des rejets urbains et domestiques.

► **Station 5 « Cap Rosa »** Cape Rosa Beach (36°56'50"N, 08°36'70"E) :

Station choisie comme station de référence en raison du présumé niveau de contamination faible, loin de toute activité humaine.

4. Prélèvements

4.1. Mesure des paramètres physico-chimiques

Les paramètres physico-chimiques étudiés sont : la température, le pH, la salinité, l'oxygène dissous. Les paramètres d'eau ont été mensuellement mesurés in situ pour les cinq stations d'étude de janvier 2016 à décembre 2016 à l'aide d'un multi-paramètre WTW de type 2F30104211 (Multi 340 I/Set) à une profondeur de 30 - 40 cm.

L'appareil doit être calibré avant d'effectuer les mesures ; L'utilisation de ces appareils consiste à : - Faire plonger la sonde dans l'eau ; - Attendre quelques secondes la stabilisation de l'affichage sur l'écran ; - Lire le résultat de la mesure sur l'écran avec son unité de mesure. Le résultat affiché est reporté sur des fiches préalablement préparées. Dans le but d'éviter que les résultats ne soient erronés, les sondes sont rincées à l'eau distillée puis tamponnées avec du papier absorbant après chaque mesure et pour chaque échantillon.

4.2. Sédiments

Les sédiments à -10, -20 m de profondeur sont prélevés durant la période hivernale (Décembre 2014) et à -3m de profondeur des sédiments superficiels sont prélevés durant la période hivernale (Février 2016) en raclant les premiers cm (0 - 2cm) à l'aide d'une pelle en plastique. Les échantillons de sédiments (500 g) sont collectés dans des pots en polyéthylène. Les échantillons sont transportés en glacière puis conservés dans un réfrigérateur à une température de 4°C jusqu'à leur traitement

4.3. Poissons

Les poissons ont été collectés durant la période hivernale (février) de l'année 2016, nous avons, en effet, procédé à la collecte de cinq poissons *M.cephalus* par station dans la baie d'Annaba. Les poissons ont été collectés auprès des embarcations de pêche utilisant respectivement le filet trémail et la senne tournante coulissante. L'ensemble des poissons recueillis est considéré sans distinction, afin de déterminer la variabilité interspécifique. Les échantillons de poissons ont été mesurés par des méthodes standard employées en ichtyologie (la longueur, le poids et la détermination de l'âge ont été mesurées par des balances. En se basant sur les méthodes de référence pour les études de la pollution marine (PNU E/FAO /IA EA, 1994). Tous les individus collectés ont une taille supérieure à la taille de première maturité sexuelle.

5. Phase analytique

5.1. Traitement et analyse chimique des sédiments

Les échantillons de sédiments, après séchage, broyage et tamisage vont subir une minéralisation selon la voie humide, qui consiste en une attaque acide pour détruire la matière organique (AFNOR, 1986). 0.5g de sédiment traité (fraction < 63 μm Fôrstner, 1982 ; Robbe, 1984 ; Cosson, 1987; Claisse, 1995) dans des béchers en présence d'un mélange d'acides purs HNO_3 / HF / HCL (1V/ 1V/2V) puis chauffés à 150°C pendant 2 heures et évaporés à sec. Le minéralisât est repris par rinçages successifs avec l'eau bi- distillée puis filtré sur filtre Wattman sans cendre (0,45 mm) on rince à chaque fois à l'HCl. Après filtration en on ajuste à 50ml dans des fioles. Les filtrats obtenus sont hermétiquement fermés et conservés en vue des dosages ultérieurs.

5.2. Traitement et analyse chimique des poissons

Tous les échantillons collectés ont été stockés à -20°C. Au laboratoire, les poissons ont été disséqués afin de prélever le muscle dorsal de chaque individu. Après homogénéisation, tous les échantillons biologiques ont été lyophilisés afin d'éliminer l'eau et arrêter toute transformation chimique. Les lyophilisats ont été broyés et homogénéisés. Pour l'analyse, 0.5 gramme de chaque échantillon ont été minéralisés et dissous dans une solution de l'acide nitrique (HNO_3 : H_2O = 2 : 1) et acide perchlorique et par micro-onde (UNEP, 1982, 1984). Des particules non dissoutes ont été filtrées et diluées par la solution de 100 ml.

Le dosage a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique (de type UNICAM N° 929. Perkin Elmer Analyst 3100) à flamme ou à four graphite, avec calculateur intégré pour le traitement des résultats.

Les éléments quantifiés sont le zinc, le cuivre le plomb, cadmium et le mercure. Les dosages de cadmium et de plomb sont réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique à four graphite et un correcteur de fond continu à effet Zeeman. Le zinc, cuivre, à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme (selon la méthode UNEP/IAEA/ FAO (1984).

Le dosage du mercure est effectué selon la méthode IAEA/UNEP (1984) par fluorescence atomique après formation de vapeurs froides en présence de chlorure stanneux (Chiffolleau et al., 2003). Nous avons également dosé les métaux suivants : fer, zinc, cuivre, nickel, plomb et cadmium, dans les sédiments superficiels et les muscles de poissons au niveau des stations suivantes : Sidi Salem, Oued Seybouse, Joinoville, le Port, Rizi Amor et Ain Achir de la baie d'Annaba.

La précision des méthodes analytiques utilisées pour les métaux se situe entre 5% et 10%. La validité des méthodes analytiques est vérifiée par contrôle interne à l'aide d'un échantillon de référence (matériau de référence certifié). Pour chaque série d'échantillons un blanc de digestion et un échantillon de référence (IAEA, 407) (biota) (mg/kg^{-1} p.s) ; (IAEA – 433) (sédiment) (mg/kg^{-1} p.s) dont les teneurs certifiées en ETM ont été déterminées après extraction à l'eau régale, et par contrôle externe à l'aide d'exercices d'intercalibration (AIEA, 1998, 2001) ; de concentration connue ont été analysés et ceci pour assurer le contrôle qualité des résultats (Tab.III.2).

Tableau III.2. Valeurs certifiées et observées des concentrations élémentaires dans les matériaux de référence IAEA-407 et IAEA-433 (les valeurs sont exprimées en moyenne \pm écart-type).

Référence		Concentrations des métaux lourds [mg/kg^{-1} p.s]				
		Zinc	Cuivre	Plomb	Cadmium	Mercure
IAEA-407	Certifiée	67.1 \pm 3.80	3.28 \pm 0.40	0.12 \pm 0.06	0.189 \pm 0.019	0.222 \pm 0.024
Biota	Observée	65.5 \pm 0.70	3.52 \pm 0.18	0.137 \pm 0.006	0.187 \pm 0.003	0.231 \pm 0.014
IAEA-433	Certifiée	101 \pm 80	30.0 \pm 2.6	26.0 \pm 2.7	0.153 \pm 0.033	0.168 \pm 0.017
Sédiment	Observée	103 \pm 1.9	30.8 \pm 2.3	27.0 \pm 3.1	0.140 \pm 0.025	0.167 \pm 0.012

La concentration (C_{me}) de l'élément métallique dans les sédiments est obtenue par la formule de Joanny et al., (1983), Comme suit :

$$C_{me} \text{ (mg/kg) } = \frac{CE \cdot V}{M}$$

V : Volume de la solution finale après digestion (ml).

M : Masse du sédiment minéralisé (kg).

CE: Concentration lue sur la courbe d'étalonnage (mg/ml).

Les résultats sont exprimés soit en ppm, soit en mg de métal par kg sédiment sec.

La concentration (C_m) de l'élément métallique dans le muscle de poisson *M.cephalus* est obtenue par la formule de Joanny et al., (1983).

$$cm \text{ (mg / kg) } = \frac{CE \cdot V}{P_2}$$

CE : concentration lue sur la courbe d'étalonnage (mg/ml) (1ppm = 1mg/ml)

V : volume de la solution finale après digestion (ml)

P₂ : Poids sec du muscle (g)

Les valeurs obtenues sont rapportées à 1 gramme de poids sec de l'échantillon (Ps).

6. Valeurs guides requises pour déterminer les niveaux de contamination

Tableau III.3 : Valeurs guides Françaises des teneurs en métaux lourds dans les sédiments en mg/kg de poids sec In BOUST, (1981), ABRMC (1991), GESAMP, 1982. Valeurs guides FAO/WHO, 1989 et Normes de la communauté européenne CE 2002 et Standards internationaux des métaux lourds dans les muscles de poisson.

Métaux traces mg/kg ⁻¹ p.s	Sédiment		Tissu de poisson		
	ABRMC	GESAMP	FAO/WHO	Range of International Standards	CE
Ar	10	-	-	-	-
Cd	0,6	0.11	1	0-2	0.05
Cu	26	33	30	10-100	-
Cr	45	-	1	-	-
Pb	22	19	0.5	0.5-10	0.5
Zn	88	95	100	40-100	-
Fe	2000	-	-	-	-
Mn	400	-	1	-	-
Ni	45	-	20	-	-
Hg	0.2	0.05-0.3	0.5	0.5-5	0.5

6.1. Evaluation de l'Indice de Contamination (IC)

Dans le cas des normes françaises, l'évaluation des valeurs de l'indice de contamination (IC) utilisées dans cette étude pour les sédiments de surface sont celles de l'Agence du Bassin Rhône Méditerranée Corse (ABRMC, 1991). L'indice de contamination (IC) représente le rapport entre la valeur guide de l'élément trace considéré (en référence aux valeurs guides admises par l'Agence du bassin Rhône-Méditerranée-Corse, ABRMC, 1991) et sa teneur dans le sédiment étudié. Si IC est inférieur à 3, le sédiment est considéré comme classe 1 (Zone Normale). Lorsque la plage IC est comprise entre 3 et 10, le sédiment est de classe 2 (Zone Pollué). Si IC est supérieur à 10, le sédiment est de classe 3 (Zone à risque).

6.2. Evaluation de l'Indice de Charge de Pollution (PLI)

L'évaluation du degré de contamination a été aussi réalisée en utilisant l'indice de charge de pollution (PLI). Ce dernier a été largement utilisé pour évaluer le niveau de contamination et de pollution dans les sédiments côtiers et estuariens. L'équation utilisée pour

calculer PLI a été développé par Tomlinson et al., (Tomlinson et al., 1980).

$$PLI = (IC_{\text{metal 1}} \times IC_{\text{metal 2}} \times IC_{\text{metal 3}} \times \dots \times IC_{\text{metal n}})^{1/n} \quad IC = C_{\text{metal}}/C_{\text{background}}$$

Où IC est le facteur de contamination, n est le nombre d'éléments analysés, C_{metal} est la concentration de l'élément dans l'échantillon de sédiment et $C_{\text{background}}$ est la valeur de fond géochimique de l'élément.

Cet indice empirique fournit un moyen simple et comparatif d'évaluer le niveau de pollution par les métaux lourds. Valeur $PLI > 1$ indique un état pollué, tandis que $PLI < 1$ signifie qu'il n'y a pas de pollution par les métaux (Tomlinson et al., 1980).

7. Analyses statistiques :

✚ Analyses statistiques univariées :

○ Description des données :

Pour mieux décrire les différentes variables qui caractérisent les données obtenues pour l'ensemble des stations et des saisons, nous avons calculé certains paramètres statistiques de base tels que la moyenne arithmétique \bar{x} , l'écart type, les valeurs minimales et maximales et l'effectif des données.

○ L'analyse de la variance à un critère de classification (ANOVA) :

La comparaison entre saisons concernant la distribution des teneurs de chaque métal est réalisée à l'aide de l'analyse de la variance à un facteur contrôlé (saison) (Dagnellie, 2000).

- Si $p > 0.05$: il n'existe pas des \neq significatives entre les saisons. NS.

- Si $p \leq 0.05$: il existe des \neq significatives entre les saisons. *

- Si $p \leq 0.01$: il existe des \neq hautement significatives entre les saisons **

- Si $p \leq 0.001$: il existe des \neq très hautement significatives entre les saisons ***

Le test ANOVA, permet également de savoir, dans une étude à plusieurs variables, (espèce, année, station) laquelle qui influe le plus sur les moyennes finales. Les résultats de l'analyse de la variance, permettent 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 et al., 1996).

Des analyses statistiques ont été réalisées dans R version 3.3.0 (R Core Team, 2016). Les données spatiales des concentrations de métaux lourds dans les sédiments supérieurs et

dans les muscles des poissons ont été exprimées en moyenne \pm écart-type (moyenne \pm ET) [minimum-maximum]. Les variations saisonnières et spatiales des paramètres physicochimiques de l'eau (température, salinité, oxygène dissous et pH) ont été testées à l'aide de modèles linéaires généralisés (GLM) avec une erreur de distribution gaussienne et un lien « identité ». Les effets des variables catégorielles « stations », « saisons » et leurs sites d'interaction « saisons » ont été résumés pour chaque modèle en utilisant le test F de type II.

Des corrélations de Pearson (but c'est de montrer s'il existe des liens au moins entre deux variables) ont été effectuées puis les matrices de corrélation ont été tracées en utilisant le correctif R pour corréler les relations entre les paramètres physicochimiques de l'eau, les concentrations des métaux dans les sédiments de surface et les concentrations des métaux dans les muscles des poissons.

Une analyse de variance à un facteur (ANOVA) suivie de tests HSD de Tukey a été utilisée pour tester la variation des concentrations des métaux dans les sédiments entre les stations d'étude. L'influence des paramètres de l'eau sur la contamination des sédiments par les métaux a été étudiée en utilisant GLM adapté à la famille gaussienne et la liaison d'identité. Les variations de concentration de chaque élément (Zn, Cu, Pb, Cd, Hg) ont été résumées pour chaque modèle en considérant les paramètres de l'eau des stations d'étude comme variables explicatives.

De plus, une analyse de redondance (RDA) a été effectuée en utilisant le paquet "Vegan" dans R pour distinguer les gradients et tracer les relations eau-sédiment en fonction des paramètres enregistrés dans chaque station. Le tracé du triplot RDA a été effectué en utilisant une méthode de mise à l'échelle corrélative (mise à l'échelle = 2). Ensuite, les relations entre les paramètres d'eau mesurés et les concentrations de sédiments TM à chaque échantillon et les scores de sites RDA (sommées pondérées des concentrations des ETMs) des quatre premiers axes RDA et des deux axes principaux (PC) ont été testés par des tests de corrélation de Pearson.

En ce qui concerne la contamination des muscles des poissons par les métaux traces, les différences entre les sites ont été d'abord évaluées à l'aide de l'ANOVA à un facteur suivi de Tukey HSD. Ensuite, la variation du contenu de chaque ETM dans le muscle a été testée en utilisant des modèles linéaires mixtes généralisés (GLMM) avec des sites d'étude comme effet aléatoire tandis que les paramètres de l'eau et la concentration du même métal dans le

sédiment étaient entrés comme effet fixe. Les effets des variables de l'eau et de la concentration des métaux dans les sédiments ont été résumés à l'aide d'un test du rapport de vraisemblance (LR) effectué au moyen de tests du Chi- au carré de type III. La bibliothèque (nlme) dans R a été utilisée pour la modélisation.

CHAPITRE IV : RÉSULTATS

Les valeurs saisonnières des paramètres physicochimiques de l'eau mesurées dans les cinq stations étudiés sont illustrées dans le tableau IV.1 et figure IV.9.

Figure IV.9. Variations saisonnières et spatiales des paramètres physicochimiques de l'eau superficiel de la baie d'Annaba (2016).

	Saison	St1 Sidi Salem	St2 Joinville	St3 Port	St4 Chapuis	St5 Cap Rosa	AV1	AV2 (2-Way ANOVA)	
T°C	Hiver	13.06±1.48	13.18±1.58	13.11±1.64	12.93 ±1.64	12.45 ±1.71	0.978 0.11	Saison Station Saison*Station	F P 9,88 0,010 0,02 0,999 0,00 1,000
	Printemps	20.21±3.14	19.9 ±2.67	19.12±2.39	19.51 ±2.63	19.3 ±2.91	0.147 1.08		
	Été	25.8±1.7	26.65±2.38	25.46±2.75	25.62 ±1.88	24.79 ±2.34	0.892 0.27		
	Automne	19.63±4.74	19.86±4.88	19.64±4.24	19.61 ±4.90	19.5 ±4.50	1.000 0.00		
S‰	Hiver	34.9 ±0.38	35.96±0.10	36.23±0.15	35.41 ±1.77	35.96 ±0.2	0.367 1.20	Saison Station Saison*Station	F P 2,97 0,115 5,24 0,015 0,04 0,997
	Printemps	35.52±0.17	35.6±0.26	36.56± 0.2	36.16 ±0.3	36.7 ±0.17	0.075 2.51		
	Été	36.18±0.4	36.64±0.78	37.01±0.76	36.93 ±0.92	37.26 ±0.37	0.412 1.09		
	Automne	35.79±0.24	37.19±0.97	36.07±0.11	36.96 ±0.32	37.07 ±0.87	0.060 3.24		
pH	Hiver	7.36±0.11	7.61± 0.16	7.19 ±0.09	7.27 ±0.02	6.96 ±0.04	0.023* 7.75	Saison Station Saison*Station	F P 5,85 0,036 5,15 0,016 0,33 0,854
	Printemps	8.04±0.44	8.21 ±0.62	7.99 ±0.47	7.99 ±0.52	7.2 ±0.25	0.035* 6.28		
	Été	8.34±0.19	8.35 ±0.04	8.11 0.29	8.29 0.12	7.03 0.04	0.017* 11.42		
	Automne	8.07±0.64	8.16 0.36	7.9 ±0.54	8.02 ±0.5	7.22 ±0.28	0.026* 7.24		
O ₂ %	Hiver	64.93±2.6	44.66 ±4.5	76.76±13	78.36±8.37	96.6 ±9.86	0.000*** 15.10	Saison Station Saison*Station	F P 12,23 0,001 4,67 0,022 1,10 0,408
	Printemps	37.16±17.61	26.43±5	39.1±16.49	28 ±14.02	86.6 ±2.23	0.001** 10.28		
	Été	31.66 ±2.92	25.4±3.41	35.9±6.01	37.16±1.75	71.83 ±8.75	0.000*** 36.17		
	Automne	47.4 ±10.02	27.76±4.76	47.73±8.01	46 ±7	77.93±12.18	0.001** 12. 76		

1. Evolutions mensuelles des paramètres Physico-chimiques de l'eau :

1.1. Température de l'eau (°C) :

Les températures relevées affichent des variations similaires dans l'ensemble des stations et fait ressortir l'existence de deux périodes bien distinctes. Une période chaude allant de mois de février ($14,71 \pm 0.265$ °C) au mois d'août ($27,43 \pm 0.744$ °C) avec un maximum de 28,75 °C relevé à la station Asmidal durant le mois d'août, et l'autre froide qui s'étale de septembre ($24,87 \pm 0.399$ °C) au mois de janvier ($12,33 \pm 0.204$ °C) avec un minimum de 11 °C enregistré durant le mois de décembre à la station Cap Rosa (Fig. IV.1 ; Fig. IV.2, Annexe. 1).

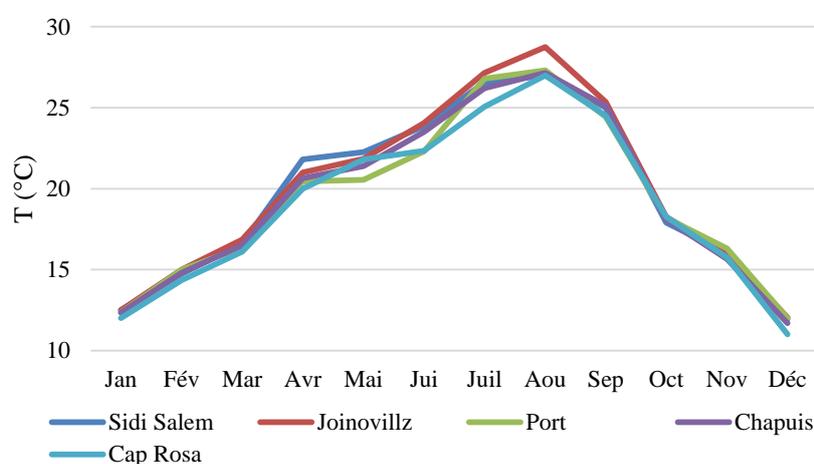


Figure IV.1. Evolution Spatio-temporelle de la température des eaux de surface de la baie d'Annaba (2016).

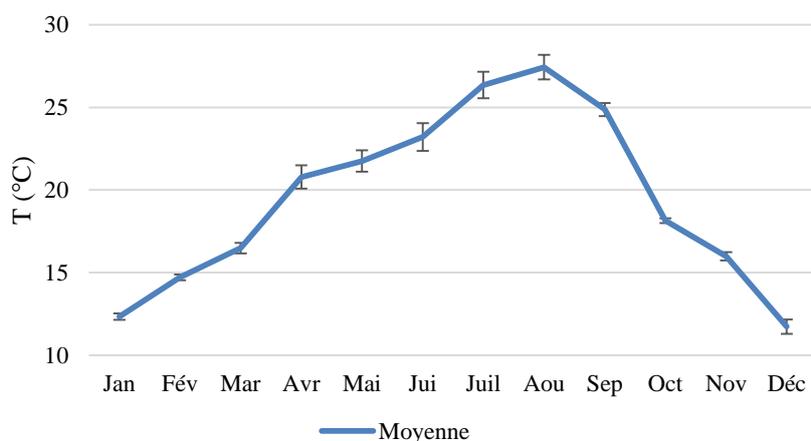


Figure IV.2. Evolution de la température moyenne des eaux de surface de la baie d'Annaba (2016).

I.2. Salinité de l'eau (‰) :

Le suivi temporel de ce facteur, met en évidence : une phase haline croissante de Avril ($36.30 \pm 0.578\%$) à septembre ($37,13 \pm 1.087\%$) et une autre légèrement décroissante d'octobre ($36.32 \pm 0.357\%$) à février ($35.21 \pm 1.214\%$). La salinité la plus basse de 33.45% est relevée en février à la station Sidi Salem et marque un écart de 4.87% par rapport à celle de septembre avec 38.32% à la station Joinoville qui se considère comme la plus élevée (Fig. IV.3 ; Fig. IV.4 ; Annexe.2).

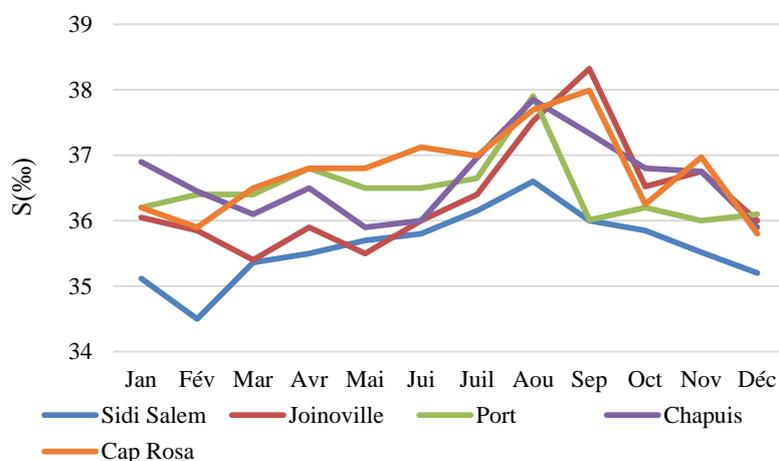


Figure IV.3. Evolution Spatio-temporelle de la salinité des eaux de surface de la baie d'Annaba (2016).

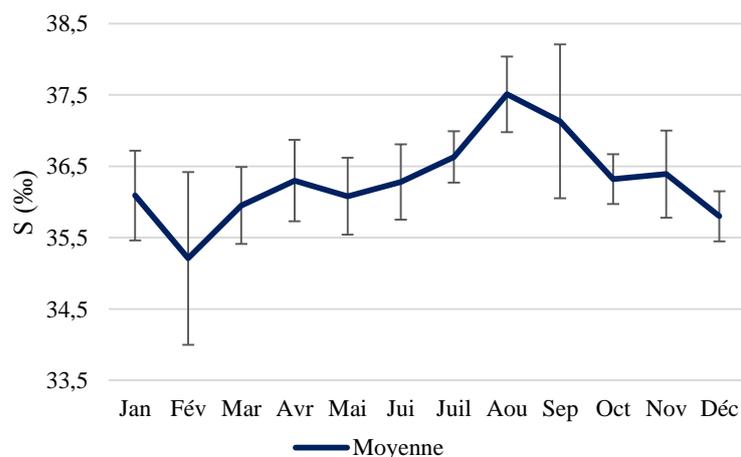


Figure IV.4. Evolution de la salinité moyenne des eaux de surface de la baie d'Annaba (2016).

1.3. Potentiel hydrogène (pH) :

Durant toute la période d'étude, les valeurs mesurées révèlent que le pH Moyen des eaux des cinq stations de la baie d'Annaba est légèrement alcalin, aussi bien en période pluvieuse qu'en période sèche. Pour les cinq stations le pH est légèrement alcalin cela d'Avril au mois d'octobre ($7,97 \pm 0,542$ et $8,16 \pm 0,476$) et proche de la neutralité de novembre à mars ($7,21 \pm 0,187$ et $7,41 \pm 0,213$). Toutefois, la valeur la plus basse est notée pendant le mois de décembre au niveau de la station Cap Rosa avec une valeur de l'ordre de 6.93. En revanche la valeur la plus élevée est observée pendant le mois d'avril au niveau de la station Joinoville avec 8,8. Durant la période d'étude, les valeurs enregistrées sont en dessous de la valeur limite, restent comprises entre 6 et 9 (CE.1975). (Fig.IV.5 ; Fig.IV.6 ; Annexe.3).

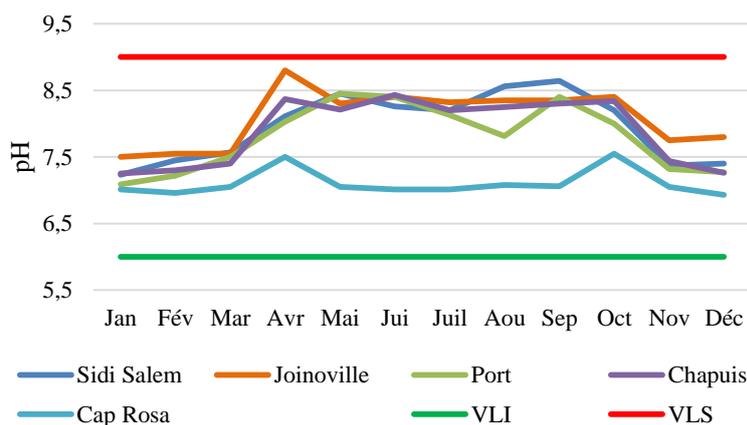


Figure IV.5. Evolution Spatio-temporelle du pH des eaux de surface de la baie d'Annaba (2016).

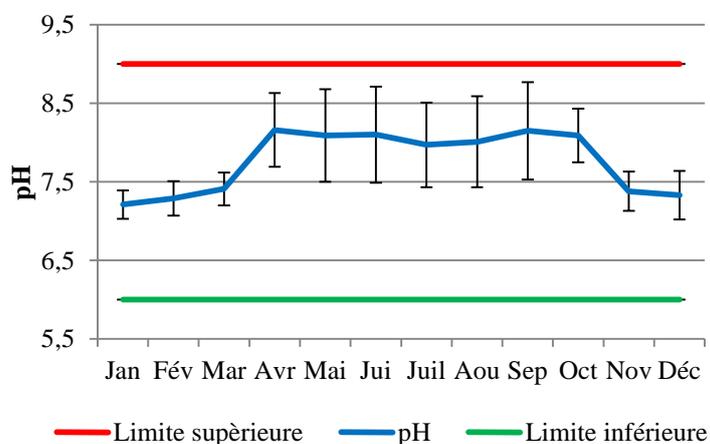


Figure IV.6. Evolution du pH moyen des eaux de surface de la baie d'Annaba (2016).**1.4. Oxygène dissous (%) :**

Dans ce travail, l'évolution saisonnière de ce paramètre montre des concentrations plus élevées durant la période pluvieuse avec un pic pendant les mois de décembre et janvier au niveau de la station Cap Rosa avec 103,5% et 101% respectivement. En revanche, une baisse significative des niveaux d'oxygène moyen a été observée d'Avril à Septembre ($42.06 \pm 29.19\%$ et $42.26 \pm 17.73\%$) et une augmentation de Octobre à Mars (51.36 ± 15.47 et $57.26 \pm 20.21\%$). Ainsi nous pouvons considérer que durant toute la période d'étude, les valeurs moyennes du taux de saturation en oxygène dissous de tous les sites considérés sont en dessous de la VLI (80%) (CE.1975). (Fig.IV.7 ; Fig.IV.8 ; Annexe.4).

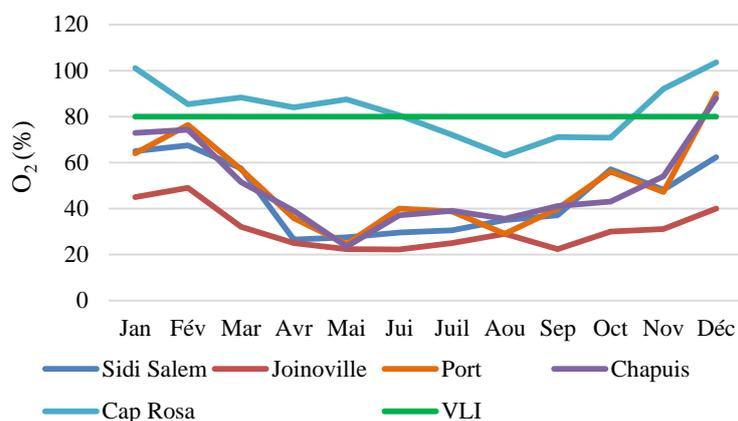
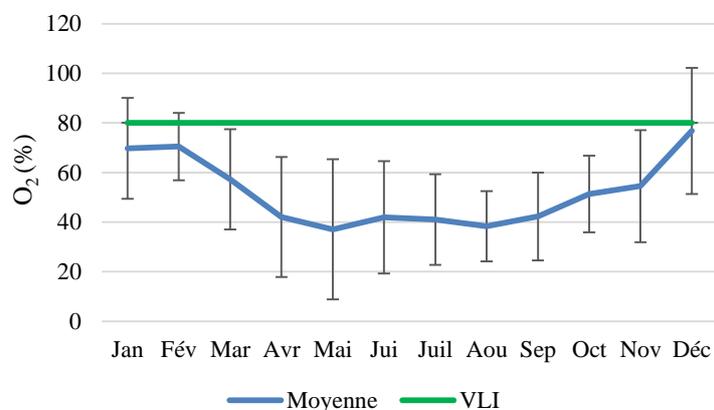
**Figure IV.7.** Evolution Spatio-temporelle de l'oxygène dissout des eaux de surface de la baie d'Annaba (2016).

Figure IV.8. Evolution de l'oxygène dissout moyen des eaux de surface de la baie d'Annaba (2016).

Le test statistique ANOVA 2 , montre des variations saisonnières significatives ($P \leq 0.05$) pour la température et le pH dans les stations d'échantillonnage (Tab.IV.1). Les températures relevées affichent des variations non significative ($P \geq 0.5$). L'ensemble des stations fait ressortir les principales périodes thermiques. La salinité montre des fluctuations significatives ($P \leq 0.05$) entre les stations, par contre aucune différence n'a été relevée entre les saisons. Cependant des différences spatiales significatives ont été observés pour le pH et l'oxygène. Ce dernier montre des différences hautement significative ($P \leq 0.01$) d'une saison à l'autre (Tab. IV.1).

En revanche, le test GLM révèle des différences significatives spatiales pour le pH, l'oxygène dissout ($P < 0.001$), et la Salinité ($F=5.45, P=0.001$). La température ne montre aucune différence entre les stations ($F=0.15, P=0.962$). Une différence significative a été relevée entre les saisons ($P < 0.001$) pour tous les paramètres étudiés. Par contre l'interaction Station \times Saison, aucune différence n'a été révélé ($P > 0.05$) (Tab.IV.2). Le test GLM a permis de confirmer l'hétérogénéité des Facteurs écologique dans l'ensemble des stations et la période d'étude.

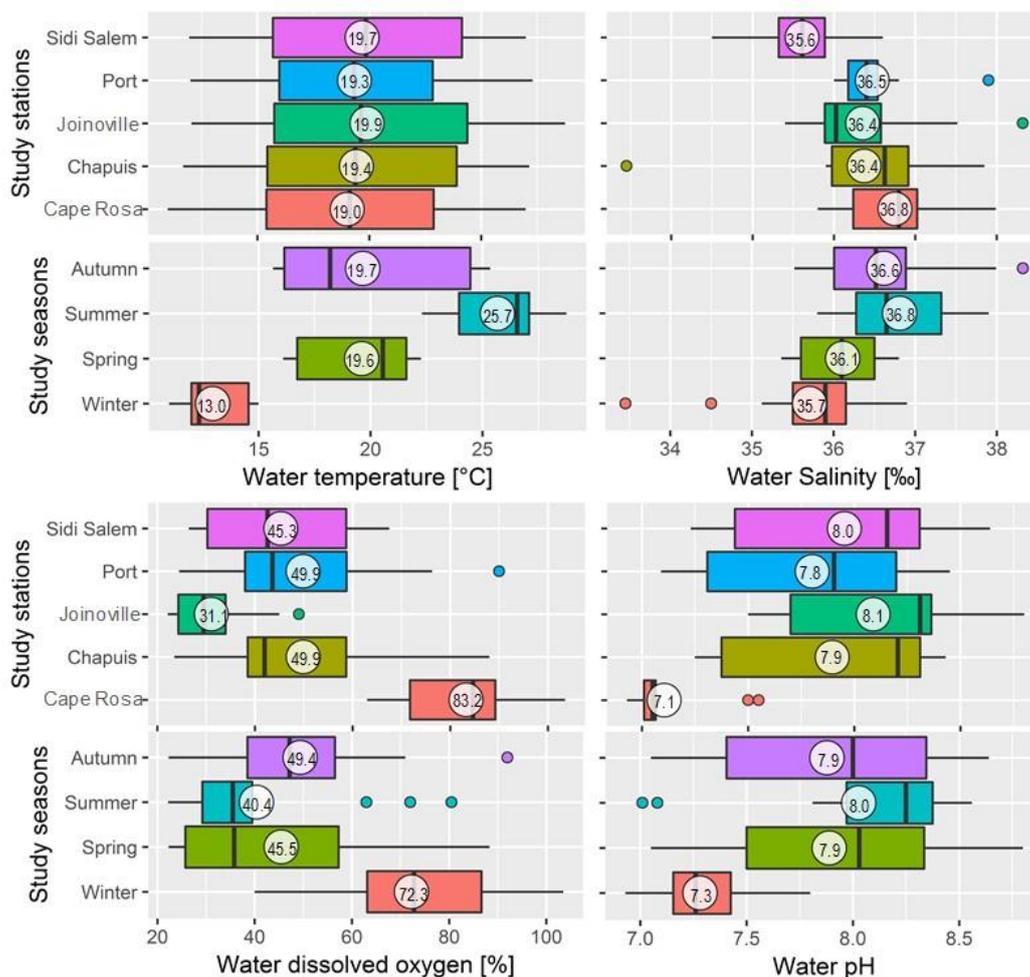


Figure IV.9. Variations saisonnières et spatiales des paramètres physicochimiques de l'eau superficiel de la baie d'Annaba (2016).

Tableau IV.2. GLM teste des variations spatiales et saisonnières des paramètres physicochimiques de l'eau dans la baie d'Annaba.

Variables	SS	Df	F	P	Sig.	SS	Df	F	P	Sig.
	Température					Salinité				
Stations	5.5	4	0.15	0.962	ns	8.6	4	5.45	0.001	**
Saisons	1214.2	3	43.70	<0.001	***	11.2	3	9.47	<0.001	***
Stations × Saisons	3.5	12	0.03	0.999	ns	5.1	12	1.08	0.400	ns
Résidus	370.4	40				15.8	40			
	Oxygène dissout					Ph				
Stations	17617.9	4	52.00	<0.001	***	7.1	4	14.07	<0.001	***

Identification et quantification d'une matrice de métaux lourds dans une matrice : cas de la baie d'Annaba

Saisons	8926.4	3	35.13	<0.001	***	5.0	3	13.05	<0.001	***
Stations × Saisons	1297.1	12	1.28	0.270	ns	1.0	12	0.64	0.797	ns
Résidus	3388.4	40				5.1	40			

(SS.: sum squares, Df: degrees of freedom, F: F-statistics, P: probability value, Sig.: statistical significance, ***: $P < 0.001$, **: $P < 0.01$, ns: $P > 0.05$)

2. Distribution des métaux lourds dans le sédiment superficiel de la baie d'Annaba

Les résultats du dosage de cinq métaux lourds (Zn, Cu, Pb, Cd et Hg) contenus dans le sédiment superficiel prélevé à partir de cinq stations localisées dans la baie d'Annaba font apparaître, selon le métal considéré des différences de concentration d'une station à l'autre (Tab. IV.3).

Tableau IV.3. Distribution des teneurs en métaux lourds (en mg/kg⁻¹ de poids secs) et Indice de Contamination IC relevés dans le sédiment superficiel de la baie d'Annaba (2016).

ETM	Station d'étude					ANOVA	
	Sidi Salem	Joinville	Port	Chapuis	Cap Rosa	F	P
Zn	Min -					271.8	<0.001
	Max	290.2-340.25	350.24-390.45	490.35-501.28	150.25-190.54	70.47-79.67	
	Moy	313.63 ± 25.17 ^c	373.35±20.77 ^b	497.24 ± 6.00 ^a	170.41± 20.14 ^d	75.19 4.60 ^e	
	IC	3.56	4.24	5.65	1.93	0.85	
Cu	Min-					454.9	<0.001
	Max	90,45-95.24	120,37-132.86	200,58-222.69	70,56-73.71	14,64-16.64	
	Moy	93.00 ± 2.41 ^c	127.56 ± 6.45 ^b	211.27 ± 11.07 ^a	72.14± 1.57 ^d	15.47±0.90 ^e	
	IC	3.57	4.9	8.12	2.77	0.59	
Pb	Min -					14,05	<0,001
	Max	92.4-172.7	88.58- 185.9	185.9-334.84	52.8- 66.4	10.2- 13.1	
	Moy	120.63 ± 45.14 ^b	122.04±51.06 ^d	272.54± 77.39 ^a	58.32±7.150 ^b	11.5 ± 1.47 ^b	
	IC	5.48	5.54	12.38	2.65	0.52	
Cd	Min -					21.15	<0,001
	Max	1.65 - 2.052	2.7- 3.73	2.49 - 4.2	1.14 - 1.5	0.3 - 0.5	
	Moy	1.79 ± 0.22 ^b	3.12 ± 0.53 ^a	3.20 ± 0.88 ^a	1.28 ± 0.19 ^{bc}	0.4 ± 0.1 ^c	
	IC	2.98	5.2	5.33	2.13	0.66	
Hg	Min -					4.00	< 0.05
	Max	0.1 - 0.16	0.5 - 0.6	0.64 - 1.1	0.07 - 0.14	0 - 0	
	Moy	0.13 ± 0.03 ^b	0.55 ± 0.05 ^a	0.81 ± 0.25 ^a	0.096 ± 0.037 ^b	0 ± 0 ^b	
	IC	0.65	2.75	4.05	0.48	0	
PLI	2.66	4.39	6.5	1.7	0.03		
ABRMC	V.N			IC < 3			
	V.P			3 < IC < 10			
	V.R			10 < IC			

Les lettres en exposant (a, b, c, d et e) indiquent les résultats des tests HSD de Tukey. Les mêmes lettres ne sont pas significativement différentes à $P > 0,05$.

2.1. Teneur en Zinc :

Le zinc contenu dans le sédiment superficiel de la baie d'Annaba est à des teneurs comprises entre 75.19 ± 4.60 et 497.24 ± 6.00 mg.kg^{-1} de poids sec. Il est l'élément le plus abondant. Les teneurs les plus élevées sont notées au niveau de la station Port, suivi des deux stations Joinoville et Sidi Salem. En revanche les teneurs les plus faibles sont relevées au niveau de la station Cap Rosa (Fig. IV.10 ; Tab. IV.3).

Le sédiment superficiel de la station Port est sept fois plus enrichi en zinc que celui de la station Cap Rosa (considéré comme station de référence). La répartition du métal zinc dans le sédiment superficiel de notre zone d'étude montre un ordre décroissant : station Port avec 35%, station Joinoville 26%, station Sidi Salem 22%, station Chapuis 12% et finalement la station Cap Rosa affiche la valeur de 5% (Fig. IV.11).

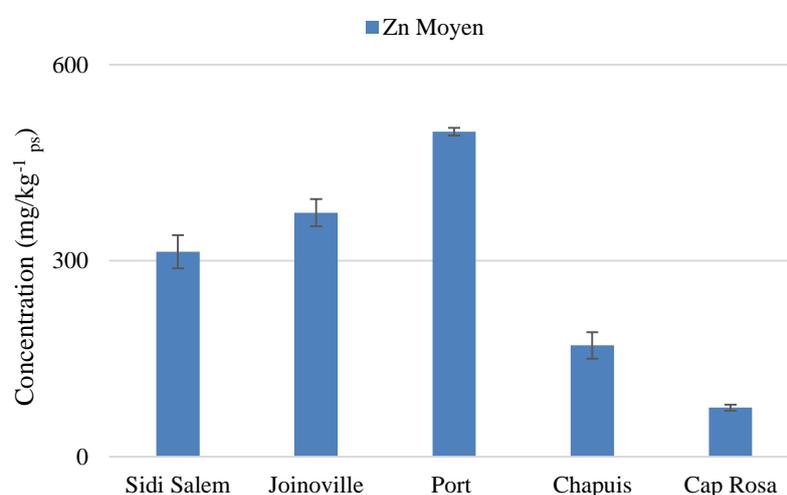


Figure IV.10. Evolution des teneurs moyennes (en mg.kg^{-1} de poids sec) en Zinc dans le sédiment superficiel de la baie d'Annaba (2016).

Le test statistique ANOVA montre une différence très hautement significative $P < 0.001$ pour le métal zinc (Tab IV.3).

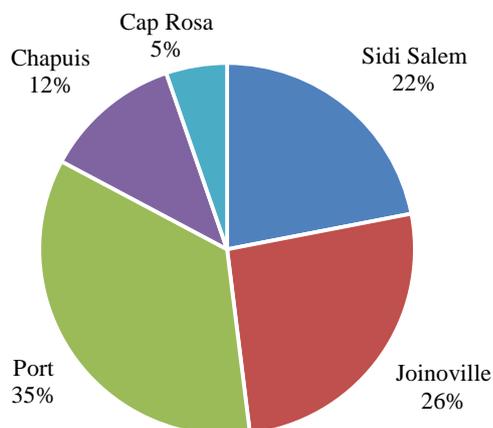


Figure IV.11. Répartition des teneurs moyennes en zinc relevées dans le sédiment superficiel de la baie d'Annaba (2016).

2.2. Teneur en Cuivre :

Le cuivre est présent, dans le sédiment de la baie d'Annaba, à des teneurs comprises entre 211.27 ± 11.07 et 15.47 ± 0.90 mg.kg⁻¹ de poids sec. Les valeurs les plus élevées sont relevées dans les sédiments de la station Port, suivi par la station Joinoville et puis Sidi Salem. Toutefois les valeurs les plus faibles sont enregistrées au niveau de la station Cap Rosa. L'ordre d'enrichissement de cet élément métallique est le suivant : Port > Joinoville > Sidi Salem > Chapuis > Cap Rosa. (Fig. 12 ; Tab. IV.3).

La répartition spatiale du cuivre dans la baie d'Annaba est la suivante : Port (41%) > Joinoville (24%) > Sidi Salem (18%) > Chapuis (14%) > Cap Rosa (3%). Le test statistique ANOVA montre des différences très hautement significatives avec $P < 0.001$ (Fig. IV.13).

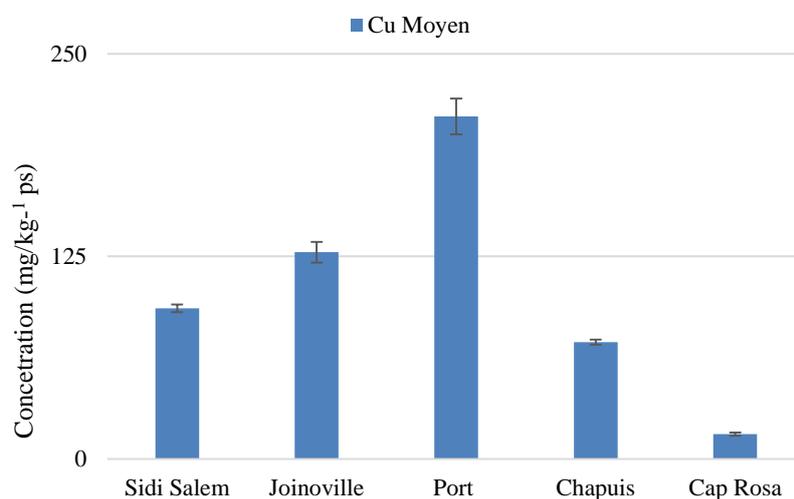


Figure IV.12. Evolution des teneurs moyennes (en mg.kg^{-1} de poids sec) en cuivre dans le sédiment superficiel de la baie d'Annaba (2016).

Le test ANOVA avec $P < 0,001$, révèle des différences très hautement significative entre les différentes stations étudiées par rapport au cuivre (Tab.IV.3).

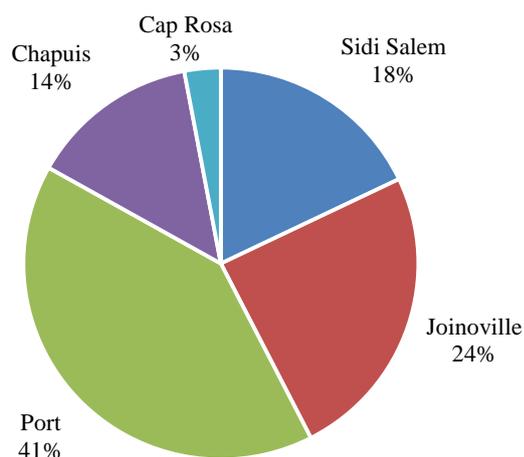


Figure IV.13. Répartition des teneurs moyennes en cuivre relevées dans le sédiment superficiel de la baie d'Annaba (2016).

2.3. Teneurs en plomb :

Dans le sédiment superficiel de la baie d'Annaba, le plomb est présent à des teneurs variantes entre 11.5 ± 1.47 et 272.54 ± 77.39 mg.kg^{-1} de poids sec respectivement au Cap Rosa et au port. Les teneurs les plus élevées sont enregistrées au niveau de la station port, suivi de la station joinoville avec la teneur de 122.04 ± 51.06 mg.kg^{-1} et une teneur moindre de 120.63 ± 45.14 mg.kg^{-1} pour la station Sidi Salem. En revanche c'est toujours la station Cap Rosa qui montre les teneurs les plus basses (Fig.IV.14 ; Tab.IV.3).

La teneur du plomb relevée dans les sédiments superficiels de la station port est vingt-trois fois plus que celle relevée dans les sédiments superficiels de la station Cap Rosa. L'enrichissement se définit comme suit Port >Joinoville> Sidi Salem > Chapuis > Cap Rosa (Fig. 15). La répartition spatiale pour le plomb suit le meme ordre que son enrichissement : Port (46%) > Joinoville (21%)> Sidi Salem (21%) > Chapuis (10%) > Cap Rosa (2 %) (Fig. IV.15).

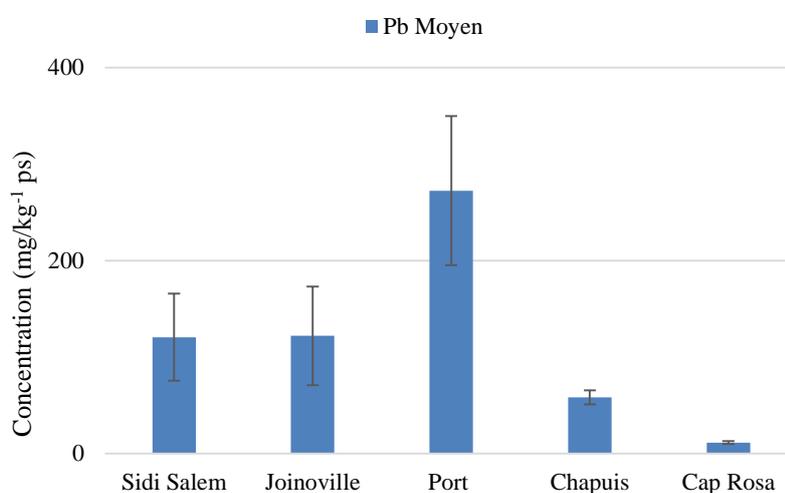


Figure IV.14. Evolution des teneurs moyennes (en mg.kg^{-1} de poids sec) en plomb dans le sédiment superficiel de la baie d'Annaba (2016).

Le test ANOVA révèle qu'il existe des différences très hautement significative ($P < 0,001$) par apport à ce métal dans le sédiment (Tab.IV.3).

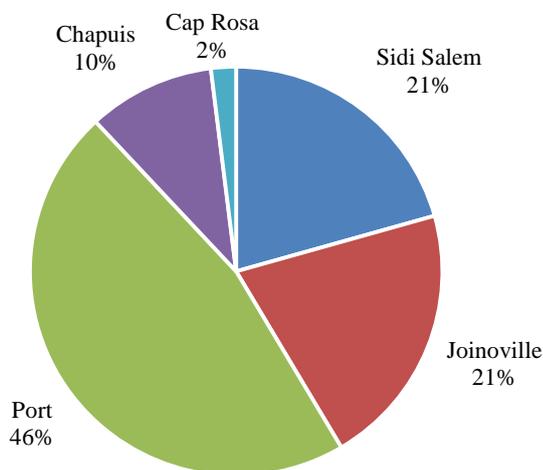


Figure IV.15. Répartition des teneurs moyennes en plomb relevées dans le sédiment superficiel de la baie d'Annaba (2016).

2.4. Teneurs en cadmium :

Dans le sédiment superficiel de la baie d'Annaba, le cadmium montre des teneurs comprises entre $0,4 \pm 0,1$ et $3,20 \pm 0,88$ mg.kg⁻¹ de poids sec respectivement au niveau de la station Cap Rosa et au niveau de la station Port. A l'exception de la station Cap Rosa qui montre les teneurs les plus basses, le Port affiche les teneurs les plus élevées, suivi par la station Joinoville et Chapuis (Fig.IV.16 ; Tab.IV.3).

Nous notons, en effet pour la répartition spatiale, que les teneurs notées au niveau de Cap Rosa et Chapuis ne représentent que 4% et 13% de la valeur maximale contrairement à celles enregistrées à Sidi Salem (18 %), toutefois Joinoville (32%) et Port (33%) (fig.N). L'enrichissement pour ce métal suit un ordre décroissant Port >Joinoville> Sidi Salem > Chapuis > Cap Rosa (Fig. IV.17).

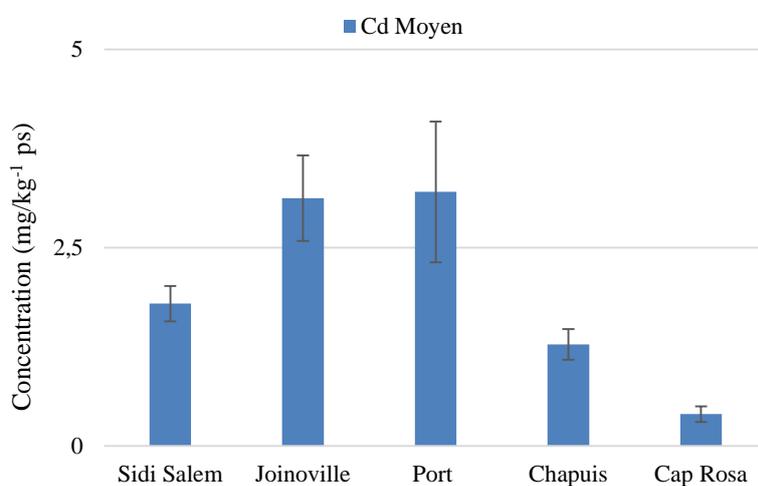


Figure IV.16. Evolution des teneurs moyennes (en mg.kg⁻¹ de poids sec) en cadmium dans le sédiment superficiel de la baie d'Annaba (2016).

Le test statistique ANOVA montre des différences très hautement significatives avec $P < 0.001$ (Tab.IV.3).

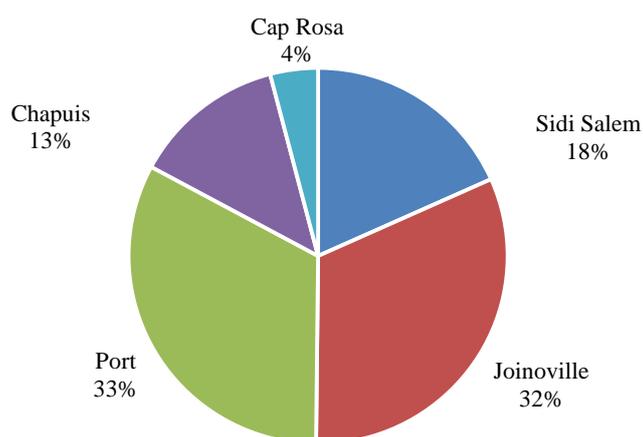


Figure IV.17. Répartition des teneurs moyennes en cadmium relevées dans le sédiment superficiel de la baie d'Annaba (2016).

2.5. Teneurs en mercure :

Le mercure est présent, dans le sédiment superficiel de la baie d'Annaba, à des teneurs comprises entre 0 et $0,81 \pm 0,25 \text{ mg.kg}^{-1}$ de poids sec. Il est absent dans le sédiment de la station Cap Rosa. La présence de cet élément est plus marquée au niveau de la station Port qui montre les teneurs les plus élevées suivi par la station Joinoville et enfin par la station Chapuis (Fig.IV.18 ; Tab.IV.2).

L'analyse statistique montre une différence significative ($P < 0,05$) (Tab.IV.2).

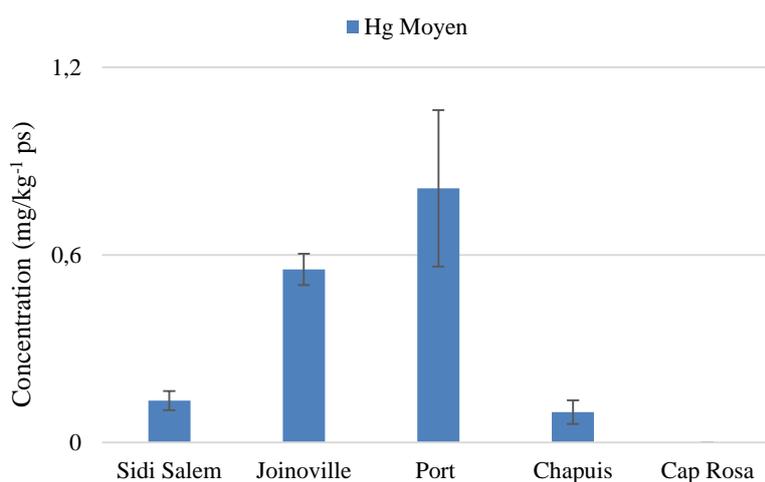


Figure IV.18. Evolution des teneurs moyennes (en mg.kg^{-1} de poids sec) en mercure dans le sédiment superficiel de la baie d'Annaba (2016).

La répartition spatiale de cet élément est la suivante Port (51%) > Joinoville (35%) > Sidi Salem (8%) > Chapuis (6%) > Cap Rosa (0%) (Fig. IV.19). En revanche l'enrichissement se définit comme suit : Port > Joinoville > Sidi Salem > Chapuis.

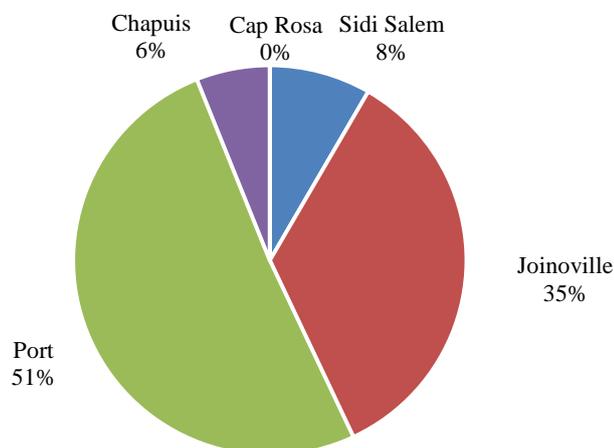


Figure IV.19. Répartition des teneurs moyennes en mercure relevées dans le sédiment superficiel de la baie d'Annaba (2016).

2.A. Détermination du niveau de contamination IC du sédiment superficiel par les métaux lourds :

Les résultats relatifs aux Indices de Contamination IC relevés dans les sédiments superficiels des cinq stations de la baie d'Annaba indiquent qu'hormis les deux stations Chapuis et Cap Rosa qui montrent des Indices de Contamination inférieurs à la valeur 3 classant ces sédiments indemnes de toute pollution par les métaux lourds. En revanche les stations Port, Joinoville et Sidi Salem montrent des indices de contamination supérieure à la valeur 3 pour le plomb, le cuivre, le zinc, le cadmium et le mercure (Fig. IV.20 ; Tab.IV.3).

Concernant le plomb, les Indices de Contamination varient d'une station à une autre ; Sidi Salem avec un IC 5.48, Joinoville 5.54, port 12.38. Le cuivre avec un IC de 3.57 au niveau de Sidi Salem et de 4.9 au niveau de la station Joinoville et un indice de contamination de 8.12 au niveau du port. Le zinc avec un IC de 3.56 pour la station de Sidi Salem et un IC de 4.24 pour la station de Seybouse et un IC 5.65 au niveau du Port. Le cadmium avec des IC de 5.2 et de 5.33 respectivement pour les stations Joinoville et le Port et enfin du mercure uniquement pour la station port avec un IC de 4.05 (Fig. IV.20 ; Tab.IV.2).

Ainsi, nous pouvons établir un ordre d'enrichissement pour les différents éléments métalliques dans les différentes stations d'étude et nous obtenons le résultat suivant : Port > Joinville > Sidi Salem > Chapuis > Cap Rosa (Fig. IV.20).

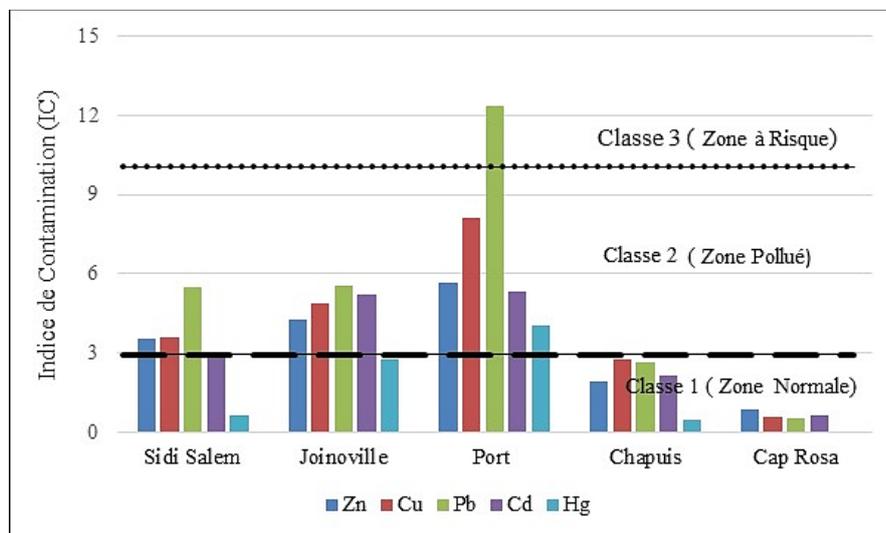


Figure IV.20. Variations de l'Indice de Contamination (IC) relevés dans le sédiment superficiel de la baie d'Annaba (2016).

2.B. PLI (Pollution Load Index, Indice de Charge de Pollution) des sédiments des différentes stations étudiées dans la baie d'Annaba :

L'indice de charge de pollution (PLI) des sédiments superficiels de la baie d'Annaba ont été calculés afin de comprendre les changements dans le degré de contamination des sédiments dans les différentes stations. Des valeurs plus faibles de PLI (<1) impliquent pas d'effet anthropique appréciable. Toutefois, la valeur de PLI > 1 suggère une pollution anthropique. Les valeurs calculées du PLI ont montré que les sédiments étudiés, exceptés ceux des stations Port, Joinville et Sidi Salem, étaient plus pollués par rapport au sédiment de la station Chapuis et la station Cap Rosa station de référence. Ces valeurs de PLI qui dépassent la valeur 1 et atteignent la valeur de 6.5. Ces valeurs indiquent l'intervention d'une pollution anthropique. Ces données de PLI, ont permis aussi de classer les stations par l'ordre décroissant de pollution suivant : Port > Joinville > Sidi Salem > Chapuis > Cap Rosa (Fig. IV.21).

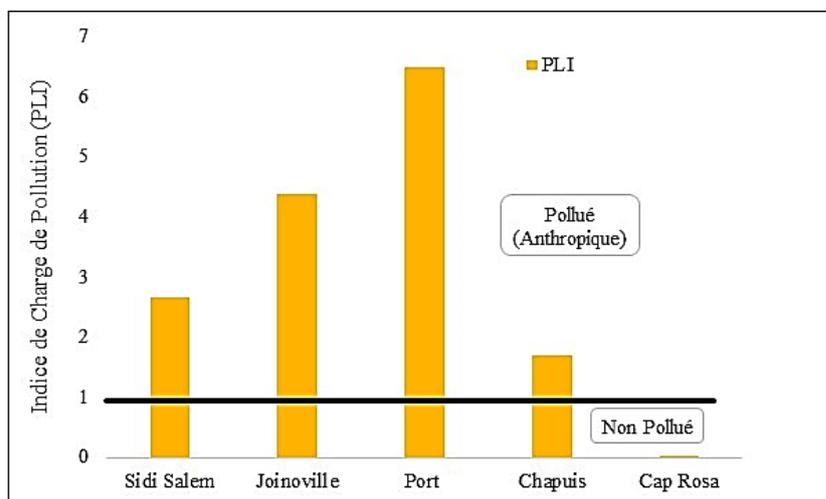


Figure VI.21. Variations de l'indice de charge de pollution (PLI) dans les sédiments prélevés dans les différentes stations de la baie d'Annaba (2016).

2.C. Distribution des teneurs (en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de poids sec) en métaux lourds relevées dans le sédiment superficiel de la baie d'Annaba en fonction de la profondeur :

Les teneurs des métaux dosés dans le sédiment superficiel de la baie d'Annaba en fonction de la profondeur sont consignés dans le tableau (Tab. IV.4). Une comparaison a été réalisée entre les teneurs en métaux lourds relevées dans le sédiment à différentes profondeurs, moins de trois mètres, moins de dix mètres et moins de vingt mètres. L'analyse des résultats (Fig. VI.22; Tab. IV.4) montre que les teneurs moyennes des cinq métaux lourds relevées dans le sédiment superficiel de la baie d'Annaba sont relativement variables d'une profondeur à une autre, les valeurs les plus élevées sont enregistrées dans les sédiments de surface profondeur de 3 mètre. En revanche les plus faibles teneurs sont signalées dans les sédiments prélevés à moins de 20 mètres (Fig. VI.22; Tab. IV.4).

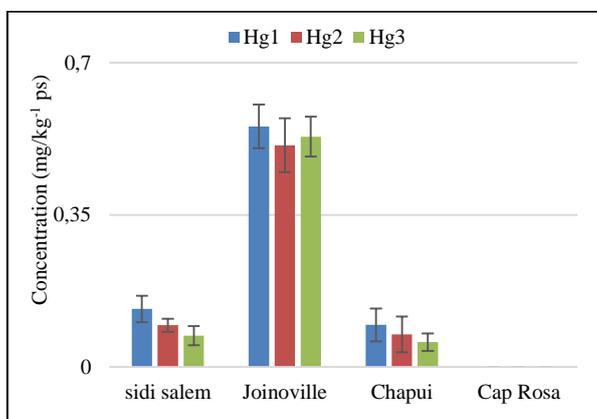
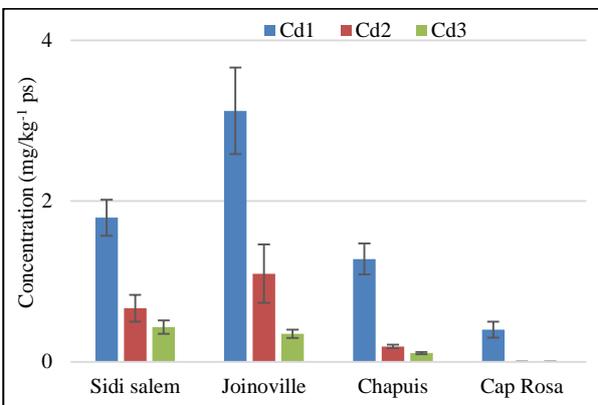
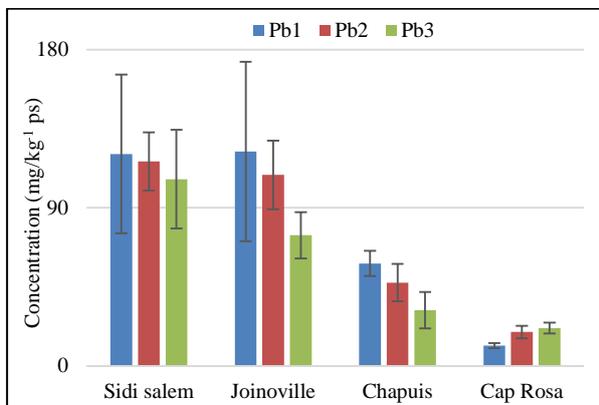
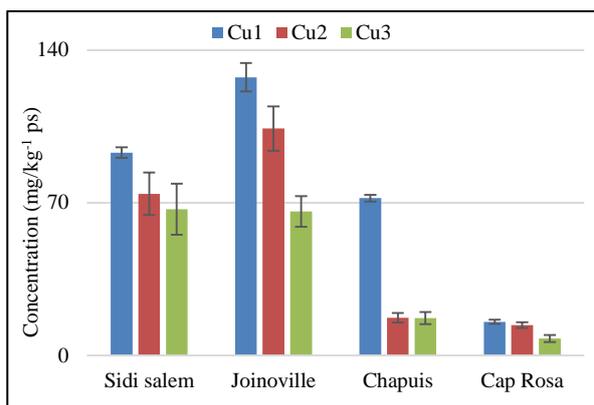
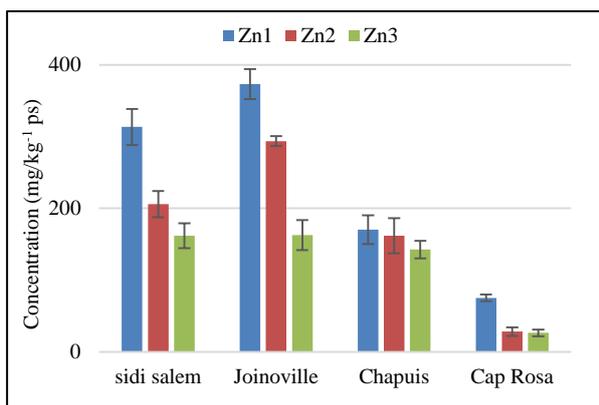


Figure IV.22. Evolution des teneurs moyennes des métaux lourds dans le sédiment superficiel (mg/kg^{-1} p.s) des cinq stations de prélèvement de la baie d'Annaba ; 1 : à -3m de profondeur (2016), 2 : à -10m de profondeur (2014) et 3 : à -20m de profondeur (2014).

Tableau IV.4. Evolution des teneurs en métaux lourds (mg/kg^{-1} de poids secs) dans le sédiment superficiel des cinq stations de la baie d'Annaba en fonction de la profondeur.

ETM	Stat	Stations d'étude			
		Sidi Salem	Joinoville	Chapuis	Cap Rosa
Zn	Moy 1	313.63	373.35	170.41	75.19
	Moy 2	205.92	293.92	161.92	28.16
	Moy 3	161.92	162.80	142.56	26.4
	Moy T	227.16±78.05	276.69±106.32	158,29±14.27	43.25±27.67
Cu	Moy 1	93	127.56	72.14	15.47
	Moy 2	74.10	104	17.26	13.94
	Moy 3	67.08	66.04	17.16	7.8
	Moy T	78.06±13.40	99.20±31.03	35.52±31.71	12.40±4.05
Pb	Moy 1	120.63	122.04	58.32	11.5
	Moy 2	116.38	108.68	47.38	19.29
	Moy 3	106.26	74.36	31.68	21.53
	Moy T	114.42±7.38	101.69±24.59	45.79±13.39	17.44±5.26
Cd	Moy 1	1.79	3.12	1.28	0.4
	Moy 2	0.66	1.09	0.19	0.001
	Moy 3	0.43	0.34	0.10	0.001
	Moy T	0.96±0.72	1.52±1.43	0.52±0.63	0.13±0.23
Hg	Moy 1	0.13 ± 0.03	0.55	0.096	0 ± 0
	Moy 2	0.096±0.015	0.51	0.075	0 ± 0
	Moy 3	0.072±0.022	0.53	0.057	0 ± 0
	Moy T	0.100±0.030	0.531±0.021	0.076±0.019	0 ± 0
ABRMC	V.N			IC < 3	
	V.P			3 < IC < 10	
	V.R			10 < IC	

1 : à -3m de profondeur, 2 : à -10m de profondeur et 3 : à -20m de profondeur.

3. Evolution des teneurs en métaux lourds dans le muscle de poisson *M.cephalus* :

Les concentrations (en mg.kg⁻¹ de poids sec) des métaux lourds suivants Zn, Cu, Pb, Cd et Hg analysées dans le muscle de poissons *M.cephalus* sont présentées dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5. Teneur moyenne (\pm écart-type) des concentrations métalliques (mg.kg⁻¹ p.s) analysées dans les muscles du *M.cephalus* capturés dans cinq stations de la baie d'Annaba . (2016).

Stations	Statistiques	Concentrations des Métaux Lourds [mg/kg ⁻¹ poids sec]				
		Zinc	Cuivre	Plomb	Cadmium	Mercure
Sidi Salem	Min-Max	112–116.3	6.4–8.1	1.19–1.30	0.49–0.57	0.12–0.20
	Moy	114.72 \pm 1.63 ^C	7.25 \pm 0.64 ^C	1.23 \pm 0.04 ^C	0.532 \pm 0.03 ^B	0.148 \pm 0.032 ^B
Joinville	Min-Max	127–129	9.6–10.3	1.99–2.2	0.75–0.85	0.18–0.25
	Moy	128.08 \pm 0.78 ^D	9.06 \pm 0.27 ^D	2.05 \pm 0.09 ^D	0.73 \pm 0.049 ^C	0.22 \pm 0.03 ^C
Port	Min-Max	159–166	13.8–15.2	2.32–2.52	0.92–0.98	0.25–0.31
	Moy	162 \pm 2.73 ^E	14 \pm 0.53 ^E	2.4 \pm 0.08 ^E	0.95 \pm 0.025 ^D	0.286 \pm 0.23 ^D
Chapuis	Min-Max	97.7–100.3	3.99–5.1	0.8–0.99	0.035–0.045	0.017–0.023
	Moy	98.76 \pm 1.09 ^B	4.31 \pm 0.44 ^B	0.87 \pm 0.07 ^B	0.039 \pm 0.003 ^A	0.02 \pm 0.002 ^A
Cap Rosa	Min-Max	51–56	2.11–2.43	0.03–0.043	0.001–0.0013	0–0
	Moy	53.97 \pm 1.92 ^A	2.39 \pm 0.092 ^A	0.037 \pm 0.005 ^A	0.0011 \pm 0.0001 ^A	0 \pm 0 ^A
Global	Min-Max	53.97–162	2.21–14	0.037–2.4	0.0011–0.95	0–0.286
	Moy	111.50 \pm 39.70	7.54 \pm 4.64	1.31 \pm 0.94	0.46 \pm 0.43	0.134 \pm 0.099
ANOVA	<i>F</i>	2506	568	973	1156	150
	<i>P</i>	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
Normes directrices	FAO/WHO	100	30	0.5	0.5	0.5
	Normes internationales	40–100	10–100	0.5–10	0–2	0.5–5

Les lettres en exposant (A, B, C et D) indiquent les résultats des tests HSD de Tukey. Les mêmes lettres ne sont pas significativement différentes à $P > 0,05$.

3.1. Teneur en Zinc :

La distribution des teneurs moyennes en zinc analysées dans le muscle de *M.cephalus* montre que la valeur la plus élevée est relevée au niveau de la station Port. En revanche la valeur la plus basse est notée au niveau de la station Cap Rosa (Tab.IV.5 ; Fig.23). Nous relevons, par ailleurs, à l'exception des poissons pêchés au niveau des deux stations Chapuis et Cap Rosa, ce métal montre des valeurs dépassant la norme admise (FAO/WHO) pour les poissons peuplant les stations Port, Joinoville et Sidi Salem.

Le test statistique appliqué ANOVA montre des différences très hautement significatives $p < 0.001$ entre les teneurs du zinc analysées dans le muscle de *M.cephalus* et les cinq stations de la baie d'Annaba retenues pour cette étude (Tab.IV.5).

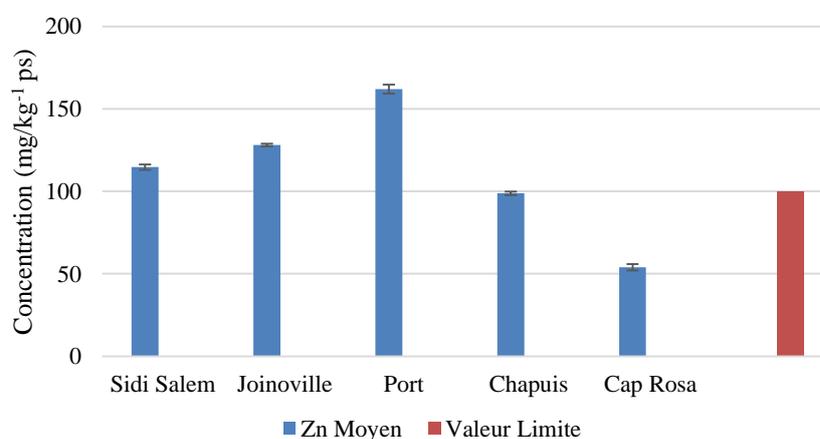


Figure IV.23. Distribution des teneurs moyennes (en mg.kg⁻¹ de poids sec) en zinc relevées dans le muscle de *M.cephalus* (2016).

Toutefois la répartition spatiale pour le zinc se définit de la façon suivante Port (29%) > Joinoville (23%) > Sidi Salem (20%) > Chapuis (18%) > Cap Rosa (10 %) (Fig. IV.24).

L'enrichissement de ce métal montre la distribution suivante Port > Joinoville > Sidi Salem > Chapuis > Cap Rosa (Tab. IV.5).

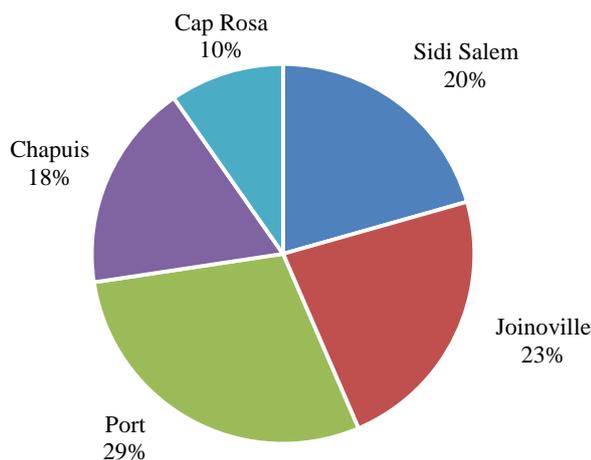


Figure IV.24. Répartition des teneurs moyennes en zinc relevées dans le muscle du *M.cephalus* dans la baie d'Annaba (2016).

3.2. Teneur en Cuivre :

Les teneurs moyennes en cuivre analysées dans le muscle de poissons *M.cephalus* provenant de la baie d'Annaba varient entre 14 ± 0.53 et 2.21 ± 0.12 mg.kg⁻¹ de poids sec; les teneurs maximales étant enregistrées dans la station Port et les minimales dans la station Cap Rosa (Tab.IV.5; Fig.25). La répartition spatiale des teneurs en cuivre dans le muscle de poissons est la suivante Port (37%) > Joinoville (26%) > Sidi Salem (19%) > Chapuis (12%) > Cap Rosa (6 %) (Fig. IV.26). L'enrichissement en cuivre affiche la distribution suivante Port >Joinoville > Sidi Salem > Chapuis > Cap Rosa (Fig. IV.26).

Nous relevons que toutes les concentrations moyennes en cuivre analysées dans le muscle des poissons *M.cephalus* au niveau des cinq stations sont en dessous de la norme admise (FAO/WHO) .

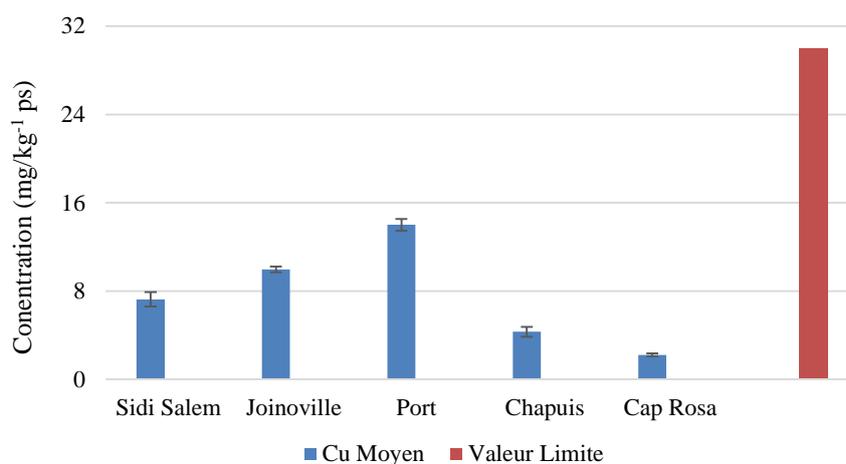


Figure. IV.25 : Distribution des teneurs moyennes (en mg.kg^{-1} de poids sec) en cuivre relevées dans le muscle de *M.cephalus* (2016).

Les données statistiques montrent que les teneurs en cuivre relevées dans le muscle de poissons *M.cephalus* diffèrent d'une station à une autre d'une manière très hautement significative (Tab.IV.5).

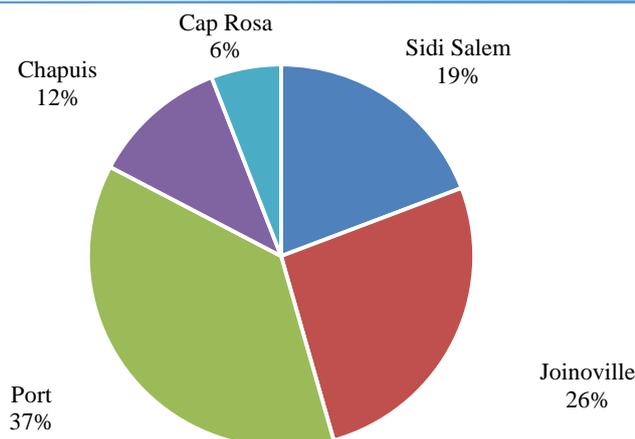


Figure IV.26. Répartition des teneurs moyennes en cuivre relevées dans le muscle du *M.cephalus* dans la baie d'Annaba (2016).

3.3. Teneur en Plomb :

Les concentrations moyennes en plomb varient de $2.4 \pm 0.08 \text{ mg.kg}^{-1}$ de poids sec dans la station Port à $0.037 \pm 0.005 \text{ mg.kg}^{-1}$ de poids sec dans la station Cap Rosa. Hormis Cap Rosa station de référence qui montre des teneurs faibles en dessous de la norme requise, les autres stations montrent des valeurs supérieures à la norme (FAO/WHO). Les concentrations les plus élevées en plomb dans le muscle de poissons *M.cephalus* sont notées au niveau de la station Port (Fig. IV.27 ; Tab.IV.5).

La répartition spatiale des teneurs en plomb analysées dans le muscle de poissons de la baie d'Annaba se définit comme suit Port (36%) > Joinville (31%) > Sidi Salem (19%) > Chapuis (13%) > Cap Rosa (1 %) (Fig. IV.28). L'enrichissement du plomb pour cette étude suit un ordre décroissant Port > Joinville > Sidi Salem > Chapuis > Cap Rosa.

L'analyse statistique fait apparaître, en ce qui concerne les teneurs en plomb relevées dans le muscle de poissons *M.céphalus*, l'existence de différences très hautement significative d'une station à l'autre.

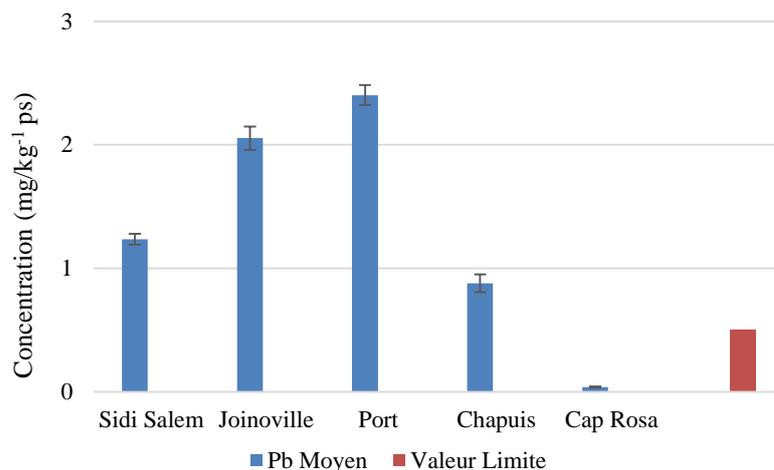


Figure IV.27. Distribution des teneurs moyennes (en mg.kg⁻¹ de poids sec) en plomb relevées dans le muscle de *M.cephalus* (2016).

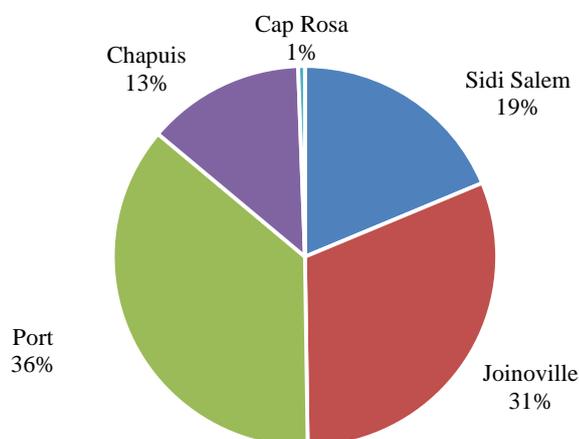


Figure IV.28. Répartition des teneurs moyennes en plomb relevées dans le muscle du *M.cephalus* dans la baie d'Annaba (2016).

3.4. Teneur en Cadmium :

La distribution des teneurs moyennes en cadmium varie de 0.95 ± 0.025 en mg.kg⁻¹ de poids sec pour la station Port à 0.0011 ± 0.0001 en mg.kg⁻¹ de poids sec. Les teneurs en

Identification et quantification d'une matrice de métaux lourds dans une matrice : cas de la baie d'Annaba

cadmium relevées dans les muscles de poissons peuplant les stations Port, Joinoville et Sidi Salem dépassent les normes requises (FAO/WHO). Par ailleurs celles enregistrées dans les muscles *M.cephalus* peuplant la station Cap Rosa ne montrent aucune contamination par le cadmium (Tab.IV.5 ; Fig. 29).

La répartition spatiale des teneurs en cadmium analysées dans le muscle de poissons de la baie d'Annaba est la suivante : Port (41%) > Joinoville (34%) > Sidi Salem (23%) > Chapuis (2%) > Cap Rosa (0 %) (Fig.IV.30). L'enrichissement en cadmium pour cette étude suit un ordre décroissant Port > Joinoville > Sidi Salem > Chapuis > Cap Rosa.

Les données statistiques montrent que les teneurs en cadmium rencontrées dans les muscles des poissons *M.cephalus* présentent des différences très hautement significative d'une station à une autre .

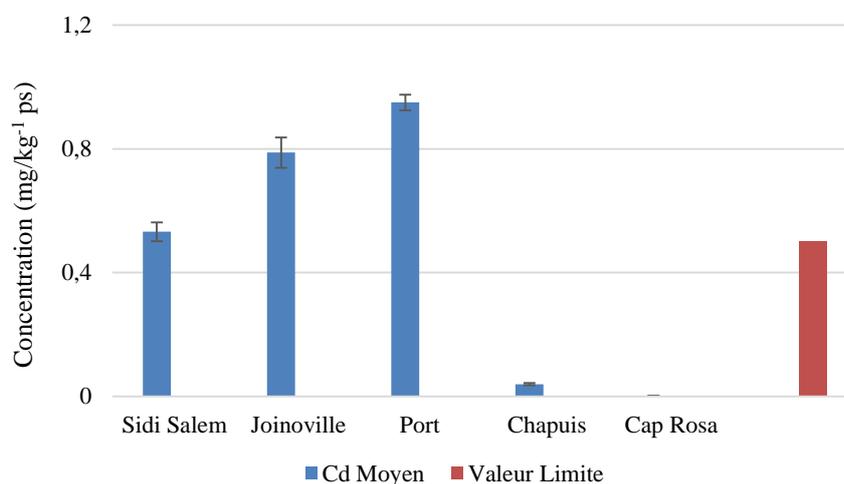


Figure IV.29. Distribution des teneurs moyennes (en mg.kg⁻¹ de poids sec) en cadmium relevées dans le muscle de *M.cephalus* (2016).

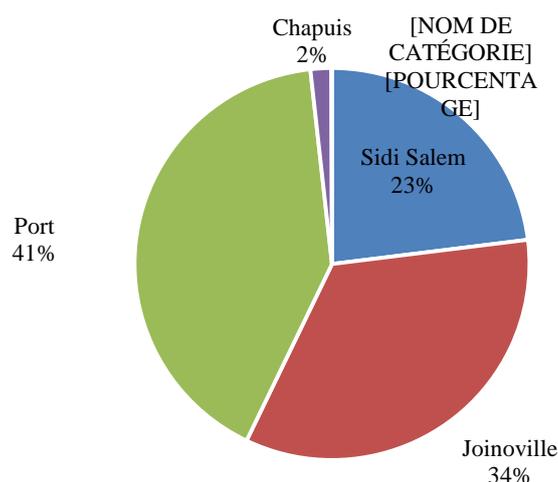


Figure IV.30. Répartition des teneurs moyennes en zinc relevées dans le muscle du *M.cephalus* dans la baie d'Annaba (2016).

3.5. Teneur en Mercure :

Les teneurs moyennes en mercure relevées dans les muscles du *M.cephalus* montrent que la valeur la plus élevée est de l'ordre de 0.286 ± 0.23 en mg.kg^{-1} de poids sec obtenue dans la station Port . Alors que la teneur la plus faible est de l'ordre de 0 en mg.kg^{-1} de poids sec obtenue dans la station référence Cap Rosa. La teneur moyenne est de l'ordre de 0.22 ± 0.03 en mg.kg^{-1} de poids sec obtenue dans la station Joinville (Fig. IV.31 ; Tab. IV.5).

La répartition spatiale des teneurs en mercure analysées dans le muscle de poissons *M.céphalus* capturés dans les cinq stations de la baie d'Annaba se définit comme suit Port (42%) >Joinville (33%) > Sidi Salem (22%) > Chapuis(3%) > Cap Rosa (0 %) (Fig. IV.32). L'enrichissement en mercure pour cette étude suit un ordre décroissant Port > Joinville > Sidi Salem > Chapuis > Cap Rosa. C'est toujours la station port qui montre les teneurs les plus élevées (Tab.IV.32).

En revanche les plus basses teneurs sont notées au niveau de la station Cap Rosa. En ce qui concerne les teneurs en mercure relevées dans les muscles des poissons *M.cephalus* au niveau des cinq stations de la baie , elles sont en dessous de la norme requise (FAO/WHO).

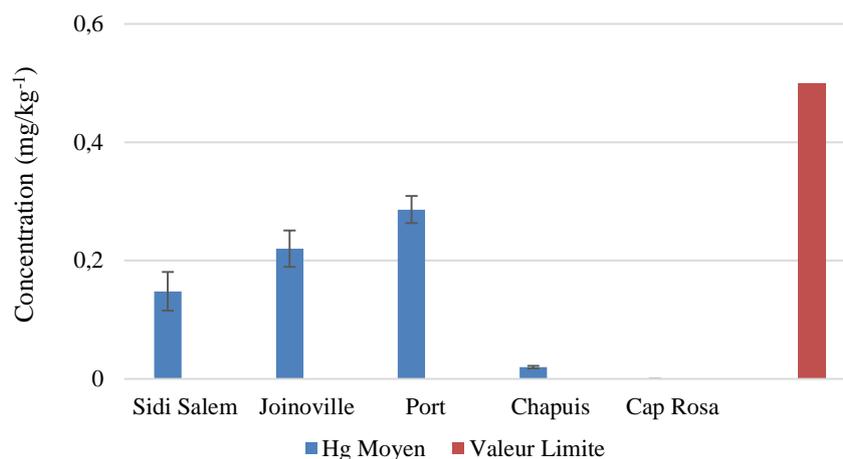


Figure IV.31. : Distribution des teneurs moyennes (en mg.kg^{-1} de poids sec) en mercure relevées dans le muscle de *M.cephalus* (2016).

Les résultats de l'analyse de la variance à 1 critère (Test de Tukey) de classification montrent que les teneurs en mercure enregistrées dans le muscle de poissons *M.cephalus* diffèrent entre les stations de manière très hautement significative (Tab. IV.5).

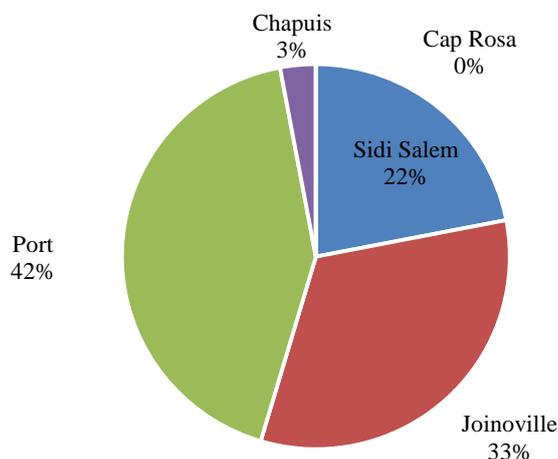
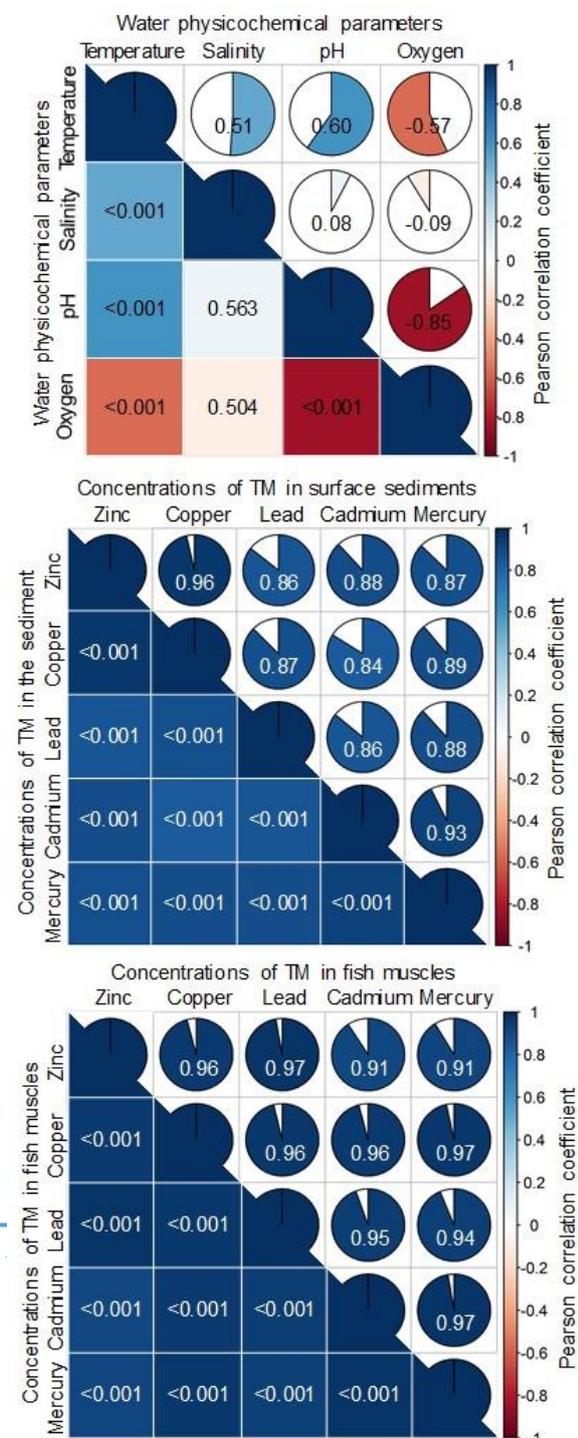


Figure IV.32. Répartition des teneurs moyennes en mercure relevées dans le muscle du *M.cephalus* dans la baie d'Annaba (2016).

Les résultats statistiques du test de Tukey montrent que tous les métaux s'accumulent de manière significative dans le muscle du poisson étudié. Cependant, d'un point de vue spatial,

des différences très hautement significatives ($P < 0.001$) de tous les métaux étudiés ont été observées dans les muscles du *M.cephalus* dans l'ensemble des stations (Tab.IV.5).



4. Etude statistique des différents compartiments

4.1. Intra-relations entre variables

Les résultats obtenus à partir de l'analyse de corrélation de Pearson et de leurs niveaux de signification vis-à-vis les paramètres physico-chimiques étudiés, les métaux lourds dans le sédiment et le poisson sont donnés dans la Figure IV. 33 qui montre que la corrélation entre le pH et l'oxygène dissout était significativement négative ($r=-0.81$, $P < 0,001$). De même, la corrélation entre la température et l'oxygène dissout ($r=-0.57$, $P < 0.001$) (Fig. IV.33). Par contre des

métaux lourds dans une matrice : cas de la baie

corrélations positives significatives ($p \leq 0.001$) ont été trouvées entre la température et la salinité et le pH ($P < 0,001$), ainsi qu'entre tous les coefficients des ETM dans les deux compartiments (sédiment et poisson)

Figure IV.33. Matrice de corrélation entre les paramètres physicochimiques de l'eau (parcelle supérieure), les concentrations de ETM dans les sédiments de surface (parcelle centrale) et les concentrations des ETM dans les muscles des poissons (parcelle inférieure) des côtes de la baie d'Annaba.

4.2. Influence des paramètres de l'eau sur la contamination du sédiment en ETM

Le tableau IV.6 montre que l'oxygène dissout présente des différences significatives entre les éléments traces métallique identifiés dans le sédiment. À l'exception du mercure, aucune différence ($P > 0.05$) n'a été révélée pour le reste des facteurs écologique étudié. Cependant, le tes GLM confirme que la température et la salinité présentant des différences significatives pour le mercure. Les lignes pleines représentent une régression linéaire avec un GLM (modèle linéaire généralisé) aller avec 95 % régions de confiance en gris clair. (Tab.IV.6 ; Fig. IV.34).

Tableau IV.6. Effets des paramètres physicochimiques de l'eau sur la variation des concentrations des ETM dans les sédiments de surface de la baie d'Annaba.

ETM	Variabes	Est.	2.5% CI	97.5% CI	SE	t-value	P	Sig.
Zinc	Intercept	1039.4	-3056.0	5134.7	2089.51	0.50	0.623	ns
	Température	30.5	-9.2	70.2	20.27	1.51	0.145	ns
	Salinité	35.2	-14.2	84.5	25.15	1.40	0.175	ns
	pH	-251.3	-672.2	169.5	214.72	-1.17	0.253	ns
	O ₂ Dissous	-8.5	-13.4	-3.7	2.49	-3.43	0.002	**

Identification et quantification d'une matrice de métaux lourds dans une matrice : cas de la baie d'Annaba

Cuivre	Intercept	557.1	-1351.2	2465.4	973.65	0.57	0.572	ns
	Température	16.1	-2.4	34.6	9.44	1.70	0.101	ns
	Salinité	18.5	-4.4	41.5	11.72	1.58	0.126	ns
	pH	-148.6	-344.7	47.5	100.05	-1.49	0.150	ns
	O ₂ Dissous	-3.6	-5.9	-1.3	1.16	-3.13	0.004	**
Plomb	Intercept	1175.8	-1937.7	4289.4	1588.57	0.74	0.466	ns
	Température	22.6	-7.6	52.8	15.41	1.47	0.155	ns
	Salinité	22.5	-15.0	60.0	19.12	1.18	0.251	ns
	pH	-251.9	-571.9	68.0	163.24	-1.54	0.135	ns
	O ₂ Dissous	-4.8	-8.5	-1.1	1.89	-2.55	0.017	*
Cadmium	Intercept	-2.8	-30.6	25.0	14.18	-0.20	0.844	ns
	Température	0.2	-0.1	0.5	0.14	1.51	0.144	ns
	Salinité	0.3	0.0	0.7	0.17	1.99	0.058	ns
	pH	-0.8	-3.7	2.1	1.46	-0.55	0.586	ns
	O ₂ Dissous	-0.1	-0.1	-0.0	0.02	-3.63	0.001	**
Mercure	Intercept	0.6	-8.4	9.5	4.56	0.12	0.903	ns
	Température	0.1	0.0	0.2	0.04	2.09	0.047	*
	Salinité	0.1	0.0	0.2	0.05	2.58	0.016	*
	pH	-0.7	-1.7	0.2	0.47	-1.56	0.131	ns
	O ₂ Dissout	-0.0	-0.0	-0.0	0.01	-3.26	0.003	**

(Est.: estimation, 2.5% CI, 97.5% CI: intervalles de confiance inférieurs et supérieurs, SE: erreur standard, *t*: *t*-value, *P*: valeur de probabilité, Sig.: signification statistique, **: $P < 0.01$, *: $P < 0.05$, ns: $P > 0.05$).

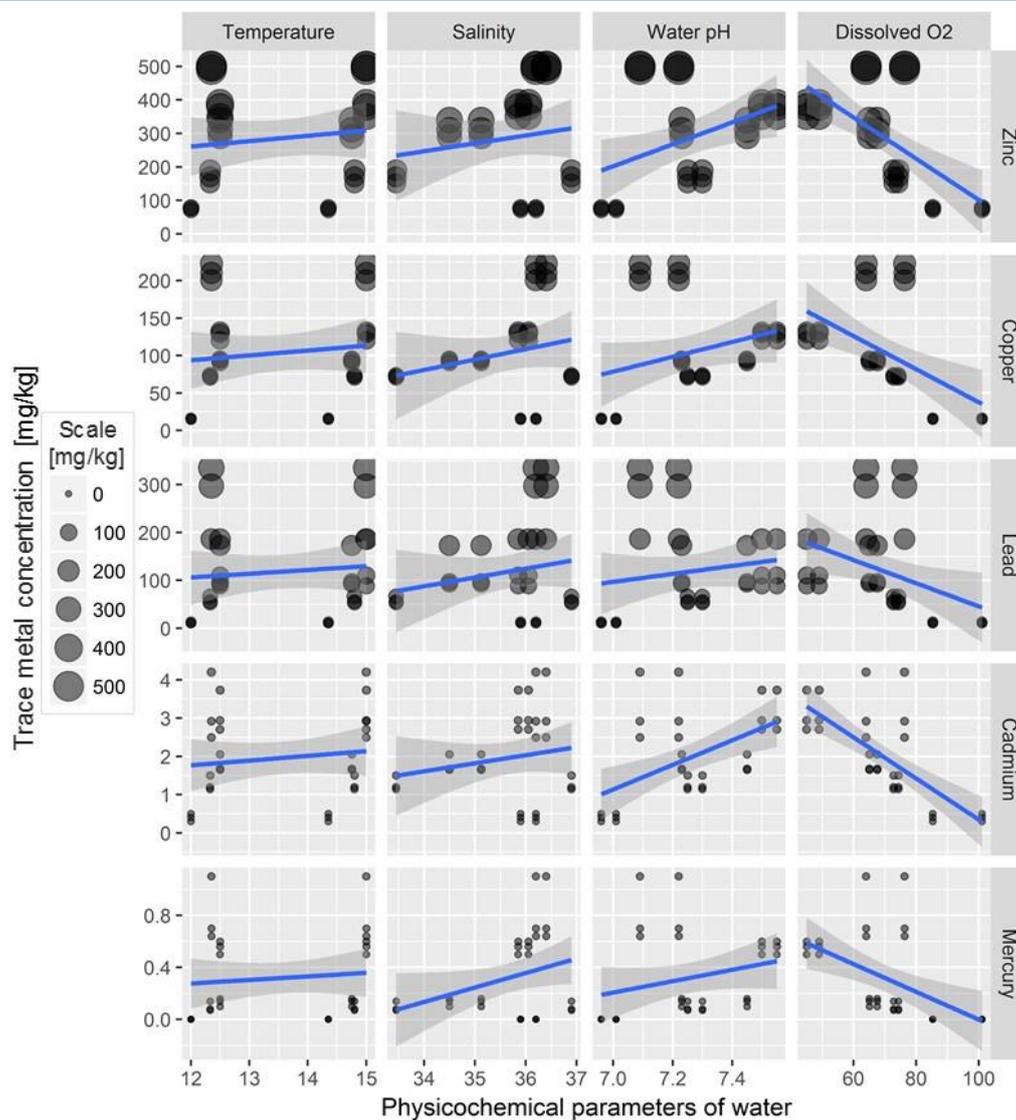


Figure IV.34. Relations entre les paramètres physicochimiques de l'eau et les concentrations de métaux traces (Zn, Cu, Pb, Cd, Hg) dans le sédiment superficiel de la baie d'Annaba.

4.3. Position des paramètres de l'eau et des ETM dosés dans le sédiment vis-à-vis les stations de prélèvements.

La répartition de la variance dans la RDA analyse les relations entre les concentrations de ETM dans les sédiments et les résultats des paramètres physicochimiques de l'eau des stations d'étude indique 43.57% de la variance contrainte et 56.43% de la variance non contrainte.

Cependant, les valeurs propres contraintes expliquées ont été 98.28%, 99.98%, et 100% pour les trois premiers axes RDA, respectivement. Selon le premier axe RDA, le plomb, le cuivre et le zinc étaient les éléments caractéristiques des stations de Port, Joinville et Sidi Salem, qui étaient positivement liées à la température, au pH et à la salinité de l'eau. D'autre part, la partie négative du même axe a révélé que l'oxygène dissous était le seul paramètre qui contrôlait la distribution des faibles teneurs en ETM des stations Chapuis et Cap Rosa, qui étaient négativement corrélées avec le pH et la température. De plus, les concentrations élevées de plomb et de cuivre dans la station portuaire sont positivement corrélées avec la salinité, mais négativement avec l'oxygène dissous. Alors que le deuxième axe de la RDA montre que la distribution des ETM des stations Joinville et Sidi Salem est positivement conditionnée par le pH et la température et négativement par l'oxygène dissous et la salinité (Fig. IV.35).

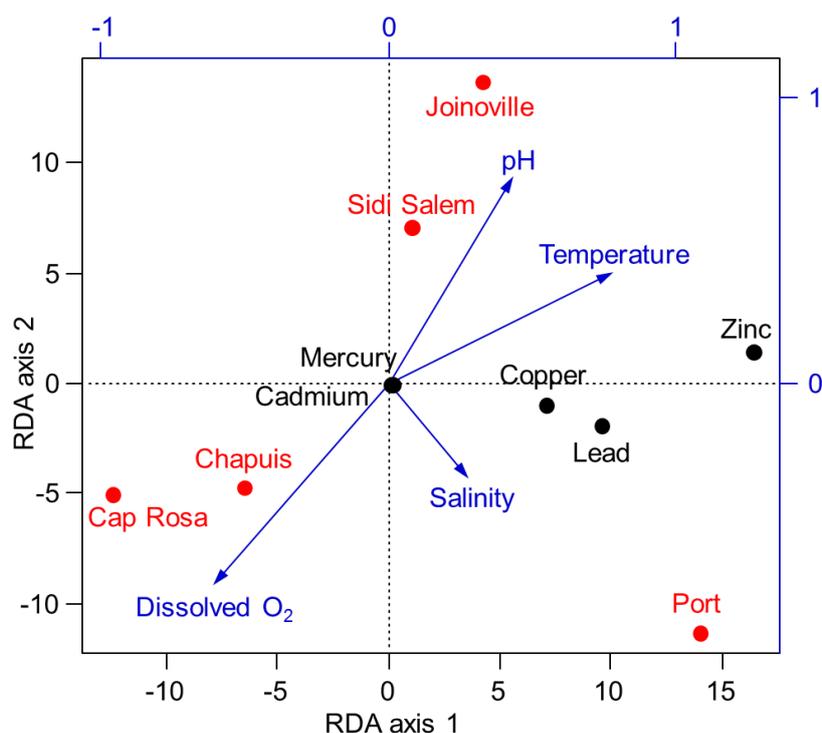


Figure IV.35. Diagramme d'analyse de redondance (RDA) montrant les relations entre les paramètres physico-chimiques de l'eau et les concentrations de métaux traces (Zn, Cu, Pb, Cd, Hg) dans les sédiments de surface des stations d'étude de la baie d'Annaba.

A partir des corrélations intra-série des variables physico-chimiques et des concentrations de métaux sédimentaires avec les quatre premiers axes de RDA et deux axes de composante principale (PC), l'oxygène dissous était le paramètre le plus influent de l'axe 1. L'oxygène dissous était corrélé négativement sur le premier axe ($r = -0,59$, $p = 0,001$), mais non corrélé sur le deuxième axe. La température, la salinité et le pH de l'eau ont montré des corrélations non significatives avec tous les axes RDA et PC. Toutes les TM mesurées dans le sédiment étaient positivement corrélées sur le premier axe RDA et PC. Alors que les concentrations de plomb, de cadmium et de mercure étaient négativement corrélées sur le deuxième axe RDA. Les corrélations sur les troisième et quatrième axes étaient généralement faibles et aucune d'entre elles n'était statistiquement significative, à l'exception des concentrations de plomb positivement corrélées sur l'axe RDA ($r = 0,43$, $p = 0,017$) (Tab. IV.7).

Tableau IV.7. Les coefficients de corrélation (r) et les valeurs de probabilité (P) des variables physicochimiques de l'eau et des concentrations de métaux dans les sédiments avec les quatre premiers axes de l'ordination RDA et deux axes de la composante principale (PC).

Variables	RDA1		RDA2		RDA3		RDA4		PC1		PC2	
	r	P	R	P	R	P	r	P	R	P	R	P
Température	0.13	0.497	-0.01	0.975	0.00	0.999	-0.01	0.962	-0.00	0.999	0.00	0.999
Salinité	0.17	0.367	-0.16	0.399	-0.06	0.772	0.00	0.980	0.00	0.999	0.00	0.999
Ph	0.36	0.051	0.30	0.107	-0.01	0.964	0.00	0.990	-0.00	0.999	-0.00	0.999
O ₂ Dissous	-0.59	0.001	-0.18	0.354	-0.01	0.953	0.00	0.998	0.00	0.999	0.00	0.999
Sédiment Zn	0.99	<0.001	-0.22	0.244	0.08	0.665	-0.05	0.778	0.70	<0.001	0.13	0.495
Sédiment Cu	0.98	<0.001	-0.33	0.076	-0.03	0.877	-0.12	0.516	0.73	<0.001	0.11	0.576
Sédiment Pb	0.91	<0.001	-0.69	<0.001	0.43	0.017	0.35	0.060	0.77	<0.001	-0.33	0.075
Sédiment Cd	0.90	<0.001	-0.38	0.039	0.30	0.108	0.29	0.117	0.53	0.003	-0.23	0.223
Sédiment Hg	0.90	<0.001	-0.45	0.012	0.19	0.312	0.19	0.313	0.61	0.000	-0.12	0.512

Note: Les corrélations significatives ($P < 0,05$) sont données en caractères gras

4.4. Effet des ETM dans les sédiments sur les ETM dans les muscles des poissons

Concernant l'enrichissement en métaux lourds, l'augmentation des concentrations des métaux dans les sédiments a induit une augmentation significative des concentrations des métaux dans les muscles du (*M.cephalus*) vivant dans la baie d'Annaba (Fig.IV.36).

Selon valeurs de l'AIC, la relation entre métaux (Muscle) et métaux (Sédiment) suit une régression curviligne pour le cuivre, le plomb, le cadmium et le mercure, mais une tendance linéaire pour le zinc. Le modèle logistique à trois paramètres convenait le mieux aux données sur le plomb, le mercure ; et tous les métaux combinés, tandis que les données sur le cuivre et le cadmium convenaient le mieux aux modèles logistiques à quatre paramètres (Tab.IV.8). Les régressions curvilinéaires ont indiqué que la contamination musculaire a atteint l'état de saturation à la suite de la contamination des sédiments. Ceci est vrai pour tous les métaux à l'exception du zinc qui a révélé une relation linéaire, c'est-à-dire que plus le zinc augmente dans les sédiments, plus il continue à se concentrer dans les muscles (Fig.IV.36).

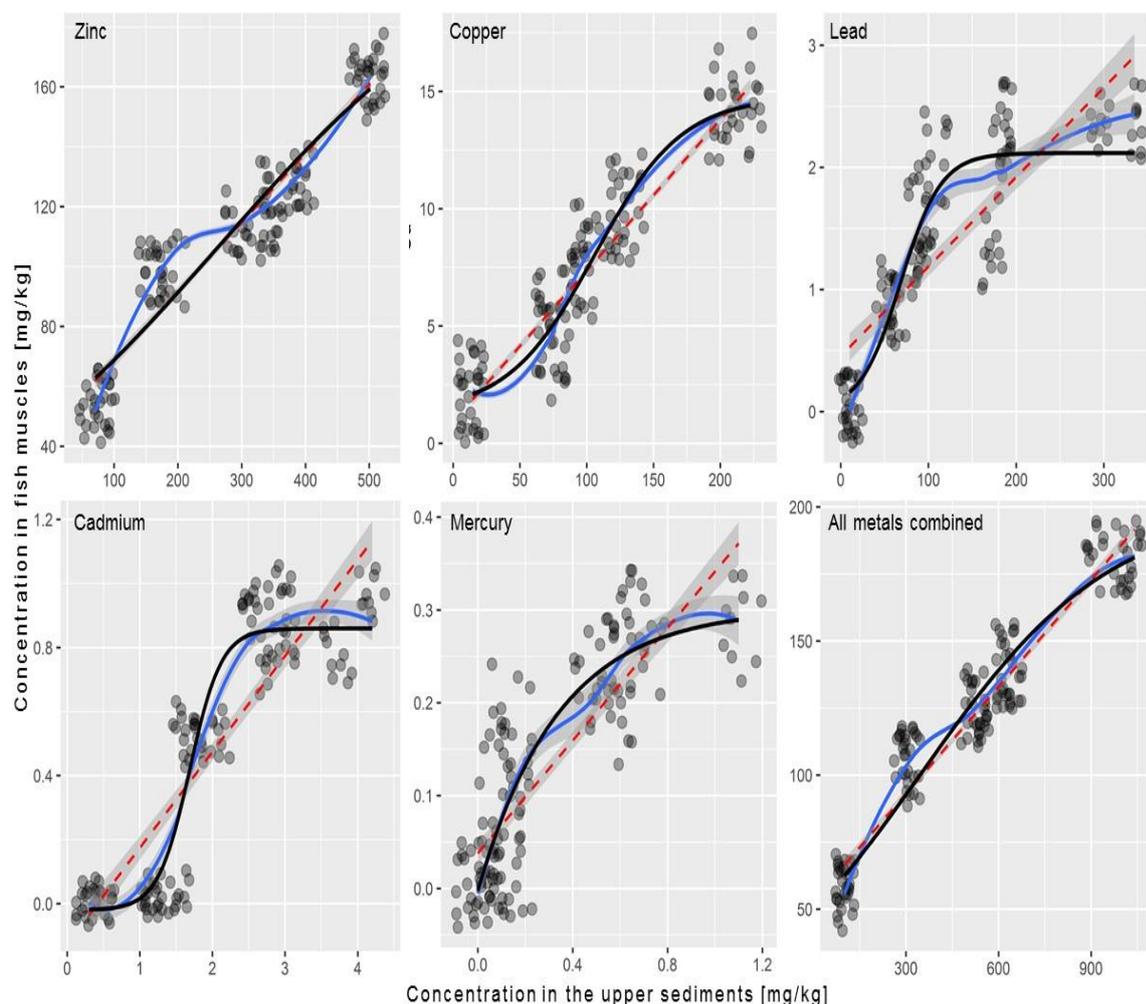


Figure IV.36. Relation entre les concentrations des ETM dans les sédiments et les concentrations des ETM dans les muscles du mulot (*Mugil cephalus*) pêchés dans les côtes de la baie d'Annaba.

La ligne bleue continue représente une courbe polynomiale pondérée localement (LOESS) lissée ajustée aux données observées avec 95% région de confiance en gris clair. La ligne rouge pointillée est une régression linéaire avec un ajustement GLM, avec 95% région de confiance en gris clair. La ligne continue noire représente la courbe prédite du modèle le mieux ajusté.

Selon les résumés des modèles logistiques (Tab.IV.8), tous les paramètres étaient significativement différents de zéro ($P < 0,001$), à l'exception du paramètre A ($P = 0,301$) dans le modèle logistique à quatre paramètres appliqués au cadmium. Le modèle de régression linéaire pour la variation du zinc dans les muscles des poissons suivant les concentrations de zinc dans les sédiments pourrait s'écrire : $Zn(\text{muscle}) = 45,52 (0,23 \times Zn(\text{sédiment}))$. Les paramètres des modèles logistiques expliquant la courbe de TM (Muscle) vs TM (Sédiment) peuvent s'écrire comme: $Cu_{(\text{Muscle})} = 1.32 + ((13.45) / (1 + \exp((106.16 - Cu_{(\text{Sédiment})}) / 32.71)))$ pour le cuivre, $Pb_{(\text{Muscle})} = 2.12 / (1 + 68.37 \times \exp(-23.11 \times Pb_{(\text{Sédiment})}))$ pour le plomb, $Cd_{(\text{Muscle})} = 0.02 + ((0.88) / (1 + \exp((1.69 - Cd_{(\text{Sédiment})}) / 0.22)))$ pour le cadmium, $Hg_{(\text{Muscle})} = 0.30 / (1 + 0.30 \times \exp(-2.93 \times Hg_{(\text{Sédiment})}))$ pour le mercure, et tout-ETM_(Muscle) = $200.35 / (1 + 346.16 \times \exp(-309.25 \times \text{Tout-TM}_{(\text{Sédiment})}))$ pour la somme de toutes les MT combinées.

Tableau IV.8. Résumé et paramétrisation de la modélisation linéaire et non-linéaire de la variation des concentrations des ETM dans les muscles du mulot (*Mugil cephalus*) suivant les concentrations des ETM dans les sédiments côtiers de la baie d'Annaba.

ETM dans le Poisson	Modèle de régression non linéaire (Moindres carrés non linéaires)						Modèle linéaire généralisé (Distribution normale et lien d'identité)					
	Paramètre	Est.	SE	t-value	P	Sig.	Parameter	Est.	SE	t-value	P	Sig.
Zinc	Modèle logistique à trois paramètres (AIC=1096.4)						GLM (AIC=1075.5)					
	A	213.94	14.74	14.52	<0.001	***	Intercepter	45.52	1.52	30.01	<0.001	***
	B	264.90	33.81	7.83	<0.001	***	Sédiment Zn	0.23	0.00	49.09	<0.001	***
	C	220.91	19.03	11.61	<0.001	***						
Cuivre	Modèle logistique à quatre paramètres (AIC=275.6)						GLM (AIC=389.6)					
	A	1.32	0.21	6.31	<0.001	***	Intercepter	0.93	0.13	6.90	<0.001	***
	B	14.77	0.17	86.18	<0.001	***	Sédiment Cu	0.06	0.00	58.52	<0.001	***
	C	106.16	1.38	76.72	<0.001	***						
Plomb	Modèle logistique à trois paramètres (AIC=115.1)						GLM (AIC=204.6)					
	A	2.12	0.05	41.45	<0.001	***	Intercepter	0.45	0.06	7.42	<0.001	***
	B	68.37	2.62	26.13	<0.001	***	Sédiment Pb	0.01	0.00	18.25	<0.001	***
	C	23.11	2.38	9.72	<0.001	***						
Cadmium	Modèle logistique à quatre paramètres (AIC=-238.2)						GLM (AIC=-94.4)					
	A	-0.02	0.02	-1.04	0.301	^{ns}	Intercepter	-0.13	0.03	-4.46	<0.001	***
	B	0.86	0.01	57.56	<0.001	***	Sédiment Cd	0.30	0.01	24.21	<0.001	***
	C	1.69	0.02	69.16	<0.001	***						
Mercure	Modèle logistique à trois paramètres (AIC=-512.0)						GLM (AIC=-440.7)					
	A	0.30	0.02	19.90	<0.001	***	Intercepter	0.04	0.01	6.03	<0.001	***
	B	0.30	0.01	21.77	<0.001	***	Sédiment Hg	0.30	0.01	22.01	<0.001	***
	C	2.93	0.40	7.33	<0.001	***						
Toutes les ETM	Modèle logistique à trois paramètres (AIC=1015.9)						GLM (AIC=1063.4)					
	A	200.35	3.60	55.68	<0.001	***	Intercepter	53.10	1.33	39.99	<0.001	***
	B	346.16	13.39	25.86	<0.001	***	Sédiment ETM	0.13	0.00	59.41	<0.001	***
	C	309.25	11.80	26.21	<0.001	***						

(Est.: estimation, SE: type d'erreur, t: valeur t, P: valeur de probabilité, Sig.: Signification statistique, ***: $P < 0.001$, ^{ns}: $P > 0.05$, AIC: Le critère d'information d'Akaike (Akaike's

information criterion); A, B, C, D: paramètres des modèles logistiques à trois et quatre paramètres).

Les résultats obtenus à partir de l'analyse de corrélation de Pearson et de leurs niveaux de signification sont donnés dans le tableau IV.9 qui montre que tous les coefficients sont fortement corrélés ($p \leq 0,5, 0.01, 0.001$) entre le poisson et le sédiment.

Tableau IV.9 : Corrélation de Pearson entre les différents métaux traces dans le poisson et le sédiment côtier d'Annaba.

Variables	Zn1	Zn2	Cu1	Cu2	Pb1	Pb2	Cd1	Cd2	Hg1	Hg2
Zn1	1									
Zn2	0,899**	1								
Cu1	0,982***	0,867**	1							
Cu2	0,888***	0,952***	0,861**	1						
Pb1	0,914**	0,899**	0,955***	0,918**	1					
Pb2	0,941***	0,885***	0,889**	0,799*	0,852***	1				
Cd1	0,952***	0,939***	0,937***	0,956***	0,944***	0,904**	1			
Cd2	0,940***	0,904**	0,952***	0,954***	0,942***	0,844**	0,958***	1		
Hg1	0,939***	0,999***	0,880**	0,935***	0,960***	0,817**	0,904**	0,980***	1	
Hg2	0,902**	0,948***	0,935***	0,850**	0,992***	0,866**	0,975**	0,968***	0,952***	1

Notes : 1 : Moyenne du sédiment superficiel (à : -3m, -10m et - 20m de profondeur) et 2 : dans le muscle de poisson. * $p \leq 0.05$, ** $p \leq 0.01$, *** $p \leq 0.001$.

CHAPITRE V. DISCUSSION

La température est un facteur écologique qui conditionne la répartition des organismes aquatiques. En effet, elle revêt une importance capitale directement dans l'activité métabolique des organismes, ou indirectement en modifiant les facteurs écologiques du milieu et par conséquent leur répartition biogéographique (Rodier, 1984). Les valeurs thermiques des eaux affichent des variations similaires dans l'ensemble des stations de la baie d'Annaba et montrent l'existence d'un cycle saisonnier avec deux périodes bien distinctes. Une froide allant de septembre à janvier, avec un minimum de 11°C enregistré en décembre à Cap Rosa, et l'autre chaude, qui s'étale du mois de février à août avec un maximum de 28.75 °C enregistré en août à Joinoville. Cet écart de température est le reflet du caractère méditerranéen de la région où les contrastes entre saisons froide et chaude sont très sévères. Les fluctuations de ce paramètre abiotique sont en relation avec les conditions climatiques locales et plus particulièrement avec la température de l'air. Des résultats similaires sont rapportés dans la baie d'Annaba par Khélifi-Touhami et al., (2007), et Khati-Hadj Moussa (2009). De même Fréhi et al., (2007), signalent des fluctuations thermiques dans l'ensemble du golfe qui oscillent entre 14,0°C en hiver et 25,8°C en été. Au niveau du littoral oranais on a enregistré des oscillations entre 16,33°C en hiver et 30,67°C en été (Rouane-Hacene, 2013). A Oran et Mostaganem la température varie entre 12 et 30°C (Remili & Kerfouf, 2013).

La salinité conditionne la répartition et la dynamique des espèces (Verschuren et al., 2000 ; Llansò et al., 2002 ; Teske et Wooldridge, 2003 ; Pasquaud, 2006 ; Miller et al., 2010). Les variations halines dans la zone d'étude font ressortir des similitudes saisonnières en relation directe avec les variations climatiques de la région. Le suivi temporel de la salinité, met en évidence une phase haline croissante de mars à septembre en relation directe avec la période sèche et chaude, un maximum $37.26 \pm 0.37 \text{ ‰}$ à la station Cap Rosa englobant la saison estivale et une phase haline légèrement décroissante de octobre à février, $34.94 \pm 0.38 \text{ ‰}$ à Sidi Salem coïncidant avec la période humide. En effet, des résultats similaires ont été rapportés par Khélifi-Touhami et al., (2007), mais avec des extrêmes plus faibles (36,50 et 36,60 ‰). Bouzenda et al., (2017), avec des extrêmes plus élevés (39.70 et 39.90 ‰). Par ailleurs, dans le littoral oranais on a enregistré des fluctuations qui varient entre 36,17 et 37,67 psu (Rouane-Hacene, 2013), Des valeurs inférieures (20 et 30 psu) ont été enregistrées à Oran et

Mostaganem (Remili et Kerfouf, 2013). Ces résultats restent spécifiques à la méditerranée. Ces variations des salinités restent liées à une forte minéralisation des métaux dans les sédiments (Barry, 2003 ; Camara et Diall, 2007 ; Onivogui et al., 2013).

Le pH de l'eau résume la stabilité de l'équilibre établi entre les différentes formes de l'acide carbonique. Il est indissociable des valeurs de la température, de la salinité. Il a une action directe sur la disponibilité des ions métalliques dans l'environnement marin et sur le taux de leur accumulation par les organismes. Il existe un pH au-dessus duquel les métaux sont brusquement relargués (Dussart et al., 1966 ; Meybeck et al., 1996 ; Bermond et al., 1973) et peut être un indice de pollution (Reggam et al., 2017). Concernant les valeurs enregistrées du Ph de l'eau des cinq stations de la baie d'Annaba, restent comprises entre 6 et 9, un maximum de 8.16 est noté durant le mois d'Avril (CE.1975). La tendance basique du pH des stations Joinville (Avril) et Sidi Salem (septembre) peut être expliquée par un apport important d'eau douce tellurique (Oued Seybouse) et par les pH alcalins des produits chimiques rejetés par Les usines Fertil. Les faibles variations du pH enregistrées dans la baie sont liées à l'action alcalinisant de l'eau de mer. Toutefois les valeurs moyennes du pH témoignent d'absence de pollution avec un maximum de 8.16 durant le mois d'Avril (CE, 1975). La disponibilité des métaux est très importante quand le milieu est alcalin (Barry, 2003 ; Camara et Diall, 2007 ; Onivogui et al., 2013).

La concentration en oxygène dissous est une variable d'état fondamental, qui intervient dans beaucoup de processus ; C'est également un bon indicateur de la santé d'un écosystème (Bourlange, 2000). Les teneurs en oxygène dissous montrent des fluctuations saisonnières illustrées par des valeurs assez élevées en période hivernale et printanière et des valeurs basses surtout en été. Dans les stations Sidi Salem et Joinville, les valeurs minimales de l'oxygène dissous sont obtenues. La forte oxygénation du milieu, relevée en période hivernale et printanière, est due, aux basses de températures et aux agitations mécaniques provoquées par les vents ; selon Autoine et Bowker (1996), des facteurs interviennent dans le contrôle de la concentration en oxygène dissous de l'eau. Khattabi (2002), explique que la teneur en oxygène dissous serait la résultante d'un grand nombre de facteurs biotique et abiotique ; et de l'activité biologique du milieu, c'est à dire l'équilibre photosynthèse-respiration. La baisse du taux d'oxygène dissous relevées en période estivale serait, en revanche, liée non seulement à la forte élévation de la température et la salinité mais aussi à la respiration des organismes aquatiques vivants (faune, flore immergée) et au calme hydrodynamique, qui empêche le

brassage de l'eau (Lacaze, 1996). A cela s'ajoute la dégradation bactérienne des détritiques qui consomment énormément d'oxygène, à raison de 1 g d'O₂/kg de matière sèche (Belaud, 1996). L'étude statistique vient conforter nos résultats. Cependant, les valeurs maximales sont enregistrées durant toute la période d'étude au niveau du Cap Rosa où les eaux de cette station bénéficient d'un renouvellement des eaux. Ce qui nous permet de dire que, durant la période d'étude, les eaux de cette station, présentent une qualité excellente (Les teneurs en oxygène dissous dépassant 5 mg/l) si on se réfère aux directives de Beaupoil et Bornes (1997) ; France, qui ont fixés, après une étude concernant l'effet des hypoxies sur la faune, les seuils en oxygène dissous, comme suite : supérieurs à 5mg/l (qualité excellente à acceptable).

Le test GLM des paramètres physico-chimiques révèle des différences significatives spatiales pour le pH, l'oxygène dissout ($P < 0.001$), et la Salinité ($F = 5.45$, $P = 0.001$), alors que le facteur température ne montre aucune différence entre les stations ($F = 0.15$, $P = 0.962$). Une différence significative a été relevée entre les saisons ($P < 0.001$) pour tous les paramètres étudiés. Par contre l'interaction Sites \times Seasons aucune différence n'a été révélée ($P > 0.05$). Le test GLM a permis de confirmer l'hétérogénéité des Facteurs écologiques dans l'ensemble des stations et la période d'étude.

Nous avons également établi un tableau comparatif (Tab.V.2) concernant des travaux antérieurs sur les paramètres physico-chimiques concernant la baie d'Annaba et les baies Algériennes. Nos résultats sont en accord avec ceux de Frehi (2007) et Bouzenda et al., (2017). Toutefois les résultats obtenus dans les eaux de la baie de Skikda (Guiddah, 2003) sont supérieurs.

Nos résultats montrent qu'en général, du point de vue thermique, pH et salinité les eaux du golfe d'Annaba ne présentent aucune pollution. Leur qualité sur le littoral peut être considérée comme conforme aux normes de communauté européenne (1975).

Les résultats relatifs à la concentration en éléments traces dans les sédiments superficiels des cinq stations de la baie d'Annaba montrent des niveaux critiques notamment pour le plomb : (10.2–334.84) avec une moyenne de 117 ± 98.49 mg/kg⁻¹ ; le cadmium (0.3-3.73) et une moyenne de 1.95 ± 1.20 mg/kg⁻¹ ; le zinc (70.47–501.28) et une moyenne de 285.96 ± 166.44 mg/kg⁻¹ et le cuivre (14.64–222.69) une moyenne de 103.88 ± 72.51 mg/kg⁻¹.

Tableau V.1. Comparaison des résultats physico-chimiques des eaux de la baie d'Annaba avec ceux d'autres auteurs. H : hivers, P : printemps, PE : été, A : automne.

Température				Salinité				pH				Oxygène dissous				Référence
P.P	P.E	P.A	P.H	P.P	P.E	P.A	P.H	P.P	P.E	P.A	P.H	P.P	P.E	P.A	P.H	
21.83	27.5	21	15.1	32.33	35.35	36.75	35	-	-	-	-	-	-	-	-	Ounissi & Frihi (1999)

Sidi Salem	20.63	26.05	19.87	12.84	36.46	38.04	36.37	36	7.85	8.17	8.02	7.18	44.14	37.02	51.53	83.29	Ouali (2006)
	24.85	25.35	15	12.50	36.50	38.58	36.60	36.05	8.80	8.64	7.80	7.55	26	37	70	75	Belabed et al., (2013b)
	16.73	26.06	22.3	12.26	28.7	35.9	36.86	28.9	-	-	-	-	11.4	5.06	7.66	14.53	Bouzenda et al., (2017)
	20.21	25.8	19.63	13.06	35.52	36.18	35.79	34.94	8.04	8.02	8.07	7.36	37.16	31.66	47.4	64.93	Présente étude
Chapuis	20	27.02	20.75	14.5	36.3	36.07	36.10	36.75	-	-	-	-	-	-	-	-	Ounissi & Frihi (1999)
	19.33	25.93	23.76	15.63	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Gharsallah (2002)
	-	-	-	-	36.62	37.01	-	-	8.11	7.85	-	-	82.18	89.08	-	-	Service de Prévention (2003)
	19.35	25.44	19.24	12.75	36.26	38.16	36.39	36.51	7.94	8.05	7.4	7.23	42.75	39.7	69.01	82	Ouali (2006)
	22.30	24.20	14.35	11.05	39	37	35.90	35.80	7.91	7.86	6.93	6.93	60	41	85	102	Belabed et al., (2013b)
	19.51	25.62	19.61	12.93	36.16	36.93	36.96	35.23	7.99	8.29	8.02	7.27	38	37.16	46	78.36	Présente étude
Port d'Annaba	20.44	-	-	-	25.96	-	-	-	7.93	-	-	-	48.3	-	-	-	Boudjeber (2002)
	17.38	-	-	13.2	36.19	-	-	35.21	7.96	-	-	7.02	38.4	-	-	61.33	Ouali (2006)
	19.12	25.46	19.64	13.11	36.56	37.01	36.07	36.23	7.99	8.11	7.90	7.19	39.1	35.9	47.73	76.76	Présente étude
CE (1975)	-				-				6 – 9				80-120 %				

Les valeurs du tableau V.1 nous permettent d'établir une comparaison entre nos résultats et ceux de différents auteurs. Pour apprécier ces résultats nous les avons regroupés par saisons.

Tableau V.2. Représentation comparative des résultats obtenus (physico-chimique) avec ceux d'autre baie d'Algérie.

Locations	T (°C)	S (‰)	pH	O ₂ (%)	Références
Baie D'Annaba	21.08	36.25	-	-	Ounissi & Frehi, (1999)
Baie de Skikda	27.09	40.23	8.15	50.06	Gueddah (2003)
Baie D'Oran	22	-	8	-	Houma et al., (2004)
Baie D'Annaba	19.31	36.84	7.84	54.04	Ouali (2006)
Baie D'Annaba	19.90				Frehi (2007)
Baie D'El Djmila (Alger)	19.73	36.53	7.92	-	Hamdi & Ait Kaci (2008)
Port d'Alger	20.55	32.7	6.88	3.2mg/l	Laama (2009)
Baie D'Annaba	20.80	39.15 g/l		6.84mg/l	Hadj-Moussa (2009)
Baie D'Oran	21.3	34.3	8.21	2.59	Remmili et Kerfouf (2013)
Baie de Mostaganem	18.5	35.8	7.93	2.90	
Baie d'Annaba	18.20	37.2	7.86	64	Belabed et al., (2013b)
Côte de Souk Tlata (Tlemcen)	18.40	-	8.26	-	Hachemaoui (2014)
Baie D'Annaba	22	-	8.15	3.8 mg/l	Boudraa et al., (2014)
Baie D'Annaba	19.82	33.82	-	8.07mg/l	Bouzenda et al., (2017)
Baie D'Annaba	19.46	36.36	7.76	51.86	Présente étude

Des différences très hautement significatives $p < 0.001$ ont été observées pour le Pb, Zn, Cu et Cd, qui confirme que l'accumulation de ces éléments métalliques varie d'une station à une autre. Toutefois le mercure avec un minima et un maxima de (0 – 1.1) et une moyenne de 0.31 ± 0.34 mg/kg, montre une différence significative ($p \leq 0.05$). L'ordre d'abondance des éléments est le suivant : Zn > Pb > Cu > Cd > Hg. Les résultats obtenus nous conduisent à établir les ordres d'enrichissement des stations pour chaque métal, le résultat est le suivant : Port > Joinoville > Sidi Salem > Chapuis > Cap Rosa. Hormis, Chapuis et Cap Rosa qui

montrent des indices de contamination inférieurs à la valeur 3 classant leurs sédiments superficiels indemnes de toute pollution métallique. En revanche, les stations Joinville, Port et Sidi Salem affichent des fortes concentrations en éléments traces. Les concentrations les plus élevées sont celles du plomb avec des indices de contamination qui varient d'une station à une autre. La station Sidi Salem avec un IC de 5.48, Joinville de 5.54, Port de 12.38 pour le plomb. Le cuivre avec un IC de 3.57 au niveau de Sidi Salem et de 4.9 au niveau de la station Joinville et un indice de contamination de 8.12 au niveau du Port. Le zinc avec un IC de 3.56 pour la station de Sidi Salem et un IC de 4.24 pour la station de Joinville et un IC 5.65 au niveau du Port. Le cadmium avec des IC de 5.2 et de 5.33 respectivement pour les stations Joinville et le Port. Le mercure montre un IC avec la valeur de 4.05 uniquement pour les sédiments superficiels de la station Port. En fonction des valeurs totales des IC, l'ordre de classification des différentes stations en termes de contamination est le suivant : Port > Joinville > Sidi Salem > Chapuis > Cap Rosa. Les fortes concentrations en éléments traces dans les sédiments sont notées au niveau des stations proches des embouchures, cas de la station Sidi Salem où se déversent toutes les eaux de l'oued Seybouse drainant un bassin versant fortement industrialiser et urbanisé. La station Joinville proche des unités industrielles, surtout l'usine Fertial, et la station Port. Les trois stations Sidi Salem, Joinville et le port sont concentrées sur une bande d'environ 1 km de long de la baie reçoivent des eaux sans traitements préalables. Les concentrations trouvées en polluants métalliques classent les sédiments de ces trois stations comme sédiment à risque. En plus un nombre impressionnant de rejets aboutissent à ces stations, soit 13 égouts déversant toutes formes de rejets (urbains, industriels, pluviale) et rendant les fonds surtout des deux stations Joinville et particulièrement le Port complètement azoïque. Toute fois les teneurs élevées dans les sédiments de la station Sidi Salem s'expliquent par l'importance des apports en métaux lourds que l'oued Seybouse draine de son bassin versant, siège d'une importante activité industrielle ; dans laquelle est implantée toute l'industrie qui caractérise la région d'Annaba tel que le complexe sidérurgique d'Arcelor mittal, est réputée comme étant le pôle industriel le plus grand et le plus diversifié d'Afrique (CNERU,1980). Le manque ou l'absence

de stations de traitement des eaux usées aggravés par une urbanisation anarchique, concentrée sur le littoral, concourent à une dégradation de l'environnement du littoral marin et l'accélération de la pollution de la baie de Annaba. Concernant le mercure, on observe une très forte concentration enregistrée uniquement au niveau du port ; due probablement à une

pollution ponctuelle par des rejets liés aux activités portuaires. La Métallurgie-sidérurgie, est la source anthropique principale d'introduction des métaux lourds dans l'atmosphère (Callender, 2003). Il a été aussi démontré que même le Hg peut provenir de l'atmosphère (Siddique et al., 2009). Le cadmium, les valeurs trouvées pour ce métal dans différentes stations de la baie, semble être lié à la direction du vent. D'autres sources de rejets pourraient être en cause, en particulier le rejet des eaux usées urbaines et industrielles, mais sa présence reste, d'une manière générale, en relation avec une influence anthropique (Solomons et Forstner, 1984 ; Cossa et Lassus, 1989). La source principale reste l'usine Fertial ; car le minerai utilisé dans la fabrication des fertilisants est le phosphate tricalcique, et à cause de son origine sédimentaire, ce minerai libère lors de sa transformation de fortes concentrations en métaux tels que le cadmium, le plomb, le mercure, le zinc et le cuivre (Nakhlé, 2003 ; Belabed et al., 2013 ; Belabed et al., 2017). En ce qui concerne le plomb l'élévation de la concentration au niveau de la zone port peut être expliquée par : - des pollutions diffuses (rejets et apports dus à l'existence de sites industriels, et par l'activité des deux ports pêche et commercial. L'apport indirect du Pb par lessivage des routes par les eaux pluviales. Du fait que la zone d'étude est située à proximité d'un axe routier important ; nous laisse penser que l'origine anthropique de cette pollution par ce métal est indéniable car cet élément est utilisé comme antidétonant dans l'essence (Fernex et al., 1995 ; Li et al., 2003). Selon Chiffolleau (2001), les apports de

plomb dans les eaux continentales se font majoritairement par voie atmosphérique. Pour le zinc et le cuivre ; l'activité des deux ports, pêche et commercial implantés au centre-ville d'Annaba pourraient être aussi à l'origine de ces concentrations élevées principalement le Pb, le Cd, le Hg, le Cu et le Zn, (Clarck 2001 ; Ouali et al., 2008 ; 2009 ; Obhodas et Valkovic (2010). Les principales sources de Pb et de Cu dans les sédiments marins sont le trafic maritime. Une autre explication concernant les teneurs en zinc et en cuivre ; l'apport atmosphérique pourrait être aussi une source importante dans l'accumulation dans le milieu marin (Sandroni et Mignon, 2002). Angelidis et Catsiki (2002) montrent que les valeurs élevées en zinc et en cuivre sont relevées dans les sédiments sablo-argileux situés à proximité des rejets ; par ailleurs, leur répartition dépend de la nature du sédiment dont la teneur en argile et en matière organique. La principale source anthropique semble être l'activité sidérurgique – métallurgie (Salvarredy-Arangren et al., 2008 ; Djabri et al., 2009). A ceci s'ajoute l'activité touristique importante en période estivale (Diop et al., 2015).

Quant aux basses teneurs relevées dans la station Cap Rosa, elles s'expliqueraient par l'éloignement de ce site des grandes sources de contamination, mais aussi par l'hydrodynamisme et la courantologie auxquels est soumise cette zone. Les variations des teneurs peuvent être causées par la combinaison de plusieurs facteurs directement corrélés à la température, la disponibilité, mais aussi d'autres facteurs indépendants tels que la modification du cycle biogéochimique et de la biodisponibilité des métaux (Tessier, 2012 ; Benguedda-Rahal, 2012 ; Diop. 2014a ; Diop et al., 2014 b ; Diop et al., 2014 c ; Diop et al., 2015). Parmi les facteurs abiotiques, les facteurs physico chimiques (température, salinité, oxygène dissous, pH...) du milieu jouent un rôle essentiel puisqu'ils influent à la fois sur la forme, physico chimique des métaux (état de valence, adsorption-désorption sur les matières en suspension) donc sur leur biodisponibilité, (Diop., 2014a ; Diop et al., 2014c ; Diop et al., 2015 ; Tessier. 2012). Ces facteurs environnementaux, sont spécifiques à un site et varient dans le temps (Belabed et al., 2013b ; Diop. 2014a ; Aydin-Onen, 2015 ; Nadem et al., 2015 ; Bachouche et al., 2016 ; Golam-Mortuza & Al-Misned, 2017 ; Belabed et al., 2017).

L'analyse de l'étude comparative des ETM en fonction de la profondeur de la baie d'Annaba, montre que les sédiments côtiers localisées à proximité des sources potentielles de pollution ; Sidi Salem, Port et Joinoville, sont les plus riches en métaux lourds. Cette observation est en parfait accords avec les résultats de Christophoridis et al., (2009) dans le golfe de Thermaikos (Grèce) et par McAlister et al., (2005). Dans le golfe de Rio de Janeiro, (Brazil) Ces auteurs ont trouvé que les métaux qui pénètrent dans les eaux et les sédiments sont transportés et entrent dans le cycle géochimique et sont largement retenus au niveau des rebords de la côte.

Les résultats obtenus à partir de l'analyse de corrélation de Pearson des paramètres physico-chimiques et des métaux lourds dans le sédiment : montre que la corrélation entre le pH et l'oxygène dissout était significativement négative ($r = -0.81$, $P < 0,001$). De même, la corrélation entre la température et l'oxygène dissout ($r = -0.57$, $P < 0.001$). Par contre des corrélations positives significatives ($p \leq 0.001$) ont été trouvées entre la température et la salinité et le pH ($P < 0,001$), ainsi qu'entre tous les métaux dans le compartiment (sédiment) indique que ces métaux lourds peuvent résulter d'une source commune ; naturel ou anthropique. Par l'analyse des résultats du PLI, la source anthropique est confirmée.

Etude concernant influence des paramètres de l'eau sur la contamination des sédiments par les métaux montre que l'oxygène dissout présente des différences significatives entre les éléments traces métallique identifiés dans le sédiment. À l'exception du mercure, aucune différence ($P > 0.05$) n'a été révélée pour le reste des facteurs écologique. Par contre, le tes GLM confirme que la température et la salinité présentant des différences significatives pour le mercure. Quant à la position des paramètres de l'eau et des métaux analysés en fonction des stations.

Selon le premier axe de RDA, le plomb, le cuivre et le zinc sont les éléments traces métalliques caractéristiques des stations Port, Joinoville et Sidi Salem qui sont en relation positive avec la température, le pH et la salinité. En revanche, la partie négative du même axe révèle que l'oxygène est le paramètre qui contrôle la distribution des métaux des stations Chapuis et Cape Rosa. Tandis que le deuxième axe de RDA montre que la distribution des métaux des stations Joinoville et Sidi Salem est conditionné positivement par le pH et la température et négativement par l'oxygène dissout et la salinité.

Cette présente étude nous a permis de conclure aussi que les teneurs en ETM de ces stations ont dépassé la norme recommandée. Ces sédiments à fortes concentrations peuvent constituer un risque vis-à-vis de la faune et de la flore marine, en engendrant une dégradation potentielle ou totale des organismes vivants dans ces zones. La contamination des organismes marins et principalement de ceux consommés par l'homme peuvent causer un préjudice vis-à-vis de la santé humaine. Pour cette raison, un cadre organisationnel doit être défini autour de la dépollution du golfe d'Annaba afin d'assurer le suivi rigoureux d'une part des sources de pollution sur le bassin versant de la baie.

Pour conclure, il est intéressant de comparer les teneurs en ETM mesurées dans les sédiments superficiels de la baie d'Annaba avec celles d'autres régions dans le monde, soumises elles-aussi, à une pression anthropique (Tab.V.3). Les résultats confirment que notre zone d'étude est un environnement contaminé, qui présente une multi-contamination conséquente en particulier par le plomb, le cadmium, le zinc et le mercure ; avec des valeurs maximales mesurées du même ordre de grandeur que les plus hautes valeurs retrouvées dans la littérature.

Nous avons établi également un tableau comparatif (Tab.V.4) entre les résultats des métaux lourds du sédiment superficiel du port d'Annaba et ceux d'autres ports de la côte algérienne et de la Méditerranée.

Tableau V.3. Concentration en métaux lourds enregistrée dans les sédiments de différents écosystèmes côtiers dans le monde (mg/kg⁻¹ p.s) sont donnés en moyennes et/ou en gammes (min–max).

Locations (Pays)	Concentration [mg/kg ⁻¹]					Références
	Zinc	Cuivre	Plomb	Cadmium	Mercure	
Golfe d'Annaba (Algérie)	285.87 70.47–501.28	118.66 14.64–222.69	172.52 10.2–334.84	2.01 0.3–3.73	0.55 0–1.1	Présente étude
Golfe de Skikda (Algérie)	62.25	18	36.5	0	2.01	Gueddah (2003)
Côtes d'Annaba (Algérie)	427.6	208	-	-	-	Gharsallah (2002)
Côtes d'Annaba (Algérie)	55.57-332.57	32.85-70	155.14-285.85	0.01-2.5	0.01-0.2	Ouali (2006)
Golfe d'Annaba (Algérie)	190.23–301.17	15.01–60.32	10.04–186.19	0.9–2.62	0.01–0.10	Belabed et al., (2013b)
Bassin versant Seybouse (Algérie)	42–254.6	14.2–83.8	32.6–818.3	0.19–4.08	0.21–0.63	Belabed et al., (2017)
Rhumel river (Algérie)	98–199	3–19	23–100	0.26–3.50	—	Afri-Mehennaoui et al., (2006)
Baie de Ghazaouet (Algérie)	190.24	39.53	31.78	1.68	—	Benguedda-Rahal (2012)
Golfe de Tunis (Tunisie)	70-226	8-79	12-112	1-7	-	Rais (1999)
Golfe de Tunis (Tunisie)	45-150	9-20	56-142	-	-	Added et al., (2003)
Golfe de Gabès (Tunisie)	-	-	7,6-106	0,10-26,34	0,11- 2,12	Ennouri (2005)
Golfe de Tunis (Tunisia)	27–957	1,48- 89,30	2,1-98,8	0,01-1,24	0,02- 0,88	Ennouri et al., (2013)
Golf of Gabes (Tunisia)	5.2–7165	0.59–5.8	3.8–13.9	0.11–0.5	—	El-Zrelli et al., (2016)
Côtes de l'Atlantique (Maroc)	378.98	98	159.98	3.81	—	Nadem et al., (2015)
Lac de Fouaret (Maroc)	219	45.5	64.6	0.4	—	Bouih et al., (2005)
Lac de Mariout (Egypte)	94	38	7.3	0.2	—	Saad et al., (1985a)
Lac de Nozha (Egypte)	106	79.6	10.6	0.15	—	
Nil Estuaire (Egypte)	139	85.6	—	1.06	—	Saad & Fahmy (1985)
Golfe de Lion (France)	51-250	9-45	20,6- 69,7	0,22-0,82	-	Roussiez et al., (2006)
Gironde Estuaire (France)	4–323	0.9–48	5–84	0.011–2.1	0.001–0.37	Larrose et al., (2010)
Mer ligurienne (Italie)	13-610	2,3-68	1,2-150	0,04-1,13	0,02- 0,47	Bertolotto et al., (2005)
Golfe de Taranto (Italie)	86,8-129	42-52	44,7- 74,8	-	0,07- 0,41	Buccolieri et al., (2006)
Golfe d'Oristano (Italie)	32-243,4	-	14,0- 110,8	0,13-10,7	-	Magni et al., (2006)
Lagune de Venice (Italie)	97–524	10–92	50–131	0.4–4	0.5–4.8	Zonta et al., (2007)
Golfe de Taranto (Italie)	35–62	8.05–22.34	14.28–29.19	0.2–1.7	—	Di Leo et al., (2013)
Golfe de Thermaikos (Grèce)	74-358	19-165	10-218	-	-	Christophoridis et al., (2009)

Identification et quantification d'une matrice de métaux traces dans le milieu marin : Cas de la baie d'Annaba

Égée orientale (Grece)	4.1–101.5	2.1–50.1	42.2–151.8	0.037–0.38	0.008–0.092	Aydin-Onen et al., (2015)
Littoral libanais (Liban)	—	—	144.25	3.49	1.16	Nakhlé (2003)
Fjord de Flinsburg (Allemagne)	10,4-438	2-194	6,3-158	-	-	Nikulina & Dullo, (2009)
Baie d'Izmit (Turquie)	440-1900	24-102	55,2- 172	2,5-9,5	-	Pekey, (2006)
Lagune de Monolimni (Turquie)	70	60	90	0.2	-	Boubonari et al., (2009)
Côte de Jazan (Arabie Saoudite)	24.74	16.39	3.86	0.48	—	Golam-Mortuza et al., (2017)
Côte de Dakar (Sénégal)	7.14-28.8	12.9-52.6	2.83-43.1	0.18-0.59	-	Diop et al., (2015)
Saint Louis estuary (Sénégal)	8.98-88.5	21.8-121	26-1308	0.34-1.63	-	
Gulfe de Guinée	2.6–82.2	0.2–29.3	2.1–22.2	0.1–0.4	-	Mahu et al., (2015)
Tolka Estuaire (Irlande)	15.5-184.2	19.5-67.4	6.7-318.2	0.17-2.19	-	Buggy & Tobin (2008)
Kaohsiung Harbor (Taiwan)	103	14.8	20	-	-	Chen et al., (2007)
Pearl River Estuary (Chine)	32.3-210	7.1-63	27-72	-	-	Li et al., (2003)
Côte de Zhejiang (China)	80.6	29.4	23.9	-	0.06	Fang et al., (2004)
Baie de Bohai (China) µg/g	58-332	7.2-63	4.3-138	0-0.098	-	Zhou et al., (2014)
Baie de Laizhou (China)	38.22–73.81	7.57–21.29	9.65–17.65	0.11–0.28		Zhang & Gao (2015)
Lac de Pulicat (India)	76.01	31.72	10.34	1.23	-	Laxmi Priya et al., (2011)
Barmouth (India)	63.40	26.39	8.26±	0.91	-	
Ennore à la côte de Kovalam (India)	109.02–86.3	92.3–40.1	22.5–19.1	-	-	Ravichandran & Manickam (2012)
Côte de Karaikal (Inde)	2.15–3.0	-	0.0536–0.8	1.12–3.9	-	Lakshmanasenthil et al., (2013)
Gulfe de Manna (Inde)	60–340	13.4–178.2	13.5–173.9	1.4–14.6	-	Magesh et al., (2013)
Côte de Cuddalore (Inde)	53.7–89.7	20.3–59.2	19.1–24	-	-	Keshav & Achyuthan, (2015)
Côte de Kerala (Inde)	114.22–143.65	75.96–93.71	173.04–250.72	3.58-6.85	-	Suresh et al., (2015)
Côte de Pakistan	26.68–111.3	0.14–77.41	24.68–42.39	1.11–1.46	-	Saher & Siddiqui (2016)
Canals ; Baie de Moreton (Australie)	105.1	12.2	48.4	0.1	-	Waltham et al., (2011)
Marina; Baie de Moreton (Australie)	71.5	31.5	14.9	0.1	-	
Baixada Santista, (Brazil)	5.81–133.64	0.70–30.73	1.29–48.19	-	-	Kim et al., (2016)
Valeurs de référence (Europe)	88	26	22	0.6	0.2	Boust (1981)

Identification et quantification d'une matrice de métaux traces dans le milieu marin : Cas de la baie d'Annaba

Tableau. V.4. Comparaison des teneurs en métaux lourds obtenus dans les sédiments des ports d'Annaba avec d'autres ports Algériens et dans le monde [C] en mg/kg⁻¹ de poids sec de sédiment.

	Cd	Cu	Hg	Pb	Zn	Référence
Port de Arzew	-	37.71	0.52	-	137.54	<i>In</i> Boudjellah, (1995)
Port de Sidi-Fredj	-	34.31	0.068	-	109.45	Boudjellah, (1995)
Port de Cherchell	-	178.58	0.32	-	682.98	
Port de Ghazaouet	-	66.15	3.45	-	3045.31	
Port de Alger	-	105	1.20	-	414.29	
Ancien port de Skikda	0	58.66	0.91	129.6	175.87	Gueddah (2003)
Port de pêche de Skikda	0	45	1.07	145	85	
Port de Mostaganem	-	47.66	-	-	142.96	Hariti et al., (2000)
Port d'Annaba	-	116.77	-	-	427.6	
Port d'Annaba	-	141	1.9	-	638	<i>In</i> Boudjellah (1995)
Port d'Annaba	-	208	-	-	401	Ghersallah (2002)
Annaba (Port commercial)	1.5	125	<0.04	165	350	Ouali et al., (2009)
Annaba (Port de pêche)	1	245	<0.02	175	247	
Port d'Alger	-	4.8-64	0.31-2.44	-	216-809	<i>In</i> Guendouzi et al.,(2017)
Alexandrie (Egypte)	-	27.2	3	-	52.6	El-Sayed & Weber (1982)
Arcachon (France)	-	130	-	-	160	Carresco et al., (1986)
Afrique du Sud	0.87	87.45	-	43.70	179.05	Fatoki & Mathabatha (2001)
Port Elizabet (Afrique du Sud)	0.75	45.45	-	35.45	72.4	
Montevideo (Uruguay)	-	89	0.63	85	312	Muniz et al., (2004)
Ceuta (Espagne)	-	435	-	263	362	Guerra-García & García- Gómez (2005)
Balbao (Espagne)	0.004- 2	23-204	0.18-1.43	41-286	122-778	Casado-Martinez et al., (2006)
Suva (Afrique du sud)	-	143	-	93.5	269	Maata & Singh (2008)
Oslo (Norway)	26	220	1.6	-	-	Lepland et al., (2010)
Port de Toulon (France)	0.4-3.4	5.8-1080	0.03-40.3	14-710	15-1880	Tessier (2012)
Bottom (Lithuania)	0.49	28.41	0.10	22.41	89.82	Galkus et al., (2012)
Vado Ligure (Italy)	0.36	20.9	0.48	13.75	76.29	Paladino et al., (2017)
Port d'Annaba	3.20	211.27	0.81	272.54	497.24	Présente étude

Identification et quantification d'une matrice de métaux traces dans le milieu marin : Cas de la baie d'Annaba

Les poissons attirent l'attention car ils sont au sommet de la chaîne trophique dans le milieu aquatique et peuvent par conséquent, affecter directement la santé humaine (Yilmaz ; 2009). Cependant, le muscle est généralement analysé car c'est la partie principale du poisson consommée par les humains et/ou est impliquée dans les risques sanitaires. La communauté européenne a proposé des valeurs limites des concentrations de métaux dans les muscles de poissons mais seulement pour les métaux non essentiels (Pb, Cd et Hg) (CE., 2002). L'un des objectifs de cette étude est de comparer les teneurs des métaux dans les stations d'études. L'analyse des résultats présentés montre une forte variabilité entre les stations d'échantillonnage. Les teneurs moyennes des concentrations métalliques analysées dans les muscles du *M.cephalus* varient de 53.97 à 162 pour le zinc; de 2.21 à 14 pour le cuivre ;de 0.037 à 2.05 pour le plomb; de 0.0011 à 0.95 pour le cadmium ; de 0 à 0.286 pour le mercure en mg.kg^{-1} du poids sec. Des différences spatiales très hautement significatives $P < 0.001$ ont été observées pour tous les métaux étudiés. Ces teneurs varient d'une station à l'autre. Ainsi, nous pouvons établir un ordre d'enrichissement pour les différents éléments métalliques dans les différentes stations d'étude et nous obtenons le résultat suivant Zinc > Cuivre > Plomb > Cadmium > Mercure ; de la même manière nous pouvons aussi établir les ordres d'enrichissement des stations pour chaque métal ; l'ordre obtenu est le suivant pour les cinq métaux St 3 > St 2 > St 1 > St 4 > St 5. L'ordre d'accumulation des éléments métalliques obéit à leur ordre de concentration dans les sédiments. Cet enrichissement en métaux semble avoir plusieurs origines. Les teneurs les plus élevées sont enregistrées dans les muscles de poissons capturés au niveau des stations proches des activités humaines et des rejets industriels, agricoles et domestique, la station Port (Pb 2.4, Cd 0.95, Hg 0.28), la station Joinoville (Pb 2.05, Cd 0.73, Hg 0.22), et à l'embouchure de l'oued Seybouse concernant la station Sidi Salem (Pb 1.23, Cd 0.53, Hg 0.14). Ces fortes teneurs en plomb, cadmium et zinc ; pourrait être aussi lié à une source localisée, les bacs de réserve en carburants stockés à proximité des stations Port, Joinoville et Sidi Salem. Les rejets industriels du complexe sidérurgique drainés par les eaux de l'oued Seybouse vers la baie. Un axe routier important ; et à l'activité portuaire dense. Ces activités génèrent des augmentations des teneurs en mercure, en plomb et en cadmium. Les teneurs les plus élevées sont enregistrées au niveau de deux stations, le Port et la station Joinoville ; ces dernières sont le réceptacle de sources potentielles de contamination du sédiment superficiel représentées par les 13 égouts de la ville d'Annaba, dont les rejets se font

probablement dans les eaux de cette structure sans traitement au préalable . Cette forte présence

de métaux lourds à des teneurs aussi élevées serait favorisée par les conditions hydrodynamiques particulières propres à cette partie du Port ; la faible circulation de courants d'eau favoriserait ainsi une sédimentation importante de matières organiques et de métaux lourds qui dans certaines conditions environnementales entretiendraient des liens étroits. Ces fortes contaminations semblent être liées aux activités anthropiques. L'analyse du test de corrélation de Pearson confirme notre conclusion ; montrant que tous les coefficients sont fortement corrélés ($p \leq 0,5, 0.01, 0.001$), cet enrichissement en métaux lourds résulte d'une source commune anthropique. La corrélation positive significative du test de Pearson confirme l'existence d'une homogénéité entre la présence des métaux dans les sédiments et le poisson.

Concernant la contamination par le plomb ; ce dernier est utilisé comme anti-détonateur dans l'essence (Fernex et al., 1995, Li et al., 2003). Une autre source polluante usine Fertial installé à proximité de la station Joinoville, le minerai utilisé dans la fabrication des fertilisants le phosphate tricalcique. Ce minerai contient des teneurs en cadmium, mercure, plomb ; zinc et cuivre (Nakhlé. 2003 ; Degnon et al., 2012 ; Diop. 2014a, Diop et al. 2015 ; Diop et al., 2016a, Diop et al., 2016b). Une autre activité, l'agriculture pourrait aussi jouer un rôle dans l'augmentation des concentrations du cuivre, zinc, mercure et cadmium. En revanche les valeurs les plus faibles sont enregistrées au niveau des deux stations, la station 4 Chapuis (Pb 0.87, Cd 0.039, Hg 0.02) et surtout la station 5 Cap Rosa (Pb 0.037, Cd 0.0011, Hg 00) considérée comme station de référence loin de toute activité anthropique ne présentant pas d'activités industrielles génératrices de pollutions métalliques. Le sédiment constitue un réservoir de piégeage des métaux lourds de l'environnement aquatique ; le poisson *M.cephalus* est une espèce pélagique, omnivore, en relation étroite avec le sédiment, caractérisée par sa faible mobilité et par sa nourriture riche en algues, polychètes, crustacés, gastéropodes et poissons ; une source indéniable de contamination (Yilmaz, 2009 ; Stancheva et al., 2013).

D'après Yi et al., (2008), les métaux se concentrent dans l'ordre suivant : sédiment > poissons démersales et faune benthique > poissons entre deux eaux > poissons pélagiques > eau. De même, les travaux de Förstner & Wittmann, 1983 ; de Kress et al., 1998 et de Kljakovic Gaspic et al., 2002 ont montré que les espèces, en relation avec le sédiment, contiennent des concentrations en métaux plus élevées que celles des poissons pélagiques. En *Identification et quantification d'une matrice de métaux traces dans le milieu marin : Cas de la baie d'Annaba*

relation avec leur mobilité et leurs préférences alimentaires (Fowler, 1986), les poissons vivant près du fond marin reflètent par conséquent les concentrations des éléments métalliques de l'environnement (Çogun et al., 2006 ; Fernandes et al., 2008 ; Ennouri ; 2012). Si la voie trophique est donc la

principale voie d'accumulation des éléments minéraux dans les organismes aquatiques, toutefois, la bioaccumulation des métaux au niveau des organismes marins ne se fait pas principalement à travers la chaîne trophique (Wang, 2002 ; Marin-Guirao et al., 2008). D'autres voies comme l'ingestion à partir de l'eau environnante pourrait être aussi une cause de la bioaccumulation des métaux (Marin-Guirao et al., 2008). Il a été montré que l'assimilation reste liée à l'eau, la nourriture et les sédiments, aux besoins écologiques et aux gradients de concentration de l'eau et aussi à d'autres facteurs comme la salinité et la température (Pagenkopf, 1983 ; Guinot et al., 2012). Cependant, les eaux de la baie d'Annaba étant chargées en métaux (Belabed et al. 2013b) cette voie ne peut pas être responsable de la bioamplification des métaux considérés.

L'analyse de la variance à plusieurs critères de classification montre des différences très hautement significatives ($p < 0,001$) métaux (Zn, Cu, Pb, Cd et Hg) ; sédiment et poissons, avec une forte corrélation positive (Tab.IV.8). Par ailleurs, ce test révèle uniquement une différence significative ($p < 0,05$) pour Zn sédiments / poisson. Toutefois, il existe des différences pour le plomb, cadmium, mercure et le cuivre ; avec des corrélations positives poissons / sédiments (Tab. IV.8). Cette corrélation positive confirme une homogénéité dans la distribution des métaux entre sédiments / poissons.

Toutefois, les résultats obtenus à partir de l'analyse de corrélation de Pearson montre que cet enrichissement en métaux lourds résulte d'une source commune ; naturel ou anthropique. La corrélation positive significative calculée du test de Pearson confirme l'existence d'une homogénéité entre la présence des métaux dans les sédiments et le muscle de poisson *M.cephalus*.

Selon le test GLM, aucune différence significative liée aux paramètres physico-chimiques de l'eau de la zone d'étude n'a pu être observée sur la variation des concentrations des métaux dans les sédiments superficiels de la baie d'Annaba, sauf pour l'oxygène ; un effet significatif a été observé et semble être lié à une activité bactérienne. (La biodégradation et l'ensemble des mécanismes de transformation des contaminants en différentes formes métabolisables par les bactéries s'effectuent par l'utilisation de l'oxygène (Tessier, 2012 ; Diop, 2014). Ce

Identification et quantification d'une matrice de métaux traces dans le milieu marin : Cas de la baie d'Annaba

phénomène peut s'effectuer à n'importe quel milieu (Sol, eau), ainsi dans différentes phases du polluant (liquide, solide, gazeuse) (Tessier, 2012. Diop ,2014).

Tableau V.5. Une vue globale des concentrations de métaux lourds dans le tissu musculaire du *Mugil cephalus*, provenant de différents endroits du monde. Les Valeurs documentées (en mg/kg⁻¹) sont données en moyennes et/ou en gammes (Min-Max).

Localisation (pays)	Concentration des Métaux lourds [mg/kg ⁻¹]					Références
	Zinc	Cuivre	plomb	Cadmium	Mercury	
Golfe d'Annaba (Algérie)	107.98 53.97–162	8.10 2.21–14	1.21 0.037–2.4	0.475 0.0011–0.95	0.143 0–0.286	Présente étude
Mer des Sargasses (Amérique du Nord)	17	1.9	-	0.5	0.1	Windom et al., (1973)
Baie d'Unknown (Australie)	5.3	0.59	0.65	0.04	0.33	Bebbington et al., (1977)
Estuaire de Swan-Avon (Australie)	17.4	1.46	-	0.24	1.91	Marks et al., (1980)
Côte du Moyen-Orient (Tunisie)	180	19.12	-	0.28	-	Hamza-Chaffai et al., (1996)
Baie d'Iskenderun (Turquie)	23.5±3.60	4.41±1.71	7.33±2.11	1.07±0.30	-	Kalay et al., (1999)
Baie de Karatas (Turquie)	24±3.87	5.12±1.80	5.44±0.83	0.86±0.07	-	
Baie de Marsin (Turquie)	30.9±9.98	3.42±1.27	5.87±2.10	0.96±0.44	-	
Baie d'Iskenderun (Turquie)	38.23	1.45	7.45	—	—	Yilmaz (2003)
NE Méditerranée (Turquie)	37.39±6.88	4.41±1.67	5.32±2.33	0.66±0.08	-	Canli & Atli (2003)
Rivière d'Erren (Taiwan)	0.002	0.002	-	0.001	0.001	Chen et al., (2004)
Côte de Zhejiang (China)	35.8	3.12	0.4	0.26	0.07	Fang et al., (2004)
Baie d'El-Mex (Egypte)	27	4.88	2.92	1.88	-	Khaled, (2004)
Baie d'Iskenderun (Turquie)	47±18.77	1.39±0.80	6.42±2.82	-	-	Yilmaz, (2005)
Lagune de Camlik (Turquie)	101.1±18.01	—	—	0.06±0.02	—	Dural et al., (2006)
Rivière de Neretva (Croatie)	—	—	0.106±0.006	0.052±0.03	0.198±0.043	Has-Schçn et al., (2006)
côte de Karatas (Turquie)	24.2	9.8	6.3	1.5	-	Çoğun et al., (2006)
Baie d'Iskenderun (Turquie)	0.005	0.001	0.002	0.0003	-	Turkmen et al., (2006)
Lac de Qarum (Egypte)	2.69	2.73	—	—	—	Authman & Abbas, (2007)
Lagune de Ghar El Melh (Tunisie)	—	—	0.202	0.09	0.338	Chouba et al., (2007)
Lagune de Tuzla (Turquie)	39.6	0.53	0.92	0.09	-	Dural et al., 2007
Mer d' Aegean Sea (Turquie)	40.2±3.3	1.26±0.10	0.61±0.04	0.45±0.03	-	Uluözlü et al., (2007)
Lac de Mugla (Turquie)	98.6±10.38	6.34±2.56	0.43±0.03	0.48±0.11	-	Yalmiz (2009)
Lac de Manzala (Egypte)	29.62	5.75	2.75	1.74	-	Bahnasawy et al., (2009)
Lagune de Monolimni (Turquie)	220	50	3.0	0.6	-	Boubonari et al., (2009)

Identification et quantification d'une matrice de métaux traces dans le milieu marin : Cas de la baie d'Annaba

Estuaire d'Ennore (Inde)	0.0001	0.005	0.001	0.006	-	Padmini et al., (2009)
Mer Noir (Turquie)	86.2±7.5	2.14±0.15	0.68±0.05	0.35±0.03	70±4	Tuzen (2009)
Gulfe de Californie (Mexique)	-	1.0	1.1	0.1	-	Ruelas-Inzunza et al., (2010)
Estuaire de Urías (NW Mexique)	9.64–11.73	1.18–1.57	2.07–3.05	0.27–0.33	-	Frías-Espericueta et al., (2010)
Rivière de Vella, Tamil Nadu (Inde)	0.0003	0.0005	0.0004	0.0006	-	Ambedkar & Muniyan (2011)
Lagune de Kuckukekmece (Turquie)	21.7	1.11	0.43	0.02	-	Sacan & Altun (2011)
Marina; Baie de Moreton (Australie)	0.03	0.005	0.0001	0.0001	0.0001	Waltham et al., (2011)
Estuaires; Baie de Moreton Bay (Australie)	0.02	0.006	0.0001	0.0001	0.0001	
Naturel; Baie de Moreton (Australie)	0.02	0.005	0.0001	0.0001	0.0001	
Canals ; Baie de Moreton (Australie)	0.03	0.002	0.0001	0.0001	0.0001	
Lac ; Moreton Bay (Australie)	0.02	0.007	0.0001	0.0001	0.0001	
Lac de Pulicat (Inde)	11.02±0.28	2.72±0.17	10.25±0.15	0.77 ± 0.04	-	Laxmi Priya et al., (2011)
Côte de Barmouth (Inde)	8.25 ± 0.16	1.73 ± 0.09	10.75 ± 0.39	-	-	
Lagunes de Sinaloa (Mexique)	21.77±5.48	1.06±0.56	1.63±1.21	0.17±0.10	-	Frías-Espericueta et al., (2011)
Côte de Neretva (Bosnia/Herzegovina)	-	0.001	0.0001	0.0001	0.002	Djedjibegovic et al., (2012)
Côte de Cotonou (Benin)	—	—	0.29–1.23	0.05–0.09	0.022–0.3	Degnon et al., (2012)
Détroit de Normoz (Iran)	0.003	0.001	0.0001	0.0001	0.0001	Khoshnood et al., (2012)
Côte de Rio de Janeiro (Brazil)	0.02	0.005	0.0008	0.0001	-	Medeiros et al., (2012)
Tamilnadu (Inde)	1.18–5.64	1.92–4.81	0.059–0.072	0.051–0.086	—	Saleshrani et al., (2013)
Lac de Varna (Bulgarie)	—	—	0.07±0.01	0.024±0.002	0.08±0.01	Stancheva et al., (2013)
Côte de Nesebar (Bulgarie)	—	—	0.05±0.01	0.012±0.002	0.05±0.01	
Côte de biomonitor studies	22	5.7	0.4	0.1	1.1	Waltham et al., (2013)
Bande de Gaza (Palestine)	-	0.90 ± 0.17	0.17± 0.092	12.78± 3.61	-	Elnabris et al., (2013)
Golfe d'Antalya (Turquie)	6.769±2.850	0.74 ±0.288	0.33 ± 0.086	0.013±0.009		Yipel & Yarsan, (2014)
Égée orientale (Grèce)	12.9–16.9	0.71–1.8	0.62–1.2	0.009–0.038	0.02–0.22	Aydin-Onen et al., (2015)
Côte de Dakar (Sénégal)	160	373	0.39	1.79	-	Diop et al., (2016b)
Estuaire de Saint Louis (Sénégal)	98	180	0.08	2.31	-	
FAO/WHO	40-100	30.0	0.5	0.5	0.5	(1989)

Cependant, il est intéressant de comparer les teneurs en ETM relevées dans les muscles du *M.cephalus* récoltés dans la baie d'Annaba avec celles d'autres régions dans le monde, soumises elles-aussi, à une pression anthropique (Tab.IV.5). Les résultats confirment que notre zone d'étude est un environnement contaminé, qui présente une multi-contamination conséquente en particulier par le plomb, le cadmium, le zinc et le mercure ; avec des valeurs maximales mesurées du même ordre de grandeur que les plus hautes valeurs retrouvées dans la littérature.

Les teneurs en métaux relevées dans les muscles de poisson *M.cephalus* capturés dans les cinq stations de la baie d'Annaba affichent des seuils non négligeables par rapport à celles relevées dans diverses localités dans le monde. En référence aux valeurs guides Européennes (Recommandations CE/2001) sur la comestibilité des muscles des poissons, seuls les poissons peuplant les stations Port, Joinoville et Sidi Salem qui montrent des teneurs en plomb et en cadmium qui dépassent les normes requises. Par ailleurs ; et au regard des valeurs limites FAO/WHO 1989, sur la comestibilité des muscles de poisson, le métal lourd le plomb montre des teneurs supérieures à la norme requise pour les poissons capturés dans les stations Port et Joinoville (Stations 3 et 2) ; et le métal zinc pour les poissons récoltés uniquement au niveau de la station Port (Station 3).

La consommation du poisson provenant des stations du Port et Joinoville reste redoutable et dangereuse quant aux risques toxicologiques que peut induire sa contamination. Ainsi, ces résultats amènent à préconiser d'éviter la consommation des muscles du *M.cephalus* d'Annaba pêchés au niveau des stations du Port, et Joinoville ; d'éviter leur utilisation dans la consommation humaine et animale.

Conclusion et Perspectives

Ce travail de thèse a porté sur le diagnostic de la contamination des sédiments et des muscles de poisson *M.cephalus* de la baie d'Annaba par les métaux, un écosystème particulier soumis à de nombreuses activités anthropiques. Cette étude a pour objectif de caractériser les sédiments superficiels et les muscles de poisson *M.cephalus* peuplant la baie vis-à-vis de leurs teneurs en métal total. Il constitue une étude première sur le choix de bioindicateurs quantitatifs susceptibles d'être utilisés pour la quantification de la contamination par les métaux étudiés : le zinc, le cuivre, le plomb, le cadmium et le mercure.

Afin de fournir un bilan quantitatif de la contamination des sédiments de la baie d'Annaba par les cinq métaux ; des sédiments de surface ont été prélevés selon une stratégie d'échantillonnage visant à obtenir une bonne couverture spatiale, représentative de la baie. Certains organismes marins tels que les poissons, peuvent bioconcentrés ces polluants. Il est donc nécessaire d'évaluer les risques que présentent ces apports pour la faune de la baie. Une espèce représentative, le poisson *M.cephalus* a été sélectionné pour cette étude. Des échantillons de poissons ont été capturés sur les différents stations ; Sidi Salem, Joinoville, Port, Chapuis et la station de référence Cap Rosa de la baie d'Annaba, leurs muscles ont servi pour l'étude de la bioaccumulation. L'ensemble de ces techniques a permis de caractériser le niveau de contamination des sédiments superficiels et dans les muscles de poisson *M.cephalus* par les métaux lourds étudiés.

Les niveaux de contamination, la distribution spatiale, les sources potentielles de pollution ont ainsi été déterminés pour chaque métal. Ces données sur la contamination chimique ont été accompagnées par la mesure de paramètres physico – chimiques (température, oxygène dissous, pH et salinité). L'ensemble de ces données a permis d'estimer les concentrations en contaminants accumulés dans les sédiments et dans les muscles de poisson *M.cephalus*.

Les résultats obtenus permettent de constater une similitude, et une corrélation positive entre les éléments bioaccumulés par le poisson et ceux qui sont détectés dans les sédiments. Les résultats relatifs aux sédiments font état d'une contamination métallique généralisée ; importante au niveau de la station 3 Port, de la station 2 Joinoville et à l'embouchure la

station 1 Sidi Salem. Les indices de contamination sont supérieurs à 3, classant les sédiments de ces trois stations de sédiments pollués notamment pour le plomb, le cuivre, le zinc, le cadmium pour l'ensemble de ces trois stations et le mercure uniquement pour la station 3 Port. Quant aux concentrations métalliques analysées dans les muscles du *M.cephalus*, le plomb au niveau des stations 2 et 3 et le zinc au niveau de la station 3 montrent des valeurs supérieures aux normes établies par FAO /WHO .

Que les sédiments des stations Port, Joinville et Sidi Salem pouvaient représenter un risque écotoxique non négligeable pour les organismes benthiques qui résident dans cet écosystème.

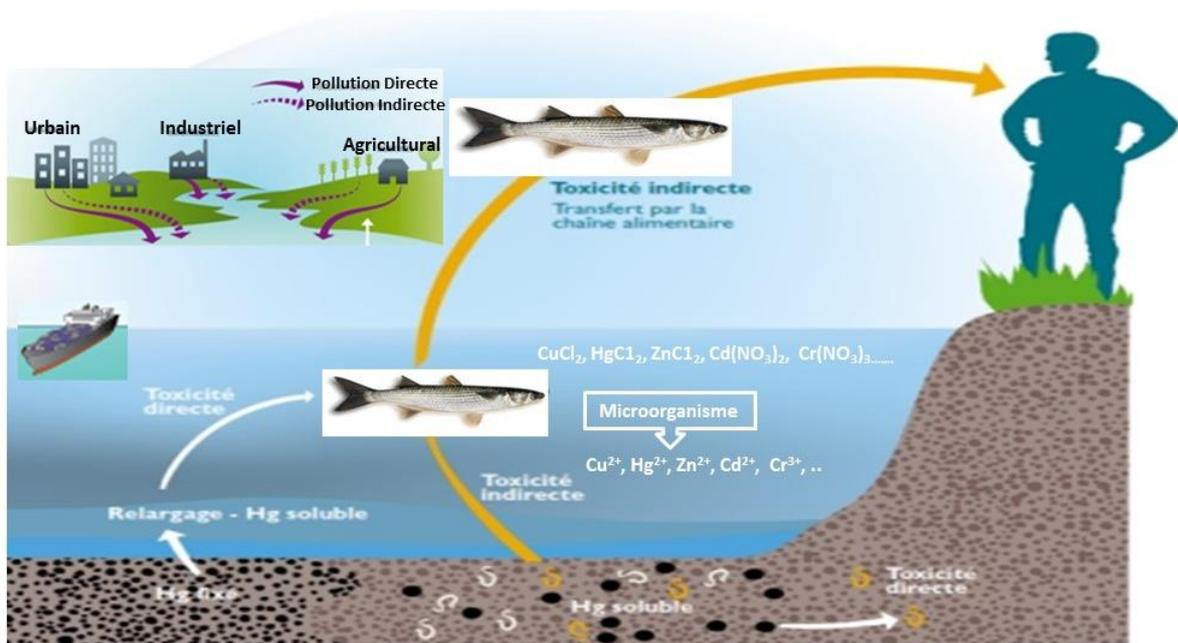
Les résultats obtenus au cours de cette étude montrent que par comparaison avec d'autres régions du monde, les sédiments de surface et les muscles de poisson *M.cephalus* de la baie d'Annaba présentent une contamination avec des valeurs maximales mesurées du même ordre de grandeur que les plus hautes valeurs retrouvées dans la littérature.

A l'issue de ce travail et au vu des résultats obtenus, *M.cephalus* pourrait constituer un organisme sentinelle tout à fait satisfaisant dans le cadre d'une approche multi-compartiment pour la surveillance de la contamination en milieu marin .

En perspectives : Les résultats préliminaires obtenus dans le cadre de cette étude ouvrent des recommandations pour des perspectives futures qu'il serait judicieux d'entreprendre :

- ✓ Poursuivre cette étude sur plusieurs cycles afin de réunir le maximum d'information sur les niveaux de contamination par les ETM des sédiments et des organismes vivants.
- ✓ Ce travail a pour suite logique son extension à l'ensemble du littoral algérien.
- ✓ Il faut élargir la liste des éléments en traces métalliques et inclure d'autres contaminants comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles (PCB) et les plastiques.
- ✓ Un bon programme de biomonitoring devrait faire appel à autant d'espèces l'évaluation de la qualité des milieux aquatiques au moyen d'une seule espèce sentinelle s'avère être une démarche restrictive.
- ✓ Il faudrait également appréhender l'impact de cette contamination sur les organismes à l'échelle individuelle et éventuellement à l'échelle de la population. Ce type d'étude n'est envisageable qu'à travers une approche pluridisciplinaire couplant la chimie, la biologie et l'écologie.

- ✓ Penser à mettre en place un réseau de surveillance le long des côtes algériennes.



Références Bibliographiques

A

- Abdennour, C., Smith, B. D., Boulakoud, M.S., Samraoui, B., Rainbow, P.S. (2000).** Trace metals in shrimps and sediments from Algerian water. *J. Catalog. Mat. Env.* 3 : 9-12.
- ABRMC. (1991).** Pollution du Rhône. Synthèse des connaissances, Ministère de l'Environnement Français. Lyon : Agence du Bassin du Rhône Méditerranée Corse 'ABRMC'.
- Added, A., Ben Mammou, A., Abdeljaoued, S., Essouni, N., Fernex, F. (2003).** Caractérisation géochimique des sédiments de surface du golfe de Tunis. *Bulletin de l'Institut National des Sciences et Technologies de la Mer de Salammbô*, 30, 135-142.
- Adams, S. M., in: Adams, Editor, S.M. (2002a).** Biological indicators of aquatic ecosystem stress. Bethesda, MD, American Fisheries Society.
- Adams, S., Hill, W., Peterson, M., Ryon, M., Smith, J., Stewart, A. (2002 b).** Assessing recovery in a stream ecosystem: applying multiple chemical and biological endpoints. *Ecol. Appl.* 12 (5) : 1510-527.
- AFNOR (1986).** Essai des eaux. Dosage de dix éléments métalliques (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Pb) par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme NF-T. La Plaine St Denis : AFNOR Editions, 90-112.
- Afri-Mehennaoui, F.Z., Sahli, L., Mehennaoui, S. (2004).** Assessments of sediment trace metal level and biological quality of Rhumel River by using multivariate analysis. *Environmetrics*, 15(5), 435-446.
- Allison, N., Millward, G. E., Jones, M.B. (1998).** Particle processing by *Mytilus edulis*: effects on bioavailability of metals. *J. Exp mar. Biol. Ecol.* 222: 149-162.
- Ambedkar, G. & Muniyan, M. (2011).** Accumulation of metals in the five commercially important freshwater fishes available in vellar river, Tamil Nadu, India. *Arch. Appl. Sci. Res.* 3, 261-264.
- Amiard, J.C., Amiard-Triquet, C., Berthet, B., Metayer, C. (1987).** Contribution to ecotoxicological study of Cadmium, Lead, Copper and Zinc in the mussel *Mytilus edulis*. *Mar Biol.* (90).pp- 425-431.
- Amiard-Triquet, C. et F. Caurant (1994).** "Les formes physicochimiques de stockage des métaux chez les organismes marins." *Analisis Magazine* 22(1) : 24-26.
- Amiard-Triquet, C., Guiral, D., Claisse, D. (1999).** Biomonitoring of the marine environment quality: experience of the French National Observation Network (RNO) and the development of biomarkers.
- Anandraj, A., Marshall, D. J., Gregory, M. A., McClurg, T. P. (2002).** Metal accumulation, filtration and O₂ uptake rates in the mussel *Perna perna* (Mollusca: Bivalvia) exposed to Hg²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 132(3), 355-363.

- Andral, B., Stanisiere, J. Y., Sauzade, D., Damier, E., Thebault, H., Galgani, F., Boissery, P. (2004).** Monitoring chemical contamination levels in the Mediterranean based on the use of mussel caging. *Mar. Pollut. Bull.* 49, 704-712.
- Angelidis, M. O. & Catsiki, A. (2002).** Metal bioavailability and bioaccumulation in the marine environment: methodological questions, CIESM Workshop Monograph, Monaco, 128 p.
- Anonyme, 1976.** Geophysical data report of the eastern Mediterranean Sea. Cambridge Univ., Dept. of Geodesy and Geophysics.
- Antoine, Y.W.S. & Bowker, D. (1996).** Hydrological and environmental characteristics of the River Taff, South Wales, U.K. *Limnologica*, 26, 217-233.
- Univ., Dept. of Geodesy and Geophysics. A.N.R.H-G.T.Z. (2003).** Etude de synthèse sur les ressources en eaux de surface de l'Algérie du Nord, Alger, A.N.R.H., Rapport technique, 36 p.
- A.T.S.D.R. (1990).** Agency for toxic substances and Disease Registry. Toxicological profile for Silver. Prepared by Clement international corporation, under Contract 205-88-0608). U.S. public Health Service. ATSDR/TP-90-24.
- Augier, H., Desmerger, R., Egea, M., Imbert, E., Park, W. K., Ramonda, G., Santimone, M. (1994).** Etude de la pollution par les métaux lourds de la zone industrialo-portuaire du golfe de Fos-sur-Mer (Méditerranée, France), à l'aide de bio-indicateurs (moules et oursins). *Marine life*, 4(2), 59-67.
- Authman, M. M. & Abbas, H. H. (2007).** Accumulation and Distribution of Copper and Zinc in Both Water and Some Vital Tissues of Two Fish Species (*Tilapia zillii* and *Mugil cephalus*) of Lake Qarun, Fayoum Province, Egypt. *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 10(13), 2106-2122.
- Aydin-Onen, S., Kucuksezgin, F., Kocak, F., Açik, S. (2015).** Assessment of heavy metal contamination in *Hediste diversicolor* (OF Müller, 1776), *Mugil cephalus* (Linnaeus, 1758), and surface sediments of Bafa Lake (Eastern Aegean). *Environmental Science and Pollution Research*, 22(11), 8702-8718.

B

- Bachouche, S., Houma, F., Rabah, B. (2016).** Risk assessment of heavy metal in surface sediments from Algiers harbor (Algeria). *Int. J. Science & Knowledge; Vol*, 5(1), 32-40.
- Bahnasawy, M., Khidr, A. A., Dheina, N. (2009).** Seasonal variations of heavy metals concentrations in mullet, *Mugil cephalus* and *Liza ramada* (Mugilidae) from Lake Manzala, Egypt. *Journal of Applied Sciences Research*, 5(7), 845-852.
- Barry, A.O. (2003).** Evaluation de la concentration des métaux lourds dans l'eau et les sédiments marins du littoral de Conakry. Mémoire de D.E.A Technologie et Qualité des Produits Alimentaires.
- Bayne, B. L. & Newell, R. C. (1983).** Physiological energetics of marine molluscs. The mollusca 4. Physiology, part 1. A. S. M. Saleuddin et K. M. Wilbur. New York, Academic Press: 407-515.

- Beupoil, C. & Bornens, P. (1997).** Oxygène dessous et toxicité de l'ammoniaque en zones estuariennes ; seuils d'acceptabilité. Station de Bio.Mat.(Concarneau). Ed.Agence de l'Eau Loire-Bretagne, 48 p.
- Bebbington, G. N., Mackay, N. J., Chvojka, R., Williams, R. J., Dunn, A., Auty, E. H. (1977).** Heavy metals, selenium and arsenic in nine species of Australian commercial fish. *Marine and Freshwater Research*, 28(3), 277-286.
- Bei, F., Catsiki, V. A., Stroggyloudi, E. (1998).** Seasonal and spatial variations of Cu, Cr, Ni and Pb concentrations in *Mytilus galloprovincialis* of Saranikos Gulf, Greece. *Rapports de la Commission Internationale pour l'Exploitation Scientifique de la Mer Méditerranée* 35 (2).
- Bekova, R., Raikova-Petrova, G., Gerdzhikov, D., Petrova, E., Vachkova, V., Klisarova, D. (2013).** Food spectrum of grey mullet (*Mugil cephalus L.*) along the Bulgarian Black Sea coast. *Agricultural Science & Technology (1313-8820)*, 5(2).
- Belabed, B. E. (2006).** Evaluation de la contamination par les métaux lourds dans le littoral d'Annaba et la lagune El Mellea. *Thèse magister, Univ. Badji Mokhtar, Annaba* : 98 p.
- Belabed, B. E., Djabourabi, A., Bensouilah, M. (2008).** Teneurs en Plomb, Cadmium, Mercure et zinc relevées dans la chair de la moule, *Perna perna*, dans le littoral d'Annaba. *Revue des sciences et technologie, Synthèse*. 18 : 12-22.
- Belabed, B. E., Xavier Laffray, X., Dhib, A., Fertouna-Belakhal, M., Turki, S., Aleya, L. (2013).** Factors contributing to heavy metal accumulation in sediments and in the intertidal mussel *Perna perna* in the Gulf of Annaba (Algeria). *Mar. Pollut. Bull.* 74 :477-489.
- Belabed, B.E., Laffray, X., Dhib, A., Fertouna-Belakhal, M., Turki, S., Aleya, L. (2013b).** Factors contributing to heavy metal accumulation in sediments and in the intertidal mussel *Perna perna* in the Gulf of Annaba (Algeria). *Mar. Pollut. Bull.* 74, 477-489.
- Belabed, B.E., Meddour, A., Samraoui, B., Chenchouni, H., (2017).** Modeling seasonal and spatial contamination of surface waters and upper sediments with trace metal elements across industrialized urban areas of the Seybouse watershed in North Africa. *Environmental Monitoring and Assessment*, 189 : 265.
- Beldi H., Gimbert F., Maas S., Scheifler R., Soltani N. (2006).** Seasonal variations of Cd, Cu, Pb and Zn in the edible mollusk *Donax trunculus* (Mollusca, Bivalvia) from the gulf of Annaba, Algérie. *Afric. J. Agric. Res.*, Vol 1(4): 85-90.
- Beldi, H. (2007).** Étude de *Gambusia affinis* (Poisson, Téléostéen) et *Donax trunculus* (Mollusque, Pélécyfode) : écologie, physiologie et impacts de quelques altérages. *Annaba (Algérie): Université Badji Mokhtar d'Annaba*.
- Bellair, P. & Pomerol, C. (1977).** *Eléments de géologie*. Armand Colin, Paris, France, 528 p.
- Bellan, J. M. (1994).** La pollution des mers. 3ème édition, presses universitaires de France, collection. Presse universitaires de France, *collection que sais-je.* 127 p.
- Belaud, A. (1996).** Oxygénation de l'eau en aquaculture intensive. Cépadues-Ed, collection POLYTECH, 207 p.
- Benguedda-Rahal, W. (2012).** Contribution à l'étude de la bioaccumulation métallique dans les sédiments et différents maillons de la chaîne trophique du littoral Extrême Ouest Algérien. *Thèses de doctorat ; Université de Tlemcen, Algérie*. 117 p.

- Benoit, C. (2005).** *Biogéochimie et enregistrement des composés organostanniques dans les sédiments du Bassin d'Arcachon (Doctoral dissertation, Bordeaux 1).*
- Bermond, R. & Vuichard, R. (1973).** Les paramètres de la qualité des eaux. Documentation Française, Paris, 179 p.
- Bernardon, M. & Vall, O.M. (2004).** (Mullet in Mauritania: biology, ecology, fisheries and management). Fondation internationale du banc d'Arguin- Programme Régional conservation de la zone côtière et Marine en Afrique de l'Ouest. Union Internationale pour la conservation de la nature, Nouakchott, 54 p. (in French).
- Bertolotto, R.M., Tortarolo, B., Frignani, M., Bellucci, L-G., Albanese, S., Cuneo, C. (2005).** Heavy metals in surficial coast sediments of the Ligurian Sea. *Mar. Pollut. Bull.* 50, 344-359.
- Besada, V., Fumega, J., Vaamonde, A. (2002).** Temporal trends of Cd, Cu, Hg, Pb and Zn in mussel (*Mytilus galloprovincialis*) from the Spanish North-atlantic coast 1991–1999. *Science of the Total Environment*, 288(3), 239-253.
- Bester, C. (2004).** "Ichthyology at the Florida Museum of Natural History" (On-line). Accessed October 16, 2005.
- Bhuiya, M.R.H., Cornfield, A.H. (1972).** Effects of addition of 1000 ppm Cu, Ni, Pb and Zn on carbon dioxide release during incubation of soil alone and after treatment with straw. *Environmental Pollution* 3, 173–177.
- Billard, R. (1997).** Les poissons d'eau douce des rivières de France. *Identification, inventaire et répartition des*, 83.
- Bird, D. J., Rotchell, J. M., Hesp, S. A., Newton, L. C., Hall, N. G., Potter, I. C. (2007).** To what extent are hepatic concentrations of heavy metals in *Anguilla Anguilla* at a site in a contaminated estuary related to body size and age and reflected in the metal othionein concentrations. *Environmental Pollution*, xx : 1–11.
- Boening, D. W. (1999).** An evaluation of bivalves as biomonitors of heavy metal pollution in marine waters. *Environ. Monitoring and Assessment*, 459-470.
- Borchardt, T. (1985).** Relation ship between carbon and cadmium uptake in *Mytilus edulis*. *Mar. Biol.* 85: 233-244.
- Boubonari, T., Kevrekidis, T., Malea, P. (2009).** Metal (Fe, Zn, Cu, Pb and Cd) concentration patterns in components of a macrophyte-based coastal lagoon ecosystem. *Hydrobiologia*, 635(1), 27.
- Boucetta, S., Beldi, H., Draredja, B. (2016).** Seasonal Variation of Heavy Metals in *Phorcus* (*Osilinus*) *Turbinatus* (Gastropod, Trochidae) in the Eastern Algerian Coast *Global Veterinaria*. 17: 25-41.
- Boudou, A. (1982).** *Recherches en écotoxicologie expérimentale sur les processus de bioaccumulation et de transfert des dérivés du mercure dans les systèmes aquatiques continentaux* (Doctoral dissertation).
- Boudou, A., Georgescauld, D., Desmazes, J. P. (1983).** Ecotoxicological role of the membrane barriers in transport and bioaccumulation of mercury compounds [Marine pollution]. *Advances in environmental science and technology*, 118-136.

- Boudjebar, D. (2002).** Etude de la Qualité Bactériologique des Eaux du Littoral d'Annaba. *Mémoire d'ingénieur. Université de Annaba (Algérie).*
- Boudjellah, B. (1995).** Etat de la pollution marine par les métaux lourds dans les sédiments superficiels du port d'Alger. ISMAL. Laboratoire de Pollution et Chimie Marines.
- Boudraa, W., Khemis, M. D. E., Boumaaza, O., Bouslama, Z., Merzoug, S. E., Houhamdi, M. (2014).** QUALITE BACTERIOLOGIQUE ET PHYSICOCHIMIQUE DE L'EAU DES PLAGES D'ANNABA. In *1er Séminaire National sur la Santé et Bio-Surveillance des Ecosystèmes Aquatiques.*
- Bouih, H. B., Nassali, H., Leblans, M., Srhiri, A. (2005).** Contamination en métaux traces des sédiments du lac Fouarat (Maroc). *Afrique Science : Revue Internationale des Sciences et Technologie, 1(1).*
- Bourelrier, P.H. & Berthelin, J. (1998).** Contamination des sols par les éléments traces : les risques et leur gestion. Rapport n°42 Académie des sciences. 439 p.
- Boust, D. (1981).** *Les métaux-traces dans l'estuaire de la Seine et ses abords* (Doctoral dissertation, Commissariat à l'Energie Atomique).
- Bouzenda, R., Soltani, N., Khebbeb, M., E-H. (2017).** Assessment of pollution in the Gulf of Annaba (Algeria) by monthly measurements of two biomarkers in a fish species *Liza aurata*. *Journal of Entomology and Zoology Studies, 5(1): 366-372.*
- Boyden, C. R. (1974).** Trace element content and body size in molluscs. *Nature, 251(5473), 311.*
- Boyden, C. R. (1977).** Effect of size upon metal content of shellfish. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom, 57(3), 675-714.*
- Branch, H.C. (1973).** Corrosion resistant materials for U equipment. *Materials Protection and Performance, vol., 12, n° 3.*
- Brulhet, J. (1974).** Situation et perspectives des pêcheries du mullet jaune en Mauritanie. *La pêche Maritime.*
- Bruslé, J. (1981).** Sexuality and biology of reproduction in grey Mulletts In *Aquaculture of grey mullet. Oren International Biological Programme (ed), 26, 99-154.*
- Buccolieri, A., Buccolieri, G., Cardellicchio, N., Dell Atti, A., Di Leo, A., Maci, A. (2006).** Heavy metals in marine sediments of Taranto Gulf (Ionian Sea, Southern Italy). *Marine chemistry, 99, 227-235.*
- Buggy, C. J. & Tobin, J. M. (2008).** Seasonal and spatial distribution of metals in surface sediment of an urban estuary. *Environmental Pollution, 155(2), 308-319.*
- Burton, G. A., Scott, K. J. (1992).** Sediment toxicity evaluation, their niche in ecological assessments. *Environ. Sci. Technol. 26 : 2068-2075.*
- Butler, P. A., Andren, L., Bonde, G. J., Jernelov, A., Reisch, D. J. (1971).** Monitoring organisms. *FAO Conference on marine pollution and its effects on living resources and fishing. Rome, FAO fisheries report 99, Suppl. 1: 101-112.*

C

- Cain, D. J. & Luoma, S. N. (1986).** Effect of seasonally changing tissue weight on trace metal concentration in the bivalve *Macoma bathica* in San Francisco bay. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 28: 209-217.
- Callender, E. (2003).** Heavy metals in the environment-historical trends. *Treatise on geochemistry*, 9, 612.
- Calmano, W., Forstner, U., Hong, J. (1994).** Mobilization and scavenging of heavy metals following resuspension of anoxic sediments from the Elbe River, ACS Symp. Washington D.C.: *American Chemical Society*. Ser Vol. 550 : 298–321.
- Camara, H. & Diallo, A. S. (2007).** Evaluation de la concentration des métaux lourds dans l'eau et les sédiments du fleuve Konkouré à Fria Mémoire de maîtrise.
- Campbell, P.G.C. (1995).** Interactions between Trace Metals and Aquatic Organisms, A Critique of the Free Ion Activity Model,' in A. Tessier and D.R. Turner (eds.), *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*, Wiley, Chichester, UK, 45-102 p.
- Campbell, D. E. & Newell, C. R. (1998).** "MUSMOD, a production model for bottom culture of the blue mussel, *Mytilus edulis* L." *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 219(1-2): 171-203.
- Cambrony, M. (1983).** Recrutement et biologie des stades juveniles de Mugilidae (Poissons-Teleosteens) dans trois milieux lagunaires du Rousillon et du Narbonnais (Salses-Leucate, Irapalme, Bourdigou). *Doctoral dissertation, PhD thesis, Université de Perpignan, Cedex, France.*
- Canli, M. & Atli, G. (2003).** The relationships between heavy metal (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) levels and the size of six Mediterranean fish species. *Environmental pollution*, 121(1), 129-136.
- Carballal, M. J., Villalba, A., Lopez, C. (1998).** Seasonal variation and effects of age, food availability, size, gonadal development and parasitism on the hemogram of *Mytilus galloprovincialis*. *Journal of Invertebrate Pathology*, 72(3): 304-312.
- Carruesco, C., Lapaquellerie, Y., Labourg, P. J., Prunier, D. (1986).** Impact des métaux lourds sur un environnement lagunaire : le Bassin d'Arcachon. *Bull. Inst. Géol. Bassin d'Aquitaine*, 39, 85-93.
- Casado-Martínez, M. C., Buceta, J. L., Belzunce, M. J., DelValls, T. A. (2006).** Using sediment quality guidelines for dredged material management in commercial ports from Spain. *Environment International*, 32(3), 388-396.
- Casas, S. (2005).** Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule, *Mytilus galloprovincialis*, en milieu méditerranéen. *Doctoral dissertation, Université de Toulon (France).*
- Casas, S., Gonzalez, J.L., Andral, B., Cossa, D. (2008).** Relation between metal concentration in water and metal content of marine mussels (*Mytilus galloprovincialis*): impact of physiology. *Environ. Toxicol. Chem.* 27, 1543–1552.
- C.E. (1975).** Communauté Européennes, la qualité des eaux de baignade. Directive du conseil n° 76/160 du 8 décembre 1975.
- C.E. (2001).** Communautés Européennes numéro 466/2001 de la Commission du 8 mars 2001. Portant fixation de teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires. *Journal officiel des Communautés européennes.*

- C.E (2002).** Communautés Européennes numéro 221/2002 de la commission du 6 février 2002. Portant fixation de teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires. *Journal Officiel des Communautés Européennes*, 37/4, 37/5 et 37/6.
- Champeau, O. (2005).** Biomarqueurs d'effets chez C. Fluminea: du développement en laboratoire à l'application en mésocosme. *Doctoral dissertation, Bordeaux I (France)*.
- Chapman, P. M., Allard, P. J., Vigers, G. A. (1998).** Development of sediment quality values for Hong Kong special administrative region: a possible model for other jurisdictions. *Mar. Pollut. Bull.* 38(3), 161-169.
- Charriau, A. (2009).** Étude de la contamination organique et métallique associée aux sédiments du district hydrographique international de l'Escaut. *Doctoral dissertation, Lille 1 (France)*.
- Chen, Y. C., Chen, C. Y., Hwang, H. J., Chang, W. B., Yeh, W. J., Chen, M. H. (2004).** Comparison of the metal concentrations in muscle and liver tissues of fishes from the Erren River, southwestern Taiwan, after the restoration in 2000. *Journal of Food and Drug Analysis*, 12(4), 358-366.
- Chen, C. W., Kao, C. M., Chen, C. F., & Dong, C. D. (2007).** Distribution and accumulation of heavy metals in the sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan. *Chemosphere*, 66(8), 1431-1440.
- Chiffolleau, J.F., Auger D., Chartier, E., Michel, P., Truquet, I., Ficht, A., Gonzalez, J. L., Romana, L. A. (2001).** Spatiotemporal changes in Cadmium contamination in the Seine estuary (France). *Estuaries* 24 (6B): 1029-1040.
- Christophoridis, C., Dedepsidis, D., Fytianos, K. (2009).** Occurrence and distribution of selected heavy metals in the surface sediments of the Thermaikos Gulf, N. Greece. Assessment using pollution indicators. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1082-1091.
- Chouba, L., Kraiem, M., Njimi, W., Tissaoui, C. H., Thompson, J. R., Flower, R. J. (2007).** Seasonal variation of heavy metals (Cd, Pb and Hg) in sediments and in mullet, *Mugil cephalus* (Mugilidae), from the Ghar El Melh Lagoon (Tunisia). *Transitional Waters Bulletin*, 1(4), 45-52.
- Citoyen, G.H. (1980).** *Cephalus de mugil* (Linnaeus), mullet rayé. Dans : D.S. Lee et autres, atlas des poissons d'eau douce nord-américains. 779 p.
- Claisse, D. (1989).** "Chemicals concentration of french coast: the result of ten-year mussel watch. *Mar. Pollut. Bull.* 20 : 523-528.
- Claisse, D., Joanny, M., Quintin, J. M. (1992).** The French marine pollution monitoring network.
- Claisse, D. (1995).** Surveillance du milieu marin « Les métaux lourds dans les sédiments de la baie de Seine. Travaux Du RNO ; 25 p.
- Claisse, D., Cossa, D., Bretaudeau-Sanjuan, J., Touchard G., Bombled, B. (2001).** Along the French coast. *Mar. Pollut. Bull.* 42(4): 329-332.
- Clarck, R.B. (2001).** Marine pollution, Oxford University Press, Oxford, UK. 30 p.
- Clemens, S. (2001).** Molecular mechanisms of plant metal tolerance and homeostasis. *Planta*, 212(4), 475-486.
- Clow, C. (1992).** *The International Nickel Trade*, Cambridge; England, 140 p.

- CNERU (1980).** Etudes et réalisations en urbanisme. Recueil sur la zone industrielle d'El-Hadjar, Algérie, 42 p.
- Çoğun, H. Y., Yüzereroğlu, T. A., Firat, Ö., Gök, G., Kargin, F. (2006).** Metal concentrations in fish species from the northeast Mediterranean Sea. *Environmental monitoring and assessment*, 121(1), 429-436.
- Collins, M.R. & Stender, B.W. (1989).** Larval striped mullet (*Mugil cephalus*) and white mullet (*Mugil curema*) off the southeastern United States. *Bull. Mar. Sci*, 45(3): 580-589.
- Cook, A., Andrew, S. M., Johnson, M. S. (1990).** Zinc, Cadmium and fluoride in small mammals from contaminated grassland established on fluorspartailings. *Water Air Soil Poll.* 51 : 43-54.
- Cornfield, A.M. (1977).** Effects of addition of 12 metals on carbon dioxide release during incubation of an acid sandy soil. *Geoderma* 19, 199–203.
- Cossa, D., & Rondeau, J. G. (1985).** Seasonal, geographical and size-induced variability in mercury content of *Mytilus edulis* in an estuarine environment: a re-assessment of mercury pollution level in the estuary and gulf of St Laurent. *Mar. Biol*, 88 : 43-49.
- Cossa, D. (1989).** Cadmium in *Mytilus spp.*: Worldwide Survey and Relationship between seawater and Mussel Content. *Mar. Environ. Res* 26 : 265-284.
- Cossa, D. & Lassus, P. (1989).** Le cadmium en milieu marin. Biogéochimie et écotoxicologie, Editions Ifremer, Plouzané, France. 16 : 111.
- Cossa, D. & Ficht, A. (1999).** La dynamique du mercure, Programme scientifique Seine-Aval, Editions Ifremer, Plouzané, France : 2.
- Cosson, R.P. (1987).** Influence des pratiques agricoles sur la contamination des écosystèmes aquatiques par les métaux lourds : approches écotoxicologiques. *Thèse de Doctorat en Sciences naturelles, université de Paris-Sud, centre d'Orsay*, 275 p.

D

- Dali-Youcef, N., Ouddane, B., Derriche, Z. (2006).** Adsorption of zinc on natural sediment of Tafna River (Algeria). *Journal of hazardous materials*, 137(3), 1263-1270.
- Dameron, C. & Howe, P.D. (1998).** Copper Environmental Health criteria n°200. Geneve, World Health Organization.
- De Silva, S.S. (1980).** Biology of juvenile grey mullet: a short review. *Aquaculture*, 19 : 21-36.
- Debieche, T.H. (2002).** Evolution de la qualité des eaux (salinité, azote et métaux lourds) sous l'effet de la pollution saline, agricole et industrielle: Application à la basse plaine de la Seybouse N.E algérien. Ph D Thesis, Franche-Comte University, Earth Science. 199.
- Devallois V. (2009).** Transferts et mobilité des éléments traces métalliques dans la colonne sédimentaire des hydrosystèmes continentaux. Thèse de Doctorat en science de l'environnement. Académie D'aix-Marseille Université De Provence. 304 p.
- Degnon, R. G., Dahouenon-Ahoussi, E., Adjou, E. S., Soumanou, M. M., Dolganova, N. V., Sohounhloué, D. C. K. (2012).** Heavy metal contamination of the Nokoué Lake
Identification et quantification d'une matrice de métaux traces dans le milieu marin : Cas de la baie d'Annaba

- (Southern Benin) and the dynamic of their distribution in organs of some fish's species (Mugil cephalus L. and Tilapia guineensis). *J Anim Sci Adv*, 2(7), 589-595.
- Deniseger, J., Erickson, J., Austin, A., Roch, M., Clark, M. J. R. (1990).** The effects of decreasing heavy metal concentrations on the biota of Buttle Lake, Vancouver Island, British Columbia. *Water Res.* 24: 403-416.
- Di Leo, A., Annicchiarico, C., Cardellicchio, N., Spada, L., Giandomenico, S. (2013).** Trace metal distributions in Posidonia oceanica and sediments from Taranto Gulf (Ionian Sea, Southern Italy). *Mediterranean Marine Science*, 14(1), 204-213.
- Di Toro, Kavvados, D.M., Matheu, C.D., Paquin, R., Winfield, R.P. (2001).** The persistence and availability of metals in aquatic environments. ICME (International Council on Metal
- and the Environment), 67 p.
- Diop, C. (2014).** Etude de la contamination, de la spéciation et de la biodisponibilité des éléments traces métalliques dans les eaux et sédiments côtiers et estuariens au Sénégal : Evaluation de la toxicité potentielle. *Doctoral dissertation, Lille 1 (France)*.
- Diop, S., Barousseau, J., Descamps, C. (2014).** The land/ocean interactions in the coastal zone of West and Central Africa, Springer, estuaries of the world., Cham. 3 : 319-388.
- Diop, S., Barousseau, J. P., Descamps, C. (2014a).** *The land/ocean interactions in the coastal zone of West and Central Africa*. Springer.
- Diop, C., Dewaelé, D., Diop, M., Touré, A., Cabral, M., Cazier, F., Ouddane, B. (2014b).** Assessment of contamination, distribution and chemical speciation of trace metals in water column in the Dakar coast and the Saint Louis estuary from Senegal, West Africa. *Mar. Pollut. Bull.*, 86 (1), 539-546.
- Diop, C., Dewaelé, D., Cazier, F., Diouf, A., Ouddane, B. (2015).** Assessment of trace metals contamination level, bioavailability and toxicity in sediments from Dakar coast and Saint Louis estuary in Senegal, West Africa. *Chemosphere*, 138, 980-987.
- Diop, M., Howsam, M., Diop, C., Cazier, F., Goossens, J. F., Diouf, A., Amara, R. (2016a).** Spatial and seasonal variations of trace elements concentrations in liver and muscle of round Sardinelle (*Sardinella aurita*) and Senegalese sole (*Solea senegalensis*) along the Senegalese coast. *Chemosphere*, 144, 758-766.
- Diop, M., Howsam, M., Diop, C., Goossens, J. F., Diouf, A., Amara, R. (2016b).** Assessment of trace element contamination and bioaccumulation in algae (*Ulva lactuca*), mussels (*Perna perna*), shrimp (*Penaeus kerathurus*), and fish (*Mugil cephalus*, *Saratherondon melanotheron*) along the Senegalese coast. *Mar. Pollut. Bull.* 103(1), 339-343.
- Djabri, L., Ghorraib, L., Hani, A., Lamouroux, G., Sharour, I. (2009).** Contamination des eaux souterraines par les métaux lourds d'une mine de fer abandonnée : Cas de la région de Bekkaria (Tébessa). *Revue Francophone d'Ecologie Industrielle*, 50, 31-35.
- Djedjibegovic, J., Larssen, T., Skrbo, A., Marjanović, A., Sober, M. (2012).** Contents of cadmium, copper, mercury and lead in fish from the Neretva river (Bosnia and Herzegovina) determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). *Food Chemistry*, 131(2), 469-476

- Dural, M., Göksu, M. L., Özak, A. A., Derici, B. (2006).** Bioaccumulation of some heavy metals in different tissues of *Dicentrarchus labrax* L, 1758, *Sparus aurata* L, 1758 and *Mugil cephalus* L, 1758 from the Camlik lagoon of the eastern coast of mediterranean (turkey). *Environmental Monitoring and Assessment*, 118(1-3), 65-74.
- Dural, M., Göksu, M. Z. L., Özak, A. A. (2007).** Investigation of heavy metal levels in economically important fish species captured from the Tuzla lagoon. *Food chemistry*, 102(1), 415-421.
- Dussart, B. (1966).** Limnologie : Etude des eaux continentales. Gauthier-Villars., ed., Paris, (France).

E

- EFSA Scientific Committee. (2015).** Risk profile related to production and consumption of insects as food and feed. *EFSA Journal*, 13(10), 4257.
- Elnabris, K. J., Elmanama, A. A., Chihadeh, W. N. (2013).** Antibacterial activity of four marine seaweeds collected from the coast of Gaza Strip, Palestine. *Mesopot. J. Mar. Sci*, 28, 81-92.
- El-Sayed, S. Z., & Weber, L. H. (1982).** Spatial and temporal variations in phytoplankton biomass and primary productivity in the Southwest Atlantic and the Scotia Sea. *Polar Biology*, 1(2), 83-90.
- El-Zrelli, R., Courjault-Radé, P., Rabaoui, L., Castet, S., Michel, S. Bejaoui, N. (2016).** Heavy metal contamination and ecological risk assessment in the surface sediments of the coastal area surrounding the industrial complex of Gabes city, Gulf of Gabes, Tunisia. *Mar. Pollut. Bull*, 101: 922–929.
- Ennouri, R. (2005).** Evaluation de la contamination par les métaux traces (cd, Pb et Hg) des sédiments superficiels de la frange littorale du golfe de Gabès. *Mémoire de Mastère. Faculté des Sciences de Bizerte*. 78 p.
- Ennouri, R., Mili, S., Chouba, L. (2013).** Metallic contamination of Red Mullet (*Mullus barbatus*) and Round Sardinella (*Sardinella aurita*) from the Gulf of Tunis/La contamination métallique du rouget de vase (*mullus barbatus*) et de la sardinelle (*Sardinella aurita*) du golfe de tunis. *Cybium, International Journal of Ichthyology*, 37(1-2), 49-59.
- Eschmeyer, W. N., Herald, E. S., Hammann, H. (1983).** A field guide to Pacific coast fishes of North America. *Peterson Field Guide Series. Houghton Mifflin Co., Boston*.
- Essid, N. (2008).** Caractérisation de la pollution organique et minérale des sédiments de la grande échelle et au niveau d'un parc mytilicole. *Thèse de doctorat en Sciences Biologiques, Faculté des Sciences de Bizerte. Tunisie*.

F

- Fairbrother, A., Wenstel, R., Sappington, K., Wood, W. (2007).** Framework for metals risk assessment. *Ecotoxicology and environmental Safety*, 68(2), 145-227.

Identification et quantification d'une matrice de métaux traces dans le milieu marin : Cas de la baie d'Annaba

- Fang, J., Wang, K.X., Tang, J.L., Wang, W.M., Ren, S.J., Wu, H.Y., Wang, J. (2004).** Copper, lead, zinc, cadmium, mercury and arsenic in marine products of commerce from Zhejiang Coastal area, China, May 1998. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 73, 583–590.
- Fatoki, O. S., & Mathabatha, S. (2001).** An assessment of heavy metal pollution in the East London and Port Elizabeth harbours. *Water Sa*, 27(2), 233-240.
- FAO, (1985).** Species identification sheets: MUGIL vala 3, fishing area 51(W. Indian Ocean), 8 p.
- FAO/WHO (1986).** *Joint FAO/WHO Expert Committee on Brucellosis: Sixth Report* (No. 740). World Health Organization.
- FAO/WHO. (1989).** Evaluation of certain food additives and the contaminants mercury, lead and cadmium, WHO Technical Report, Series No. 505.
- FAO (1993).** *FAO Division of Animal Production and Health*, Report of a Working Group. An integrated global programme to establish the genetic relationships among the breeds of each domestic animal species. Mimeo, 32 p.
- Fedorov, V.V., I.A. Chereshev, M.V. Nazarkin, A.V. Shestakov and V.V. Volobuev (2003).** Catalog of marine and freshwater fishes of the northern part of the Sea of Okhotsk. Vladivostok: Dalnauka, 2003. 204 p.
- Fernandes, C., Fontainhas-Fernandes, A., Cabral, D., Salgado, M. A. (2008).** Heavy metals in water, sediment and tissues of *Liza saliens* from Esmoriz–Paramos lagoon, Portugal. *Environmental monitoring and assessment*, 136(1-3), 267-275.
- Fernex, F., Miznon, C., Fevrier, G., Arnonx, A., (1995).** Transport du plomb atmosphérique en méditerranée occidentale et stockage de ce métal dans les sédiments d'une zone profonde. *Rapp. Comm. Int. Mer, Médit. Malte* (valette). CIESM, vol 34, 263 p.
- Fitzgerald, W. F. (1989).** Atmospheric and oceanic cycling of mercury. *Chemical oceanography*, 10, 151-186.
- Fitzgerald, W.F. & Clarkson, T.W. (1991).** Mercury and monomethylmercury: Present and future concerns. *Environ. Health Perspectives* 96: p 159-166. level in the estuary and gulf of St Laurent. *Mar. Biol* 88: 43-49.
- Fisher, H., (1988).** "*Mytilus edulis* as a quantitative indicator of dissolved cadmium. Final study and synthesis." *Mar. Ecol. Prog. Ser* 48: 163-174.
- Förstner, U. (1987).** Sediment-associated contaminants an overview of scientific bases for developing remedial options. In *Ecological Effects of In Situ Sediment Contaminants*, 221-246.
- Forstner, U., 1982.** Accumulative phases for heavy metals in limnic sediments, *Hydrobiologia*, 91: 269-284.
- Förstner, U. & Wittmann, G. T. W. (1983).** Metal Pollution in the Aquatic Environment. *Berlin: springer, Vereleg*, 110-112.
- Foucault, A., Raoult, J.R., Cecca, F., Platevoet, B. (2014).** *Dictionnaire de Géologie* - 8^e édition, Français/Anglais, édition Dunod, 2014, 416 pages. Avec la simple entrée "nickel" 237 p.
- Fowler, S. W., (1982).** Biological transfer and transport processes. *Pollutant transfer and transport in the sea*, 2, 1-65.

- Fowler, S.W. (1986).** Trace metal monitoring of pelagic organisms from the open Mediterranean Sea. *Environ. Monit. Assess.*, 7:59–78.
- Frías-Espericueta, M. G., Quintero-Alvarez, J. M., Osuna-López, J. I., Sanchez-Gaxiola, C. M., López-López, G., Izaguirre-Fierro, G., Voltolina, D. (2010).** Metal contents of four commercial fish species of NW Mexico. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 85(3), 334-338.
- Frías-Espericueta, M.G., Osuna-Lopez, J.I., Jimenez-Vega, M.A., Castillo-Bueso, D., Muy-Rangel, M.D., Rubio-Carrasco, W., Lopez-Lopez, G., Izaguirre-Fierro, G., Voltolina, D., (2011).** Cadmium, copper, lead and zinc in Mugil cephalus from seven coastal lagoons on NW Mexico. *Environ. Monit. Assess.* 182, 133–139.
- Frehi, H., Couté, A., Mascarell, G., Perrette-Gallet, C., Ayada, M., Kara, M. H. (2007).** Dinoflagellés toxiques et/ou responsables de blooms dans la baie d'Annaba (Algérie). *Comptes Rendus Biologies*, 330(8), 615-628.
- Fung, C. N., Lam, J.C.W., Zheng, G.J., Connell, D.W., Monirith, I., Tanabe, S., B. J. Richardson, B.J., Lam, P.K.S. (2004).** Mussel-based monitoring of trace metal and organic contaminants along the east coast of China using *Perna viridis* and *Mytilus edulis*” *Environ Pollut* 127 (2): 203-216.

G

- Gagneux-Moreaux, S. (2006).** Les métaux (Cd, Cu, Pb et Zn) dans la production des microalgues sur différents milieux de culture: biodisponibilité, bioaccumulation et impact physiologique. *Doctoral dissertation, Université de Nantes (France)*.
- Gagnon, C. & Fisher, N.S. (1997).** The bioavailability of sediment bound Cd, Co and Ag to the mussel *Mytilus edulis*. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 54: 147-156.
- Galkus, A., Joksas, K., Stakeniene, R., Lagunaviciene, L. (2012).** Heavy Metal Contamination of Harbor Bottom Sediments. *Pol. J. Environ. Stud.* 21(6) : 1583-1594.
- Gaujous, D. (1995).** La pollution des milieux aquatiques. ed Tec et Doc. Paris 196 p.
- Geffard, O. (2001).** Toxicité potentielle des sédiments marins et estuariens contaminés : Evaluation chimique et biologique, biodisponibilité des contaminants sédimentaires. *Doctoral dissertation, Bordeaux I (France)*.
- GESAMP. (1997).** (IMO/FAO/Unesco/WMO/WHO/IAEA/UN/Unep). Joint Group of Experts on Scientific Aspects of Marine Pollution. Report of the Thirty-third session, working group on the evaluation of the hazards of harmful substances carried by ships, EHS/Feb 97, International Maritime Organization, London.
- George, S. G. (1980).** Correlation of metal accumulation in mussels with the mechanisms of uptake, metabolism and detoxification: a review. *Thalassia Jugoslavica*, 16 (2-4): 347-365.
- George, S. G., Carpena, E., Coombs, T.L. (1978).** The effect of salinity on the uptake of cadmium by the common mussel, *Mytilus edulis* (L.). *Physiology and behaviour of marine organisms*. D. S. McLusky et A. J. Bary. Oxford, Pergamon Press : 189-193.

- Gharsallah, S. (2002).** Evaluation de la pollution du littoral d'Annaba : qualité microbiologique de l'eau et teneur en métaux lourds du sédiment superficiel. *Thèse de Magister. Université de Annaba*, 82 p.
- Gochfeld, M. (2003).** Cases of mercury exposure, bioavailability and absorption. *Ecotoxicol Environ Saf.* 56(1):174–179.
- Golam-Mortuza, M., Al-Misned, F.A. (2017).** Environmental contamination and assessment of heavy metals in water, sediments and shrimp of Red Sea Coast of Jizan, Saudi Arabia. *Aquat Pollut Toxicol.* Vol 1:(1).
- Goldberg, E. D. (1975).** The Mussel Watch. *Mar. Pollut. Bull.* 6: 111-113.
- Goldberg, E. D., Hodge, V., Koide, M., Griffin, J., Gamble, E., Bricker, O. P., Braun, R. (1978).** A pollution history of Chesapeake Bay. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(9), 1413-1425.
- Gonzalez, J.L., Chiffoleau, J.F., Miramand, P., et Thouvenin, B. (1999).** Le cadmium : comportement d'un contaminant métallique en estuaire, Programme scientifique Seine Aval, Editions Ifremer, Plouzané, France : 31.
- Gouy, V. & Roulier, J.L. (2001).** Partage eau/sédiments des micropolluants 291-327. In Montuelle B., Qualité et gestion des sédiments d'eau douce. Eléments physico-chimiques et biologiques. CEMAGREF Ed., 332p.
- Goyer, R. A. & Clarkson, T. W. (2001).** Toxic effects of metals. In : Casarett and Doull's Toxicology : The basic science of poisons. Klaasen, C.D., edit., and Mc Graw-Hill. Medical Division, pub., New York, 811–867.
- Grant, J. (1996).** The relationship of bioenergetics and the environment to the field growth of culture bivalves. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 200(1-2): 239-256.
- Griscom, S. B., Fisher, N.S., Luoma, S.N. (2000).** Geochemical influences on assimilation of sediment bound metals in clams and mussels. *Environ. Sci. Technol.* 34 : 91-99.
- Gruvel, A. (1926).** *Les pêches maritimes en Algérie.* Societe d'ed., Geogr., Maritimes et coloniales.
- Gueddah, D. (2003).** Evaluation de la pollution industrielle et urbaine dans la région de Skikda : impact sur l'écosystème marin côtier. *Thèse de Magister. Université de Annaba.*
- Guendouzi, Y., Soualili, D. L., Boulahdid, M., Boudjenoun, M., Mezali, K. (2017).** Seasonal variation in bioavailability of trace metals in the echinoid *Paracentrotus lividus* (Lamarck, 1816) from Algerian coastal waters: effect of physiological indices. *Regional Studies in Marine Science*, 14, 112-117.
- Guerra-García, J. M., & García-Gómez, J. C. (2005).** Assessing pollution levels in sediments of a harbour with two opposing entrances. Environmental implications. *Journal of Environmental Management*, 77(1), 1-11.
- Guillement, M. (1988).** Thèse de Doctorat de 3ème cycle ; Impact des rejets urbains et industriels de la région Toulouse-sud sur l'écosystème aquatique de la Saurdrune. Toulouse: Univ. Paul. Sabatier.
- Guinot, D., Ureña, R., Pastor, A., Varó, I., Del Ramo, J., Torreblanca, A. (2012).** Long-term effect of temperature on bioaccumulation of dietary metals and metallothionein induction in *Sparus aurata*. *Chemosphere*, 87(11), 1215-1221.

H

- Hachemaoui, B. (2014).** Qualité physico-chimique de l'eau dessalée et traitée par la station de dessalement de l'eau de mer de souk tlata - teneurs en bore, nitrites, nitrates et métaux lourds. *Mémoire de fin d'étude ; Master II. Université de Tlemcen*, 68 p.
- Hamza-Chaffai, A., Romeo, M., El Abed, A., (1996).** Heavy metals in different fishes from the middle eastern coast of Tunisia. *Bull Environ Contam Toxicol*; 56:766–73.
- Hariti, R. & Laroussi, A. (2000).** Contribution à l'étude de la pollution par les métaux lourds dans les sédiments des ports de Mostaganem et d'Annaba.
- Harrison, I-J. (2003).** Mugilidae.in: The Freshwater Fish of Europe. pp: 1-42 Weinstein: AULA- Verlag.
- Has-Schön, E., Bogut, I., Strelec, I. (2006).** Heavy metal profile in five fish species included in human diet, domiciled in the end flow of River Neretva (Croatia). *Archives of environmental contamination and toxicology*, 50(4), 545-551.
- Hemalatha, S., Platel, K., Srinivasan, K. (2006).** Zinc and iron contents and their bioaccessibility in cereals and pulses consumed in India. *Food Chemistry*, 102, 1328-1336.
- Hickling, C. F. (1970).** A contribution to the natural history of the english grey mullets [Pisces, Mugilidae]. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 50(3), 609-633.
- Hill, K. (2004).** Smithsonian Marine Station at Fort Pierce. (On-line). Accessed October 16, 2005 at http://www.sms.si.edu/irlspec/Mugil_cephalus.
- Hilly, J. (1963).** Etude géologique des massifs de l'Edough et du Cap de Fer (Est Constantinois). P.S.C.G., Bulletin N°19, Alger, 408 p.
- Houma, F., Belkessa, R., Khouider, A., Bachari, N., Derriche, Z. (2004).** Étude corrélative des paramètres physico-chimiques et des données satellites IRS1C pour caractériser la pollution aquatique. Application à la baie d'Oran, Algérie. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 17(4), 429-446.

I

- IAEA. (1998).** Characterization of Radioactively Contaminated Sites for Remediation Purposes, Vienna, IAEA-TECDOC-1017.
- IAEA. (2001).** Regulatory control of radioactive discharges to the environment. International Atomic Energy Agency, Safety Standards no, Vienna, IAEA-TECDOC-1242: 1011–4289.
- IAEA. (2003).** Trace Elements And Methylmercury In Fish Tissue. Reference material. Vienna, IAEA-407.
- IAEA. (2004).** Trace Elements And Methylmercury In Marine Sediment. Reference material. Vienna, IAEA-433.

Identification et quantification d'une matrice de métaux traces dans le milieu marin : Cas de la baie d'Annaba

J

- Janssen, C.R., Schamphelaere, D., Heijerick, K., Muysen, D., Lock, B., Bossuyt, K., Vangheluwe, B., Van, M., Sprang, P. (2000).** Uncertainties in the Environmental Risk Assessment of Metals. *Human and Ecolog.Risk Assess*, 6(6), 1003-1018.
- Joanny, M., chaussepied, M., corre, F. (1983).** « Présentation des résultats des océans ». Centre océanologique de Bretagne (CNEXO/COB), 49 p.
- Joleaud, L. (1936).** Etude géologique de Bone (Annaba) - la Calle (El kala). B.S.G.A. Alger (2), N°12, Algérie. 199 p.

K

- Kaimoussi, A., Chafik, A., Cheggour, M., Mouzdahir, A., Bakka, S. (2000).** Seasonal variation of metal concentration (Cd, Cu, Zn, Fe and Mn) in mussel *Mytilus galloprovincialis* from El Jadida coastline (Morocco). *Mar. Life*, 2000, 10: 77-85.
- Kaimoussi, A., Chafik, A., Mouzdahir, A., S. Bakkas, S., (2001).** The impact of industrial pollution on the Jorf Lasfar coastal zone (Morocco, Atlantic Ocean) : the mussel as an indicator of metal concentration. *Earth Planet. Sci*, 333: 337-341.
- Kalay, M., Ay, O., Canli, M. (1999).** Heavy metal concentrations in fish tissues from the northeast Mediterranean Sea. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 63, 673–681.
- Kalpaxis, D. L., Theos, C., Xaplanteri, M. A., Dinos, G. P., Catsiki, A. V., Leotsinidis, M., (2004).** Biomonitoring of Gulf of Patras, N. Peloponnesus, Greece. Application of a biomarker suite including evaluation of translation efficiency in *Mytilus galloprovincialis* cells. *Environmental Research*, 94: 211-220.
- Karayücel, S. & Karayücel, I., (2000).** The effect of environmental factors, depth and position on the growth and mortality of raft-cultured blue mussels (*Mytilus edulis* L.). *Aquaculture Research*, 31: 893-899.
- Keith, P., Le Bail, P. Y., Planquette, P. (2000).** *Atlas of freshwater fishes in French Guiana. Volume 2: part 1. Batrachoidiformes, Mugiliformes, Beloniformes, Cyprinodontiformes, Synbranchiformes, Perciformes, Pleuronectiformes, Tetraodontiformes.* MNHN.
- Kerdoussi, A. (2010).** *La moule perna perna peuplant le gofle d'annaba-croissance, reproduction et qualité bactériologique: synécologie fonctionnelle des communautés et parasitisme en milieu aquatique* (Doctoral dissertation, Université Badji Mokhtar de Annaba).
- Keshav, N. & Achyuthan, H. (2015).** Late Holocene continental shelf sediments, off Cuddalore, East coast, Bay of Bengal, India: geochemical implications for source-area weathering and provenance. *Quat. Int.* 371, 209–218.
- Khammar, H. (2007).** *Caractères chimiques des effluents urbains introduits au littoral d'annaba* (Doctoral dissertation, Université Badji Mokhtar de Annaba).

- Khaled, A. (2004).** Heavy metals concentrations in certain tissues of five commercially important fishes from El-Mex Bay, Alexandria, Egypt. *Egypt. J. Aquat. Biol. Fish.* 8, 51–64.
- Khattabi, H. (2002).** Intérêts de l'étude des paramètres hydrogéologiques et hydrobiologiques pour la compréhension du fonctionnement de la station de traitement des lixiviats de la décharge d'ordures ménagères d'Etuefont (Belfort, France). Thèse, Université de Franche-Comté, France.
- Khati, W., Bensouilah M., Gnassia-Barelli, M., Roméo, M. (2008).** Variation saisonnière des métaux et leurs effets sur les mécanismes de défense chez une espèce sentinelle, la moule *Perna perna* récoltée au niveau de la Seybouse (Algérie). Congrès international « Impacts anthropiques sur le milieu marin » ISMAL, Alger le 27-28 octobre 2008.
- Khati-Hadj Moussa, K. (2009).** Etude de la qualité des eaux du golfe d'Annaba par l'utilisation d'un mollusque sentinelle, la moule (*Perna perna*). *Doctoral dissertation, Université Badji Mokhtar de Annaba (Algérie).*
- Khelifi-Touhami, M., Semroud, R., Hamdi, E. H., Ounissi, M., Haridi, A., Nejib Daly, M., Aissa, P. (2007).** The planktonic copepod communities from the southern Mediterranean Sea (Algeria, Tunisia) with a re-description of *Paracalanus indicus* Wolfenden 1905 (Copepoda: Calanoida). *Cahiers de Biologie marine*, 48(4), 327-337.
- Khoshnood, Z., Khoshnood, R., Mokhlesi, A., Ehsanpour, M., Afkhami, M., Khazaali, A., (2012).** Determination of Cd, Pb, Hg, Cu, Fe, Mn, Al, As, Ni and Zn in important commercial fish species in northern of Persian Gulf. *J. Cell Anim. Biol.* 6, 1–9.
- Kim, B.S.M., Salaroli, A.B., de Lima Ferreira, P.A., Sartoretto, J.R., de Mahiques, M.M., Figueira, R.C.L. (2016).** Spatial distribution and enrichment assessment of heavy metals in surface sediments from Baixada Santista, Southeastern Brazil. *Mar. Pollut. Bull.* 103, 333–338.
- Kljakovic Gaspic, Z., Zvonaric, T., Vrgoc, N., Odzak, N., Baric, A. (2002).** Cadmium and lead in selected tissues of two commercially important fish species from the Adriatic Sea. *Water Research*, 36, 5023-5028.
- Kljakovic Gaspic, Z., Ujevic, I., Baric, A. (2002).** The mediterranean blue mussel as an environmental indicator of metal pollution in the coastal area of eastern adriatic. *Fresenius Environmental Bulletin*, 11(9b): 620-625.
- Kress, N., Hornung H, Herutum, B. (1998).** Concentrations of Hg, Cd, Cu, Zn, Fe and Mn in deep sea benthic fauna from the southeastern Mediterranean sea: a comparison study between fauna collected at a pristine area and at two waste disposal sites. *Mar Pollut. Bull.* 36(11), 911-921.
- Kucuksezgin, F., Altay, O., Uluthurhan, E. Kontas, A. (2001).** Trace metal and organochlorine residue levels in red mullet (*Mullus barbatus*) from the eastern Aegean, Turkey, *Wat. Res.* 9, 2327–2332.
- Kurma Rao, R. & Ramesh Babu, K. (2013).** Studies on Length-Weight Relationship of Mugil cephalus (Linnaeus, 1758), East Coast of Andhra Pradesh, India. *Advances in Applied Science Research*, 4, 172-176.

L

- Lacaze, J.C. (1993).** La dégradation de l'environnement côtier, conséquences écologiques. Coll, Science de l'Environnement, 8 Masson, Paris, 145 p.
- Lacaze, J.C. (1996).** L'eutrophisation des eaux marines et continentales : causes, manifestations, conséquences et moyens de lutte. Ellipse, Paris, 191 p.
- Lafabrie, C. (2007).** *Utilisation de Posidonia oceanica (L.) Delile comme bio-indicateur de la contamination métallique* (Doctoral dissertation, Université de Corse).
- 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.
- Lahondère, J. C. (1987).** Les séries ultra-telliennes d'Algérie Nord oriental et les formations environnantes dans leur cadre structural. *Th. Doctorat. Es-Sciences. Université. Paul Sabatier, Toulouse, France ;* 238 p.
- Lakshmanasenthil, S., Vinothkumar, T., AjithKumar, T.T., Marudhupandi, T., Veetil, D.K., Ganeshamurthy, R., Ghosh, S. (2013).** Harmful metals concentration in sediments and fishes of biologically important estuary, Bay of Bengal. *J. Environ. Health Sci. Eng.* 11, 33–39.
- Lamaa, C. (2009).** Contribution à l'étude des paramètres physico-chimiques et bactériologiques des eaux du port d'Alger. Ecole National Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral – DEUA en science de la mer.
- Landrum, P. F. (1988).** Toxicokinetics of organic xenobiotics in the amphipod, *Pontoporeia hoyi*. Role of physiological and environmental variables. *Aquat. Toxicol.* 12: 245-271.
- Lane, T. W. & Morel, F. M. (2000).** A biological function for cadmium in marine diatoms. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 97(9), 4627-4631.
- Langston, W. J. & Spence, S. K. (1995).** Biological factors involved in metal concentrations observed in aquatic organisms. *Environ. Sci. Technol.* 26 : 407-467.
- Larrose, A., Coynel, A., Schafer, J., Blanc, L., Massé, L., Maneux, E. (2010).** Assessing the current state of the Gironde Estuary by mapping priority contaminant distribution and risk potential in surface sediment. *Applied Geochemistry*, 25, 1912–1922.
- Lascourreges-Berdeu, J. F. (1996).** Function of sulfate bacteria in use and transformation of metals (Cd, Cu, Co, Mn, Mo, Ni, Pb, Zn) and organotin compounds (butyltin and phenyltin) trapped in lagoon sediments. *Université de Bordeaux I, (France).* 252 p.
- Laurier, F. (2001).** Cycle du mercure en estuaire, Baie de Seine et Pays de Caux. *Doctoral dissertation, Université de Paris 7 (France).*
- Laxmi Priya, S., Senthilkumar, B., Hariharan, G., Paneer Selvam, A., Purvaja, R., Ramesh, R. (2011).** Bioaccumulation of heavy metals in mullet (*Mugil cephalus*) and oyster (*Crassostrea madrasensis*) from Pulicat lake, south east coast of India. *Toxicology and industrial health*, 27(2), 117-126.
- Lee, K. M., Kruse, H., Wassermann, O. (1996).** Seasonal fluctuation of organochlorines in *Mytilus edulis* L. from the South West Baltic Sea. *Chemosphere*, 32(10): 1883-1895.

- Lemeille, F. (2002).** Forage de Montbonnot (GME 2), Organisation et suivi géologique du forage. *IRSN internal report 02-55*, 15.
- Lepland, A., Andersen, T. J., Lepland, A., Arp, H. P. H., Alve, E., Breedveld, G. D., Rindby, A. (2010).** Sedimentation and chronology of heavy metal pollution in Oslo harbor, Norway. *Marine pollution bulletin*, 60(9), 1512-1522.
- Lewis, M. A., Scott, G. I., Bearden, D. W., Quarles, R. L., Moors, J., Strozier, E. D., Sivertsen, S. K., Dias, M., Sanders, A. R. (2002).** Fish tissue quality in near-coastal areas of the Gulf of Mexico receiving point source discharges. *Sci. Total Environ.* 284: 249– 61.
- Li, X. D., Wang, D.C., Wai, O.M.H., Li, Y.S., Liu, W.X., Shen, Z.G. (2003).** Multivariate statistical study of heavy metal enrichment in sediments of the earl river estuary. *Environmental Pollution*, 121: 377–388.
- Liao, (1981).** Aquaculture of grey mullets. - Cambridge University Press, Cambridge: 361-389.
- Llansó, R. J., Scott, L. C., Dauer, D. M., Hyland, J. L., Russell, D. E. (2002).** An estuarine benthic index of biotic integrity for the mid-Atlanti.
- Lindqvist, O. (1991).** Mercury in the Swedish environment. recent research on causes, consequences and corrective methods. *Water Air Soil Pollut*, 55 : 261.
- Lisk, D. J. (1972).** Trace metals in soils, plants and animals. *Adv Agron.* 24 : 267-325.
- Loeiliet, C. & Leveau, M. (1985).** Influence des apports Rhodaniens sur la structure du système particulaire dans le Golfe du lion, C. R. Acad. Sc. Paris, T. 301, série II, (6), 397-402.
- Luoma, S. N., (1983).** "Bioavailability of trace metals to aquatic organisms - a review." *Sci. Total. Environ.* 28 : pp.1-22.
- Luoma, S.N. & Ho, K.T. (1993).** The appropriate uses of marine and estuarine sediment bioassays. In: Calow P (ed) *The handbook of ecotoxicology. Blackwell Scientific, Oxford*, 193–226.

M

- Maamri, A. (2001).** Impact of human activities on lagoon environments: the case of Nador Lagoon in Morocco. 9th International Conference on the Conservation and Management of Lakes. 46-49.
- Maata, M. & Singh, S. (2008).** Heavy metal pollution in Suva harbour sediments, Fiji. *Environmental chemistry letters*, 6(2), 113-118.
- Mahu E., Nyarko E., Hulme S. Coale, K.H. (2015).** Distribution and enrichment of trace metals in marine sediments from the Eastern equatorial Atlantic, off the coast of Ghana in the Gulf of Guinea. *Mar. Pollut. Bull.*, 98: 301–307.
- Magesh, N.S., Chandrasekar, N., Krishna Kumar, S., Glory, M. (2013).** Trace element contamination in the estuarine sediments along Tuticorin coast–Gulf of Mannar, southeast coast of India. *Mar. Pollut. Bull.* 73, 355–361.
- Majori, L., Nedoclan, G., Modonutti, G.B., Daris, F., (1978).** Study of seasonal variations of some trace elements in the tissue of *Mytilus galloprovincialis* taken in the gulf of *Identification et quantification d'une matrice de métaux traces dans le milieu marin : Cas de la baie d'Annaba*

- trieste." *Revue. Int. Oceanogr. méd.* 49 : 37-40.
- Marchand, M. & Kantin, R. (1997).** Contaminants chimiques en milieux aquatiques (Troisième partie, Présentation de quelques éléments caractéristiques). *Océanis(Paris)*.
- Marin-Gui Rao, L., Lo Ret, J., Marin, A. (2008).** Carbon and nitrogen stable isotopes and metal concentration in food webs from a mining-impacted coastal lagoon. *Sci. Total Environ*, 393: 118–130.
- Martoja, M. & Martoja, R. (1982).** La bioaccumulation des métaux, processus physiologique normal et conséquence de la pollution. *Le Courrier de CNRS*, 54 :32-37.
- Marschner, H. (1995).** Mineral nutrition of higher plants. Academic Press, Cambridge, 1-674.
- Mason, R. P., Fitzgerald, W. F., Morel, F. M. (1994).** The biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influences. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(15), 3191-3198.
- McAlister, J-J., Smith, B-J., Neto, J-B., Simpson, J-K. (2005).** Geochemical distribution and bioavailability of heavy metals and oxalate in street sediments from Rio de Janeiro, Brazil: a preliminary investigation. *Environmental Geochemistry and Health*, 27, 429-441.
- Medeiros, R.J., dos Santos, L.M.G., Freire, A.S., Santelli, R.E., Braga, A.M.C.B., Krauss, T.M., Jacob, S.C. (2012).** Determination of inorganic trace elements in edible marine fish from Rio de Janeiro State. Brazil. *Food Cont.* 23, 535–541.
- Melwani, A.R., Gregorio, D., Jin, Y., Stephenson, M., Ichikawa, G., Siegel, E., Crane, D., Lauenstein, G., Davis, J.A. (2013).** Mussel watch update: long-term trends in selected contaminants from coastal California 1977–2010. *Mar. Pollut. Bull.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.04.025>.
- METAP (1994).** -Ministère des transports, Direction des Ports Algérie- Etude de protection contre la pollution des ports et du littoral algérien. Banque européenne d'investissement, Rapport final (juin 1994), 170 p.
- Meybeck, M., Friedrich, G., Thomas, R., Chapman, D. (1996).** Rivers. Water quality assessments: a guide to the use of biota, sediments and water in environment monitoring, Chapman edition, 2 ed. E & FN Spon, London.
- Miller, G. A. D., Suzuki, N., Ciftci-Yilmaz, S. U. L. T. A. N., Mittler, R. O. N. (2010).** Reactive oxygen species homeostasis and signalling during drought and salinity stresses. *Plant, cell & environment*, 33(4), 453-467.
- Mikac, N., Branica, M., Wang, W.X., Harrison, R.M. (1996).** Organolead compounds in mussels (*Mytilus galloprovincialis*) from the Eastern Adriatic Coast. *Environ. Sci. Technol.* 30 : 499-508.
- Miquel, M. (2001).** Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Rapport Office Parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques (Dir.). Rapport Sénat N° 261 : 360.
- Morono, A., Franco, J., Miranda, M., Reyero, I., Blanco, J. (2001).** The effect of mussel size, temperature, seston volume, food quality and volume specific toxin concentration on the uptake rate of PSP toxins by mussels (*Mytilus galloprovincialis*). *Journal of*

Identification et quantification d'une matrice de métaux traces dans le milieu marin : Cas de la baie d'Annaba

Experimental Marine Biology and Ecology, 257: 117-132.

- Muniz, P., Danulat, E., Yannicelli, B., Garcia-Alonso, J., Medina, G., Bicego, M. C. (2004).** Assessment of contamination by heavy metals and petroleum hydrocarbons in sediments of Montevideo Harbour (Uruguay). *Environment International*, 29(8), 1019-1028.
- Muñoz-Olivas, R. & Cámara, C. (2001).** Speciation related to human health. *Trace element speciation for environment, food and health*, 331-353.

N

- N'guessan, Y. M. (2008).** *Dynamique des éléments traces dans les eaux de surface des bassins versants agricoles de Gascogne* (Doctoral dissertation, INPT).
- Nadem, S., El-Baghdadi M., Rais J., Barakat A. (2015).** Evaluation of heavy metal contamination of sediments of the estuary of the Bouregreg (Atlantic Coast, Morocco). *J.Mater. Environ. Sci.* 6 (11) : 3338-3345.
- Nakhlé, 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). Doctoral thesis, University of Paris 7, France . 246 p.
- Nakhlé, B. (2005).** *Modélisation numérique d'ondes de crues ou de submersion* (Doctoral dissertation, Pau).
- NAS/NRC (1989).** Recommended dietary allowances, National Academy of Science/National Research Council, Washington.
- Neff, J. M. (2002).** Bioaccumulation in Marine Organisms: Effect of contaminants from oil well produced water. Elsevier Sciences Publishers, Amsterdam.
- Nikulina, A. & Dullo, W-C. (2009).** Eutrophication and heavy metal pollution in the Flensburg Fjord: Assessment after 30 years. *Marine Pollution Bulletin*, 58, 905-915.
- Nriagu, J. O. & Pacyna, J. M. (1988).** Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *nature*, 333(6169), 134-139.
- Nizamov, M. (1976).** Hygienic evaluation of the working conditions in iron ore pelletizing factories. *Gigiena truda i professional'nye zabolevaniia*, (5), 21.

O

- Obhodas, J. & Valkovic, V. (2010).** Contamination of the coastal sea sediments by heavy metals. *Applied Radiation and Isotopes*, 68, 807-811.
- Odzac, N., Zvonaric, T., Kljakovic Gaspic, Z., Horvat, M., Baric, A. (2000).** *Identification et quantification d'une matrice de métaux traces dans le milieu marin : Cas de la baie d'Annaba*

- Biomonitoring of mercury in the Kastela Bay using transplanted mussels. *The Science of the Total Environment*, 261(2000): 61-68.
- OMS-IPCS. (1998).** Environmental Health Criteria n°200: copper, World Health Organisation, International Programme on chemical safety. <http://www.inchem.org/fullest.htm>.
- OMS. (2007).** Rapport sur la santé dans le monde. *Les risques sanitaires des adultes: les progrès marquent le pas et les disparités s'accroissent*. Mondiale de la Santé, O. (2007).
- Onivogui, G., Balde, S., Bangoura, K., Barry, M. K. (2013).** Évaluation des risques de pollution en métaux lourds (Hg, Cd, Pb, Co, Ni, Zn) des eaux et des sédiments de l'estuaire du fleuve Konkouré (Rep. de Guinée). *Afrique Science: Revue Internationale des Sciences et Technologie*, 9(3), 36-44.
- Okumus, I., & Stirling, H.P. (1998).** Seasonal variations in the meat weight, condition index and biochemical composition of mussels (*Mytilus edulis* L.) in suspended culture in two Scottish area lochs. *Aquaculture*, 159(3-4): 249-261.
- Orban, E., Di Lena, G., Nevigato, T., Casini, I., Marzetti, A., Caproni, R. (2002).** Seasonal changes in meat content, condition index and chemical composition of mussels (*Mytilus galloprovincialis*) cultured in two different Italian sites. *Food Chemistry*, 77: 57-65.
- Ouali, N. (2006).** Evaluation des pollutions industrielle et urbaine dans la région d'Annaba : impact sur l'écosystème marin côtier. Thèse de magistère, Université d'Annaba, Algérie, 142 p.
- Ouali, N., Derradji, F., Bouhedja, Y., Kasdarli, C. (2008).** Pollution of the superficial sediment by nine heavy metals: Case of Annaba Bay (Algeria-South-Western Mediterranean). *Physical & chemical news*. 4: 139-143.
- Ouali, N., Bouhedja, Y., Derradji, F. Bendjefal, H. (2009).** Evaluation of metallic contamination in the Annaba gulf (Algerian Northeast). *Physical & chemical news*, (48), 130-135.
- Ould Mohamed Vall, M. (2004).** Etude de la dynamique des systèmes d'exploitations et de l'éco biologie de la reproduction, de trois mugilidés : mugil cephalus (linnaeus, 1758), liza aurata (perugia, 1892) et mugil capurrii (risso, 1810), analyse de leurs stratégies d'occupations des secteurs littoraux mauritaniens et de leurs possibilités d'aménagement. Thèse de Doctorat en Sciences, Université de Nice (France).
- Ounissi, M. & Frehi, H. (1999).** Variabilité du microphytoplancton et des *Tintinidea* (*Protozoaires ciliés*) d'un secteur eutrophe du golf d'Annaba (Méditerranée Sud-occidentale). *Cah. Biol. Mar.* 40: 141-153.
- Ounissi, M. (2007).** Devenir et incidences des flux de matières continentales enrichissantes et polluantes dans le littoral d'Annaba. Bilan final du projet de recherche ONEDD. MATE/05/04 : 11 p.

P

- Padmini, E., Rani, M.U., Geetha, B.V. (2009).** Studies on antioxidant status in *Mugil cephalus* in response to heavy metal pollution at Ennore estuary. *Environ. Monit. Assess.* 155, 215–225.
- Paez-Osuna, F., Frias-Espericueta, M.G., Osuna-Lopez, J.I. (1995).** Trace metal concentrations in relation to season and gonadal maturation in the oyster *Crassostrea iridescens*. *Mar. Environ. Res.* 40: 19-31.
- Paladino, O., Moranda, A., Seyedsalehi, M. (2017).** A Method for Identifying Pollution Sources of Heavy Metals and PAH for a Risk-Based Management of a Mediterranean Harbour. *Scientifica*, 2017.
- Pasquaud, S. (2006).** Les relations trophiques : éléments de structuration des peuplements ichtyologiques en milieu estuarien-Application à l'estuaire de la Gironde. *thèse de doctorat, CEMAGREF. Université de Bordeaux I, Bordeaux*, 361 p.
- Pagenkopf, G. K. (1983).** Gill surface interaction model of trace-metal toxicity to fishes: Role of complexation, pH and water hardness. *Environ Sci Technol*, 17: 342-347.
- Pekey, H. (2006).** The distribution and sources of heavy metals in Izmit Bay surface sediments affected by a polluted stream. *Mar. Pollut. Bull.* 52, 1197– 1208.
- Pempkowiak, J., Sikora, A., Biernacka, E. (1999).** Speciation of heavy metals in marine sediment vs their bioaccumulation by mussels. *Chemosphere.* 32(2) : 313-321.
- Pérès, J. M. (1961).** *Océanographie biologique et biologie marine* (Vol. 1). Presses universitaires de France.
- Pérès, J. M. & Picard, J. (1964).** *Nouveau manuel de bionomie benthique de la Mer Méditerranée*, 1-137 p.
- Pérès, J. M. (1978).** Vulnérabilité des Ecosystèmes méditerranéens à la pollution. *Ocean Management*, 3(3-4), 205-217.
- Phillips, D. J. H. (1976).** The Common mussel *Mytilus edulis* as an indicator of pollution by zinc, cadmium, lead and copper I. Effects of environmental variables on uptake of metal. *Mar. Biol.* 38: 59-69.
- Phillips, D. J. H. (1977).** The use of biological indicator organisms to monitor trace metal pollution in marine and estuarine environments - a review. *Environ. Pollut*, 13: 281-317.
- Phillips, D. J. H. (1980).** Quantitative aquatic biological indicators Applied Science Publishers. *London Google Scholar*.
- Phillips, D. J. H. & Segar, D.A. (1986).** Use of indicators in monitoring conservative contaminants. *Mar. Pollut. Bull.* 17: 10-17.
- Phillips, D. J. H. & Rainbow, P.S. (1994).** Biomonitoring of trace aquatic contaminants. Environmental management series. Aldenn Press Ltd, Oxford: 371 p.
- PNAE-DD. (2002).** Plan National d'Actions pour l'Environnement et le Développement Durable. République Algérienne Démocratique et Populaire. Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement. 148 p.
- PNUE/FAO/IAEA, (1994).** - Programmes de surveillance continue des contaminants utilisant des organismes marins : assurance de la qualité et bonnes pratiques de laboratoire. Méthodes de référence pour les études de la pollution marine, N° 57, 25 p.

- Power, E. A. & Chapman, P. M. (1992).** Assessing sediment quality, in G. A. Burton, Jr. (ed.), *Sediment Toxicity Assessment*, Lewis Publishers, Ann Arbor, Michigan, USA, 1–18 p.
- Price, N. M. & Morel, F. M. M. (1990).** Cadmium and cobalt substitution for zinc in a marine diatom. *Nature*, 344(6267), 658.

R

- Rais, M. (1999).** Géochimie des métaux lourds (Fe, Mn, Pb, Zn, Cu, Ni et Cd) dans les eaux et les sédiments du littoral du golfe de Tunis. Mobilité et impact des activités anthropiques. Thèse de Doctorat en Géol. Faculté des Sciences de Tunis, 190 p.
- Rainbow, P. S. (1990).** Heavy metal levels in marine environment. *Heavy metals in the marine environments*. 67-79.
- Rainbow, P. S. & Phillips, D. J. (1993).** Cosmopolitan biomonitors of trace metals. *Marine Pollution Bulletin*, 26(11), 593-601.
- Rainbow, P.S. (1995).** Biomonitoring of heavy metal availability in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* 31, 183–192.
- Rainbow, P. S., Fialkowski, W. A., Sokolowski, B. D., Smith, M., Wolowicz, M. (2004).** Geographical and seasonal variation of trace metal bioavailabilities in the Gulf of Gdansk, Baltic Sea using mussels (*Mytilus trossulus*) and barnacles (*Balanus improvisus*) as biomonitors. *Mar. Biol.*, 144: 271-286.
- Ramade, F. (1992).** Précis d'écotoxicologie. Masson : Paris ; 492 p.
- Ramade, F. (1998).** Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'eau – Biochimie et écologie des eaux continentales et littorales. Paris: Ediscience international, 800 p.
- Ramousse, R., Berre, M. L., Guelte, L. L. (1996).** Introduction aux statistiques. *Consulté sur le lien <http://www.cons-dev.org/elearning/stat>*.
- Ravichandran, R. & Manickam, S. (2012).** Heavy metal distribution in the coastal sediment of Chennai coast, (India). 3 (2), 12–18.
- Riede, K., (2004).** Global register of migratory species - from global to regional scales. Final Report of the R&D-Projekt 808 05 081. Federal Agency for Nature Conservation, Bonn, Germany. 329 p.
- Reggam, A., Bouchelaghem, E. H., Hanane, S., Houhamdi, M. (2017).** Effects of anthropogenic activities on the quality of surface water of Seybouse River (northeast of the Algeria). *Arabian Journal of Geosciences*, 10 (10), 219.
- Regoli, F. & Orlando, E. (1993).** *Mytilus galloprovincialis* as a bioindicator of lead pollution: biological variables and cellular responses. *The Science of the Total Environment Supplement*: 1283-1292.
- Remili, S. & Kerfouf, A. (2013).** Évaluation de la qualité physico-chimique et du niveau de contamination métallique (Cd, Pb, Zn) des rejets d'eaux usées d'Oran et de Mostaganem (littoral Ouest algérien). *Physio-Géo. Géographie physique et environnement*, (Volume 7), 165-182.

- Ribeyre, F. & Boudou, A. (1989).** Trophic chains and experimental ecosystems: study of bioaccumulation and transfer processes. *Aquatic Ecotoxicology Fundamental Concepts and Methodologies*. CRC Press, Boca Raton, FL. 1: 3-46.
- Riisgard, H. U., Kittner, H.U., Seerup, D.F. (2003).** Regulation of opening state and filtration rate in filter-feeding bivalves (*Cardium edule*, *Mytilus edulis*, *Mya arenaria*) in response to low algal concentration. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 284(1-2): 105-127.
- Robins, C.R. & Ray, G.C. (1986).** A field guide to Atlantic coast fishes of North America. Houghton Mifflin Company, Boston, U.S.A. 354 p.
- Roesijadi, G. & Robinson, W.E. (1994).** Metal regulation in aquatic animals: mechanism of uptake, accumulation and release. In: Malins, D.C., Ostrander, G.K. (Eds.), *Aquatic Toxicology (Molecular, Biochemical and Cellular Perspectives)*. Lewis Publishers, London.
- Robbe, D., 1984.** Interprétation des teneurs en éléments métalliques associés aux sédiments. Rapport des laboratoires, série Environnements et Génie urbain. EG-1, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 149 p.
- Rocher, V. (2003).** *Introduction et stockage des hydrocarbures et des éléments métalliques au sein du réseau d'assainissement unitaire parisien* (Doctoral dissertation, Ecole des Ponts ParisTech).
- Rodier, J. (1984).** L'analyse de l'eau : eaux naturels, eaux résiduaires et Eaux de mer. 7ème édition. Paris. 1365 p.
- Roméo, M., Hoarau, P., Garello, G., Gnassia-Barelli, M., Girard, J. P. (2003).** Mussel transplantation and biomarkers as useful tools for assessing water quality in the NW Mediterranean. *Environmental Pollution*, 122(3), 369-378.
- Rouane-Hacène, O. (2013).** Biosurveillance de la qualité des eaux côtières du littoral occidental algérien, par le suivi des indices biologiques, de la biodisponibilité et la bioaccumulation des métaux lourds (Zn, Cu, Pb et Cd) chez la moule *Mytilus galloprovincialis* et l'oursin *Paracentrotus lividus*. *Thèse de Doctorat, Université d'Oran*. 249 p.
- Roussiez, V., Ludwig, W., Monaco, A., Probst, J-L., Bouloubassi, I., Buscail, R. (2006).** Sources and sinks of sediment-bound contaminants in the Gulf of Lions (NW Mediterranean Sea): A multi-tracer approach. *Continental Shelf Research*, 26, 1843-1857.
- Ruelas-Inzunza, J., Páez-Osuna, F., García-Flores, D. (2010).** Essential (Cu) and nonessential (Cd and Pb) metals in ichthyofauna from the coasts of Sinaloa state (SE Gulf of California). *Environmental monitoring and assessment*, 162(1), 251-263.

S

- Saad, M.A.H. & Fahmy, M.A. (1985).** Occurrence of some heavy metals in surficial sediments of the Nile delta lakes, Egypt. *Journal of Water, Air, and Soil Pollution*, 24, 27-33.
- Saad, M.A.H., Mc Comas, S.R., Eisenreich, S.J. (1985a).** Metals and chlorinated

- hydrocarbons in surficial sediments of three Nile delta lakes, Egypt. *Water Air and Soil Pollution*, 24, 27–39.
- Sacan, T.M. & Altun, O. (2011).** Heavy metal levels of five fish species inhabiting brackish water, the Kucukcekmece Lagoon, Istanbul (Turkey). *Fresen. Environ. Bull.* 20, 511–520.
- Saenz, L.A., Seibert, E.L., Zanette, J., Fiedler, H.D., Curtius, A.J., Ferreira, J.F., De Almeida, E.A., Marques, M.R.F., Bairy, A.C.D. (2010).** Biochemical biomarkers and metals in *Perna perna* mussels from mariculture zones of Santa Catarina, Brazil. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 73, 796–804.
- Saher, N.U. & Siddiqui, A.S. (2016).** Comparison of heavy metal contamination during the last decade along the coastal sediment of Pakistan: multiple pollution indices approach. *Mar. Pollut. Bull.* 105 (1), 403–410.
- Saker, H. (2007).** Analyse et dosage des hydrocarbures présents dans les eaux de mer du littoral de Skikda.
- Saleshrani, K. & Prabhakar, C. (2013).** Bioaccumulation of heavy metals in the selected tissues of grey mullet, (*Mugil cephalus*) in the Kaduvai estuary, Nagapattinam coast area, Tamilnadu, India. *International Journal of Recent Scientific Research*, 4: 23–27.
- Salvarredy-Aranguren, M. M., Probst, A., Roulet, M., Isaure, M. P. (2008).** Contamination of surface waters by mining wastes in the Milluni Valley (Cordillera Real, Bolivia): Mineralogical and hydrological influences. *Applied Geochemistry*, 23(5), 1299–1324.
- Sánchez, P. R. (2002).** Stomach content analysis of *Mugil cephalus* and *Mugil curema* (Mugiliformes: Mugilidae) with emphasis on diatoms in the Tamiahua lagoon, México. *Revista de biología tropical*, 50(1), 245–252.
- Sarr, S. M., Kabre, T. J. A., Cecchi, P. (2013).** Recruitment, mortality and exploitation rates estimate and stock assessment of *Mugil cephalus* (Linnaeus, 1758 Mugilidae) in the estuary of the Senegal River. *International Journal of Agricultural Policy and Research*, 1(1), 1–10.
- Schroeder, W. H., Munthe, J., Lindqvist, O. (1989).** Cycling of mercury between water, air, and soil compartments of the environment. *Water, Air, and Soil Pollution*, 48(3–4), 337–347.
- Siddique, A., Mumtaz, M., Zaigham, N., Mallick, K-A., Saied, S., Zahir, E., Khwaja, HA. (2009).** Heavy metal toxicity levels in the coastal sediments of the Arabian sea along the urban Karachi (Pakistan) region. *Marine Pollution Bulletin*, 58, 1406–1419.
- Sidoumou, Z., Gnassia-Barelli, M., Siau, Y., Moroton, V., Romeo, M. (2006).** Heavy metal concentrations in molluscs from the Senegal coast. *Environment International*, 32: 384–387.
- Simkiss, K. & Taylor, M.G. (1995).** Transport of Metals across Membranes. In "Metal speciation and bioavailability in aquatic systems". A. Tessier et D. R. Turner, Wiley. 3: 2–39.
- Sin, S. N., Chua, H., Lo, W., Ng, L. M. (2001).** Assessments of heavy metal cations in sediments of Shing Mun River, Hong Kong. *Environ. Int.*, 26: 297–301.

- Sittig, M. (1976).** Toxic metals: pollution control and worker protection »Noyes Data corporation, 350 p.
- Shepard, B.K. (1998).** Quantification of ecological risk to aquatic biota from bioaccumulated chemicals, EPA823-R-98002, Bethesda, MD, 394 p.
- Soule, D. F. (1988).** Marine organisms as indicators: reality or wishful thinking? In *Marine organisms as indicators*, 1-11 p. Springer, New York, NY.
- Smaal, A. C., Vonck, A. P. M. A., Bakker, M. (1997).** Seasonal variation in physiological energetics of *Mytilus edulis* and *Cerastoderma edule* of different size classes. *Journal of the marine biological association of the United Kingdom*, 77(3): 817-838.
- Smith, M. M. & Smith, J. L. B. (1986).** Mugilidae. *Smith's Sea fishes. Berlin, Germany, Springer-Verlag*, 714-720.
- Solomons, W., & Förstner, U. (1984).** Metals in the hydrolocycle.
- Stancheva, M., Makedonski, L., Petrova, E. (2013).** Determination of heavy metals (Pb, Cd, As and Hg) in black sea grey mullet (*Mugil cephalus*). *Bulg J Agric Sci*, 19(1), 30-34.
- Stauber, J. L. & Florence, T. M. (1989).** The effect of culture medium on metal toxicity to the marine diatom *Nitzschia closterium* and the freshwater green alga *Chlorella pyrenoidosa*. *Water Research*, 23(7), 907-911.
- Stumm, W. & Morgan, J. J. (1996).** *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters {Environmental Science and Technology}*. Wiley.
- Suresh, G., Ramasamy, V., Sundarrajan, M., Paramasivam, K. (2015).** Spatial and vertical distributions of heavy metals and their potential toxicity levels in various beach sediments from high-background-radiation area, Kerala, India. *Mar. Pollut. Bull.* 91, 389–400.

T

- Teske, P. R. & Wooldridge, T. H. (2003).** What limits the distribution of subtidal macrobenthos in permanently open and temporarily open/closed South African estuaries? Salinity vs. sediment particle size. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 57(1), 225-238.
- Tessier, E. (2012).** Diagnosis of sediment contamination by Metals in the Toulon harbour and Mechanisms controlling their mobility. *Doctoral thesis; University of Sud Toulon Var P: 1-272.*
- Thibaud, Y. & Boutier, B. (1988).** Surveillance du mercure et du cadmium dans les huîtres et les moules du littoral français (1979-1985). Rapport Synthèse RNO, Vol IV: 55-100.
- Thomson, R. M. (1951).** Studies on salt-water and fresh-water *Anopheles gambiae* on the East African coast. *Bulletin of entomological research*, 41(3), 487-502.
- Thomson J.M. (1997).** The Mugilidae of the world. *Memoire Queensland Museum* 41 (3): 457- 562.
- Tomlinson, D.C., Wilson, J.G., Harris, C.R. Jeffrey, D.W. (1980).** Problems in the assessment of heavy metals in estuaries and the formation pollution index. *Helgol. Mar. Res.* 33: 566–575.

- Tran, D., Boudou, A., Massabuau, J.C. (2002).** Relationship between feeding-induced ventilatory activity and bioaccumulation of dissolved and algal-bound cadmium in the asiatic clam *Corbicula fluminea*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 21: 327-333.
- Türkmen, A., Türkmen, 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(1), 167-172.
- Turkmen, A., Turkmen, M., Tepe, Y., Mazlum, Y., Oymael, S. (2006).** Metal concentrations in blue crab (*Callinectes sapidus*) and mullet (*Mugil cephalus*) in Iskenderun Bay, Northern East Mediterranean. Turkey. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 77, 186–193.
- Tuzen, M. (2009).** Toxic and essential trace elemental contents in fish species from the Black Sea, Turkey. *Food and Chemical Toxicology*, 47(8), 1785–1790.

U

- Uluturhan, E., Kucuksezgin, F. (2007).** Heavy metal contaminants in Red Pandora (*Pagellus erythrinus*) tissues from the Eastern Aegean Sea, Turkey. *Water research*. 41: 1185 –1192.
- Uluözlü, O.D., Tuzen, M., Mendil, D., Soylak, M. (2007).** Trace metal content in nine species of fish from the Black and Aegean Seas, Turkey. *Food Chem*, 104:835–840.
- UNEP. (1982).** Determination of total Cd, Zn, Pb and Cu in Selected marine organism by atomic absorption Spectrophotometry. *Reference Methods for Marine Pollution Studies 14*.
- UNEP. (1984).** UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. Determination of total cadmium, zinc, lead and copper in selected marine organisms by flameless atomic absorption spectrophotometry reference methods for marine pollution studies. 11: 1.
- UNEP/FAO/IAEA/IOC. (1984).** Determination of Total Mercury in Selected Marine organisms by Cold Vapour Atomic Absorption Spectrophotometry. Ref. Meth. Mar. Poll. Stud. No. 8 Rev. 1: 17.

V

- Vaissiere, R. & Fredj, G. (1963).** Contribution à l'étude de la faune benthique du plateau continental de l'Algerie. *Bull.Inst. Océanogr. Monaco.*, 60 (1272): 83 p.
- Vahter, M., Åkesson, A., Lidén, C., Ceccatelli, S., Berglund, M. (2007).** Gender differences in the disposition and toxicity of metals. *Environmental Research* 104, 85- 95.

- Veith, G. D., Defoe, D.L., Bergstedt, B.J. (1979).** Measuring and estimating the bioconcentration factor of chemicals in fish. *J. Fish. Res. Bd. Can*, 36: 1040-1048.
- Verschuren, D., Laird, K. R., Cumming, B. F. (2000).** Rainfall and drought in equatorial east Africa during the past 1,100 years. *Nature*, 403(6768), 410-414.
- Vila, J. M. (1980).** La chaîne alpine d'Algérie orientale et des confins algéro-tunisiens, *Thèse. Doctorat. Es-sciences. Naturelles. Université. Pierre et Marie - Paris VI*, 282-296.

W

- Waltham, N.J., Teasdale, P.R., Connolly, R.M. (2011).** Contaminants in water, sediment and fish biomonitor species from natural and artificial estuarine habitats along the urbanized Gold Coast. Queensland. *J. Environ. Monit.* 13, 3409–3419.
- Waltham, N. J., Teasdale, P. R., Connolly, R. M. (2013).** Use of flathead mullet (*Mugil cephalus*) in coastal biomonitor studies: Review and recommendations for future studies. *Marine pollution bulletin*, 69(1), 195-205.
- Wang, W. X. & Fisher, N.S. (1997a).** Modeling metal bioavailability for marine mussels. *Rev. Environ. Contam. Toxicol*, 151: 39-65.
- Wang, W.X. & Fisher, N.S. (1997b).** Modeling the influence of body size on trace element accumulation in the mussel *Mytilus edulis*. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 161: 103-115.
- Wang, W. X. (2002).** Interactions of trace metals and different marine food chains. *Marine Ecology Progress Series*, 243, 295-309.
- Wang, W.X. & Wong, R.C.K. (2003).** Combined effects of food quantity and quality on Cd, Cr and Zn assimilation to the green mussel *Perna viridis*. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol* (1): 49-69.
- Windom, H., Stickney, R., Smith, R., White, D., Taylor, F. (1973).** Arsenic, cadmium, copper, mercury, and zinc in some species of North Atlantic finfish. *J. Fish. Res. Board Can.* 30: 275–279.
- Wolfe, D. A. (1991).** Selection of bioindicators of pollution for marine monitoring programmes. Rockville, MD 20852 USA: 149-167.
- Wolff, E. W. & Peel, D. A. (1994).** Assessing global and local pollution for heavy metals in Antarctica. *Analisis*, 22(7), M41-M43.
- Wong, W.H. & Cheung, S.G. (2001).** Feeding rates and scope for growth of green mussels, *Perna viridis* (L.) and their relationship with food availability in Kat O, Hong Kong. *Aquaculture*, 193 (1-2): 123-137.
- Wright, P. & Mason, C.F. (1999).** Spatial and seasonal variation in heavy metals in the sediments and biota of two adjacent estuaries, the Orwell and the Stour, in eastern England. *The Science of the Total Environment*, 226(2-3): 139-156.

Y

- Yi, Y., Wang, Z., Zhang, K., Yu, G., Duan, X. (2008).** Sediment pollution and its effect on fish through food chain in the yangtze River. *International Journal of Sediment Reaserch*, 23, 338-347.
- Yilmaz, A. B. (2003).** Levels of heavy metals (Fe, Cu, Ni, Cr, Pb and Zn) in tissue of Mugil cephalus and Trachurus mediterraneus from Iskenderun bay, Turkey. *Environ. Res.* 92: 277-281.
- Yilmaz, A.B. (2005).** Comparison of Heavy Metal Levels of Grey Mullet (*Mugil cephalus* L.) and Sea Bream (*Sparus aurata* L.) Caught in Iskenderun Bay (Turkey). *Turk J Vet Anim Sci*, 29: 257-262.
- Yilmaz, F. (2009).** The Comparison of Heavy Metal Concentrations (Cd, Cu, Mn, Pb, and Zn) in Tissues of Three Economically Important Fish (*Anguilla anguilla*, *Mugil cephalus* and *Oreochromis ni loticus*) Inhabiting Köycegiz Lake-Mugla (Turkey). *Turkish Journal of Science Technology*, 4:7–15.
- Yipel, M. & Yarsan, E. (2014).** A risk assessment of heavy metal concentrations in fish and an invertebrate from the Gulf of Antalya. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 93(5), 542-548.

Z

- Zhang, J., Gao, X. (2015).** Heavy metals in surface sediments of the intertidal Laizhou Bay, Bohai Sea, China: distributions, sources and contamination assessment. *Mar. Pollut. Bull.* 98, 320–327.
- Zonta, R., Botter, M., Cassin, D., Pini, R., Scattolin, M., Zaggia, L. (2007).** Sediment chemical contamination of a shallow water area close to the industrial zone of Porto Marghera (Venice Lagoon, Italy). *Mar. Pollut. Bull.* 55(10), 529-542.
- Zhou, R., Qin, X., Peng, S., Deng, S. (2014).** Total petroleum hydrocarbons and heavy metals in the surface sediments of Bohai Bay, China: long-term variations in pollution status and adverse biological risk. *Mar. Pollut. Bull.* 83, 290–297.

Annexe. 1 : Variation mensuelle de la température (°C) de l'eau de mer au niveau des stations de prélèvement (2016).

		Jan	Fév	Mar	Avr	Mai	Jui	Juil	Aou	Sep	Oct	Nov	Déc	Moyenne N=12 Ecart type
T °C	Sidi Salem	12.5	14.75	16.6	21.8	22.25	23.85	26.55	27	25	17.9	16	11.95	19.67±5.388
	Joinville	12.5	15	16.85	21	21.85	24.06	27.15	28.75	25.35	18.25	16	12.05	19.90±5.645
	Port	12.35	15	16.36	20.45	20.55	22.3	26.8	27.3	24.42	18.2	16.3	12	19.33±5.198
	Chapuis	12.33	14.8	16.5	20.65	21.4	23.51	26.2	27.15	25.1	18.1	15.65	11.68	19.42±5.361
	Cap Rosa	12	14.35	16.1	20	21.8	22.33	25.05	26.99	24.5	18.25	15.75	11	19.01±5.263
	Moyenne N=5 écart type	12.33± 0.204	14.71± 0.265	16.48± 0.278	20.78± 0.675	21.75± 0.644	23.21± 0.840	26.35± 0.805	27.43± 0.744	24.87± 0.399	18.14± 0.147	15.98± 0.253	11.73± 0.435	

Annexe. 2 : Variation mensuelle de la Salinité (‰) de l'eau de mer au niveau des stations de prélèvement (2016).

		Jan	Fév	Mar	Avr	Mai	Jui	Juil	Aou	Sep	Oct	Nov	Déc	Moyenne N=12 Ecart type
S ‰	Sidi Salem	35.12	34.5	35.36	35.5	35.7	35.8	36.15	36.6	36	35.85	35.52	35.2	35.60±0.543
	Joinville	36.05	35.85	35.4	35.9	35.5	36	36.4	37.52	38.32	36.52	36.75	36	36.35±0.844
	Port	36.2	36.4	36.4	36.8	36.5	36.5	36.65	37.9	36.01	36.2	36	36.1	36.74±0.514
	Chapuis	36.9	33.45	36.1	36.5	35.9	36	36.96	37.85	37.33	36.8	36.75	35.9	36.37±1.098
	Cap Rosa	36.2	35.9	36.5	36.8	36.8	37.12	36.99	37.69	37.99	36.25	36.97	35.8	36.75±0.668
	Moyenne N=5 écart type	36.09± 0.636	35.21± 1.214	35.95± 0.542	36.3± 0.578	36.08± 0.549	36.28± 0.534	36.63± 0.361	37.51± 0.531	37.13± 1.087	36.32± 0.357	36.39± 0.613	35.8± 0.353	

Annexe. 3 : Variation mensuelle du pH de l'eau de mer au niveau des sites de prélèvement (2016).

		Jan	Fév	Mar	Avr	Mai	Jui	Juil	Aou	Sep	Oct	Nov	Déc	Moyenne N=12 Ecart type
pH	Sidi Salem	7.23	7.45	7.57	8.11	8.45	8.26	8.2	8.56	8.64	8.2	7.37	7.4	7.95±0.513
	Joinoville	7.5	7.55	7.55	8.8	8.3	8.4	8.32	8.35	8.35	8.4	7.75	7.8	8.08±0.432
	Port	7.09	7.22	7.5	8.03	8.45	8.4	8.13	7.81	8.4	8	7.32	7.27	7.8±0.503
	Chapuis	7.25	7.3	7.4	8.37	8.21	8.43	8.2	8.25	8.3	8.34	7.44	7.26	7.89±.506
	Cap Rosa	7.01	6.96	7.05	7.5	7.05	7.01	7.01	7.08	7.06	7.55	7.05	6.93	7.10±0.20
	Moyenne N=5 écart type	7.21± 0.187	7.29± 0.227	7.41± 0.213	8.16± 0.476	8.09± 0.591	8.1± 0.612	7.97± 0.542	8.01± 0.587	8.15± 0.623	8.09± 0.342	7.38± 0.251	7.33± 0.313	
VLI	6													
VLS	9													

Annexe 4 : Variation mensuelle de l'oxygène dissous de l'eau de mer au niveau des stations de prélèvement (2016).

		Jan	Fév	Mar	Avr	Mai	Jui	Juil	Aou	Sep	Oct	Nov	Déc	Moyenne N=12 Ecart type
O ₂ %	Sidi Salem	65	67.5	57.5	26.5	27.5	29.5	30.5	35	37	57	48.2	62.3	45.29±15.81
	Joinoville	45	49	32	25	22.3	22.2	25	29	22.3	30	31	40	31.06±9.08
	Port (PD)	64	76.3	57	35.8	24.5	40	38.7	29	40	56	47.2	90	49.87±19.54
	Chapuis	72.8	74.3	51.5	39	23.5	37	39	35.5	41	43	54	88	49.88±19.13
	Cap Rosa	101	85.3	88.3	84	87.5	80.5	72	63	71	70.8	92	103.5	83.24±12.42
	Moyenne N=5 écart type	69.56± 20.33	70.48± 13.58	57.26± 20.21	42.06± 24.19	37.06± 28.26	41.9± 22.69	41.04± 18.27	38.3± 14.15	42.26± 17.73	51.36± 15.47	54.48± 22.64	76.76± 25.38	
VLI	80%													
VLS	120%													

Annexe. B (Article) : Influence des ETM des muscles sur la biométrie du poisson.

Bien que la figure IV. 37 montre que la présence de métaux lourds dans le muscle du poisson augmente avec la croissance en longueur et en poids, les GLM révèlent que des relations positives significatives ont été observées seulement entre la longueur du poisson et les ETM quantifiées dans le corps du poisson. En revanche, la croissance et l'augmentation du poids du poisson n'induisent pas l'augmentation des métaux lourds dans le muscle du poisson ($P > 0,05$), pour tous les métaux étudiés (Tab.IV.10).

La figure IV.37 montre que la présence des métaux lourds dans la chair du poisson augmente avec son poids et sa longueur. Alors que le test GLM révèle des différences significatives entre les ETM quantifiés dans le muscle et la longueur du poisson par contre aucune différence ($P \geq 0.05$) n'a été révélée pour l'ensemble des métaux par rapport au poids (Tab.IV.10 ; Fig.IV.37). Le test a permis de montrer que les ETM n'ont aucun effet sur la croissance pondérale mais la présence de ces métaux dans le muscle influe seulement sur leurs croissances linéaires. Les lignes bleues pleines représentent une régression linéaire avec un ajustement GLM (modèle linéaire généralisé) avec 95% régions de confiance en gris clair.

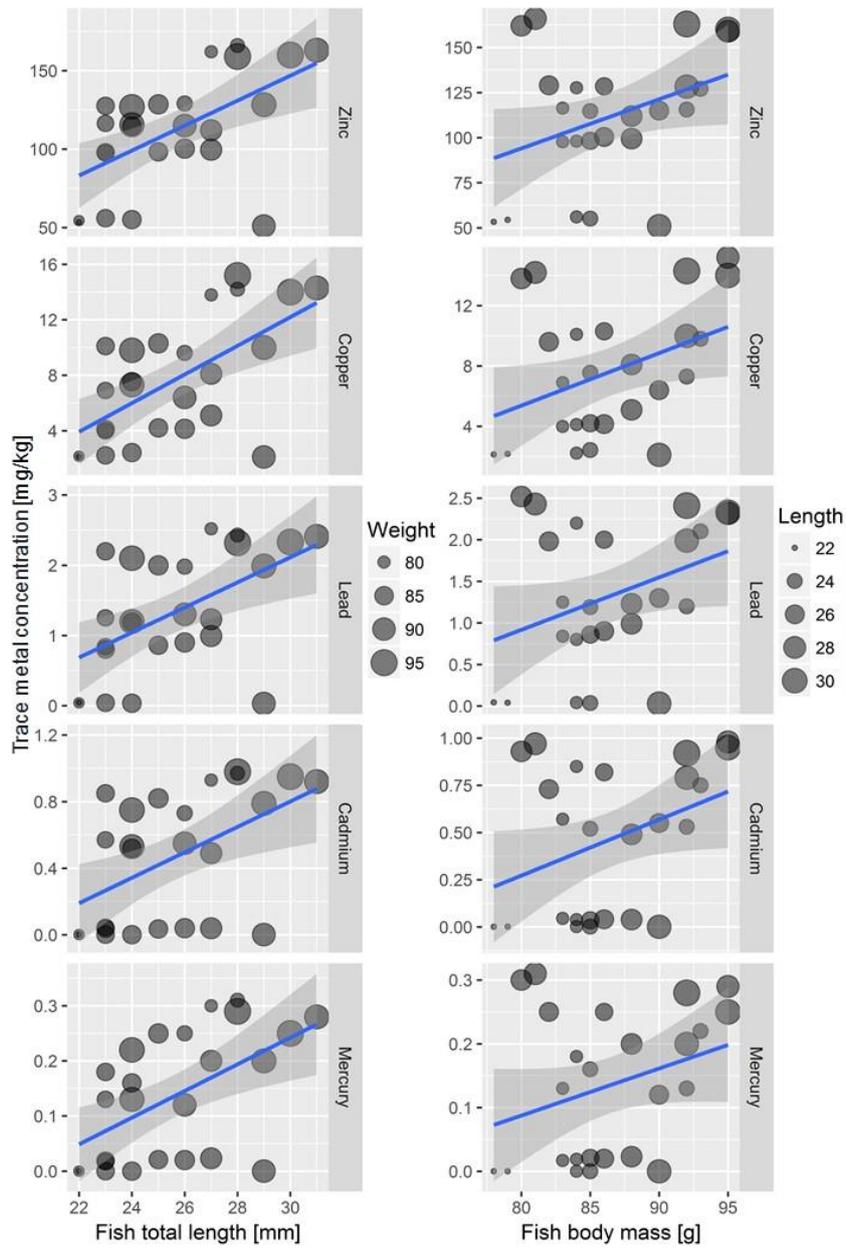


Figure IV.37. Les relations entre la longueur et le poids corporel du mulot (*Mugil cephalus*) et les concentrations de métaux traces (Zn, Cu, Pb, Cd, Hg) dans les muscles des poissons de la baie d'Annaba.

Tableau IV.10 : GLM testant la relation entre la longueur et le poids des poissons sur les concentrations des ETM dans le muscle du mullet (*Mugil cephalus*) capturé sur les côtes de la baie d'Annaba.

ETM	Variabes	Estimate	2.5% CI	97.5% CI	SE	t-value	P	Sig.
Longueur								
Zinc	Intercepter	-91.74	-213.28	29.80	62.01	-1.48	0.153	ns
	Longueur	7.95	3.22	12.68	2.41	3.29	0.003	**
Cuivre	Intercepter	-18.79	-32.80	-4.79	7.15	-2.63	0.015	*
	Longueur	1.03	0.49	1.58	0.28	3.71	0.001	**
Plomb	Intercepter	-3.24	-6.20	-0.27	1.51	-2.14	0.043	*
	Longueur	0.18	0.06	0.29	0.06	3.03	0.006	**
Cadmium	Intercepter	-1.49	-2.87	-0.11	0.71	-2.11	0.046	*
	Longueur	0.08	0.02	0.13	0.03	2.78	0.011	*
Mercure	Intercepter	-0.48	-0.88	-0.09	0.20	-2.41	0.024	*
	Longueur	0.02	0.01	0.04	0.01	3.10	0.005	**
Poids								
Zinc	Intercepter	-123.84	-366.93	119.25	124.03	-1.00	0.328	ns
	Poids	2.72	-0.09	5.53	1.43	1.90	0.070	ns
Cuivre	Intercepter	-22.46	-51.36	6.43	14.74	-1.52	0.141	ns
	Poids	0.35	0.01	0.68	0.17	2.04	0.053	ns
Plomb	Intercepter	-4.13	-9.93	1.68	2.96	-1.39	0.177	ns
	Poids	0.06	0.00	0.13	0.03	1.84	0.078	ns
Cadmium	Intercepter	-2.10	-4.74	0.53	1.34	-1.56	0.132	ns
	Poids	0.03	0.00	0.06	0.02	1.91	0.069	ns
Mercure	Intercepter	-0.50	-1.29	0.28	0.40	-1.25	0.223	ns
	Poids	0.01	0.00	0.02	0.00	1.59	0.126	ns

(2.5% CI, 97.5% CI: intervalles de confiance inférieurs et supérieurs SE: erreur standard, t: t-value, P: valeur de probabilité, Sig.: signification statistique, **: $P < 0.01$, *: $P < 0.05$, ns: $P > 0.05$)

Annexe. B (Article) : Effets des variables sur la biométrie du poisson

Selon les GLMM, aucun effet significatif n'a été révélé pour tous les paramètres physico-chimiques de l'eau sur la longueur totale et le poids corporel du poisson. Alors que les concentrations des ETM dans le muscle montrent des effets négatifs significatifs sur la variation du poids corporel, et de même pour les effets du cuivre et du cadmium sur les variations de la longueur totale (Tab. IV.11). Cela confirme les résultats des GLM du tableau IV.10, où les concentrations des ETM n'augmentent pas avec l'augmentation du poids, inversement à la croissance de la longueur totale qui augmente avec l'augmentation des ETM dans le muscle. Par contre, aucun effet significatif n'a été trouvé pour tous les métaux mesurés dans les sédiments sur la biométrie de *M. cephalus*, à l'exception du cuivre et du plomb, où des effets significatifs sur la croissance pondérale du poisson ont été observés (Tab.IV.11).

Tableau IV.11. Essai du modèle mixte linéaire généralisé (GLMM) des effets des paramètres physicochimiques de l'eau, des concentrations des ETM dans les sédiments et dans les muscles des poissons sur la biométrie du mullet (*Mugil cephalus*) pêché aux côtes de la baie d'Annaba.

Paramètres	Df	Longueur totale			Poids		
		χ^2	P	Sig.	χ^2	P	Sig.
Intercepter	1	0.24	0.622	ns	3.74	0.053	ns
Paramètres physico-chimiques de l'eau							
Température	1	0.10	0.747	ns	0.03	0.872	ns
Salinité	1	0.00	0.991	ns	0.00	0.995	ns
pH	1	0.35	0.557	ns	0.07	0.786	ns
O ₂ dissous	1	0.32	0.574	ns	0.07	0.788	ns
Concentrations des ETM dans les sédiments							
Zinc	1	1.06	0.303	ns	1.44	0.229	ns
Cuivre	1	3.64	0.056	ns	8.70	0.003	**
Plomb	1	1.57	0.210	ns	4.96	0.026	*
Cadmium	1	0.20	0.656	ns	0.14	0.706	ns
Mercure	1	0.04	0.849	ns	0.11	0.737	ns
Concentrations de TM dans les muscles des poissons							
Zinc	1	1.62	0.202	ns	8.89	0.003	**
Cuivre	1	5.21	0.022	*	57.09	0.000	***
Plomb	1	0.08	0.775	ns	11.94	0.001	***
Cadmium	1	11.03	0.001	***	26.33	0.000	***
Mercure	1	1.80	0.180	ns	91.99	0.000	***

(Df: degrés de liberté, χ^2 : Valeur du khi-carré du test du rapport de vraisemblance, P: valeur de probabilité, Sig.: signification statistique, ***: $P < 0.001$, **: $P < 0.01$, *: $P < 0.05$, ns: $P > 0.05$)

Received 23.01.2018
Reviewed 20.02.2018
Accepted 09.03.2018A – study design
B – data collection
C – statistical analysis
D – data interpretation
E – manuscript preparation
F – literature search

Assessment of metallic contamination in sediment and mullet fish (*Mugil cephalus* Linnaeus, 1758) tissues from the East Algerian coast

Naouel OUALI^{1), 2)} ABDEF, Bourhane E. BELABED¹⁾ AF,
Fadila ZEGHDOUDI²⁾ EF, Mounira RACHEDI²⁾ CDE ✉

¹⁾ Annaba University, Department of Marine Sciences, Badji Mokhtar, BP 12, Annaba, 23000, Algeria;
e-mail: sihemoualinaouel@gmail.com

²⁾ University of El-Tarf, Department of Marine Sciences, Chadli Bendjedid, BP 73, El-Tarf, 36000, Algeria;
e-mail: liliazerdoudi24@gmail.com, rachedi.mounira@yahoo.fr

For citation: Ouali N., Belabed B.E., Zeghdoudi F., Rachedi M. 2018. Assessment of metallic contamination in sediment and mullet fish (*Mugil cephalus* Linnaeus, 1758) tissues from the East Algerian coast. Journal of Water and Land Development. No. 38 p. 115–126. DOI: 10.2478/jwld-2018-0048.

Abstract

The present work was designed to assess the contamination level in the coastal of Annaba, following the spectrophotometric determination of the level of some metallic elements (Fe, Cu, Pb, Zn, Ni and Cd) in the sediments along an increasing bathymetric gradient (10 m and 20 m), as well as in the biological indicator grey mullet (*Mugil cephalus*) muscle. During the winter period (2014), 12 surface sediment samples, and a total of 24 fish were collected. Once the samples are dried, crushed and sieved, 0.5 g dry weight of each sample was added to concentrated acids. The results showed that the levels of some metals are superior to the recommended guideline values, and consequently the sediment of this bay is contaminated by iron, lead and copper. The contamination index (CI) showed a general tendency in the concentration of the studied metals as follows: Fe > Pb > Cu > Zn > Ni > Cd, since the most studied metals occurred at higher concentration in depth (20 m).

However, the average concentrations of metals in fishes were found to be as the following order: Fe > Zn > Pb > Cu > Ni > Cd. The consumption of fish from some contaminated sites can be dangerous because concentrations of lead, cadmium and zinc exceed the international standards. Moreover, the strong positive correlation observed between the metallic elements of sediments and fishes confirm that these metals resulted from the similar sources of the anthropic activities, such as domestic, port, industrial and agricultural waste discharges. This is confirmed by the determined of pollution load index (PLI) parameter. Conclusively, a regular monitoring program of heavy metal is recommended for protecting these organisms, and to reduce the environmental risks.

Key words: fish, heavy metals, sediment, toxicity, water depth

INTRODUCTION

The metallic contamination of the aquatic environment has become a world concern, due to their toxicity, bioaccumulation and the harmful effects on aquatic living organisms (fauna, flora and microorganisms), in which the metallic residues accumulate

in their soft tissues. Human are exposed to these toxic metals through consumption of contaminated water and food also can be targeted the metallic residues affect the aquatic life [YAKINOV *et al.* 2007]. The pollution by trace metals, that considered to be as the normal components of the environment at trace levels [BRYAN 1984], but they may become toxic above

a certain threshold concentration [KUCUKSEZGIN *et al.* 2006].

Heavy metals are pollutants whose harmfulness is related to their persistence and toxicity, some of them are known as essential elements (zinc, iron and copper) that play a crucial role in the biological processes, and others considered as non-essential elements (no role in the biological processes) able to induce toxic effects when their concentration exceeds certain threshold of acceptability [CHEN *et al.* 2016; LAFABRIE *et al.* 2007]. Because they neither be metabolized nor be excreted by the biological processes, and therefore they accumulate in various components of the ecosystem (water, sediment, flora, and fauna). Due to the cumulative effects of trace metallic elements in plants and trophic chain, serious environmental and even human health problems are strongly associated to metal contamination [LENOBLE *et al.* 2013]. Moreover, toxic metals cause harmful effects on physiological functions, individual growth rates, reproduction and mortality of aquatic living organisms [RUQIA *et al.* 2015; YUJUN *et al.* 2011]. The uptake of heavy metals in fish follows three possible pathways: the body surface, the gill or the digestive tract, following three exposure sources: food, water and sediment. Importantly, the sediment is a milieu in which the micropollutants may be accumulated and fixed for a long-term period, and thus their analysis is valuable tool for the determination of pollution level [BUGGY, TOBIN 2008]. Noteworthy, the coastal areas known as urbanized and industrialized areas are strongly exposed to high waste discharges of heavy metals due to anthropic activities [PEKEY 2006]. In these regards, the study was focused on the Annaba Gulf (North-East of Algeria) known as one of the principal gulfs in

Algeria. The gulf is exclusively fed from the water of Seybouse River, which is considered the vital source for the north-eastern regions of Algeria, however, it undergoes serious environmental pollution problems due to permanent urban and industrial discharges [BELABED *et al.* 2017]. The aim of our study, therefore, was to evaluate the chemical pollution level in Annaba Gulf, in order to understand its health state, and subsequent to find out the best management ways and protection of its coastal zones. Here, we carried out the estimation of the contamination by the six heavy metals, respectively, Zn, Cu, Pb, Fe, Ni and Cd in the sediments using the contamination index and the biological indicator mullet (*Mugil cephalus*), known as bio accumulative species for metals, as well as widely used species as a best indicator for metal pollution.

MATERIALS AND METHODS

DESCRIPTION OF THE STUDY ZONE

The study zone is located in the extreme East part of the Algerian coast, 600 km from Algiers and 100 km from the Tunisian border. The Annaba Gulf is a wide-mouthed bay, open to the Mediterranean Sea on the North, extending from Cap-Rose (8°1' W and 36°58' N) in the East to Cap de Garde (7°47' E and 36°58' N) in the West, with a distance of 40 km between them. The Seybouse River in the South-East, the second longest river in Algeria (with a catchment basin of about 6470 km²) located in the South-East part, and the Mafrag River in the East drain into the gulf [BELABED *et al.* 2013]. The two rivers receive agricultural water discharges from cereal farming,

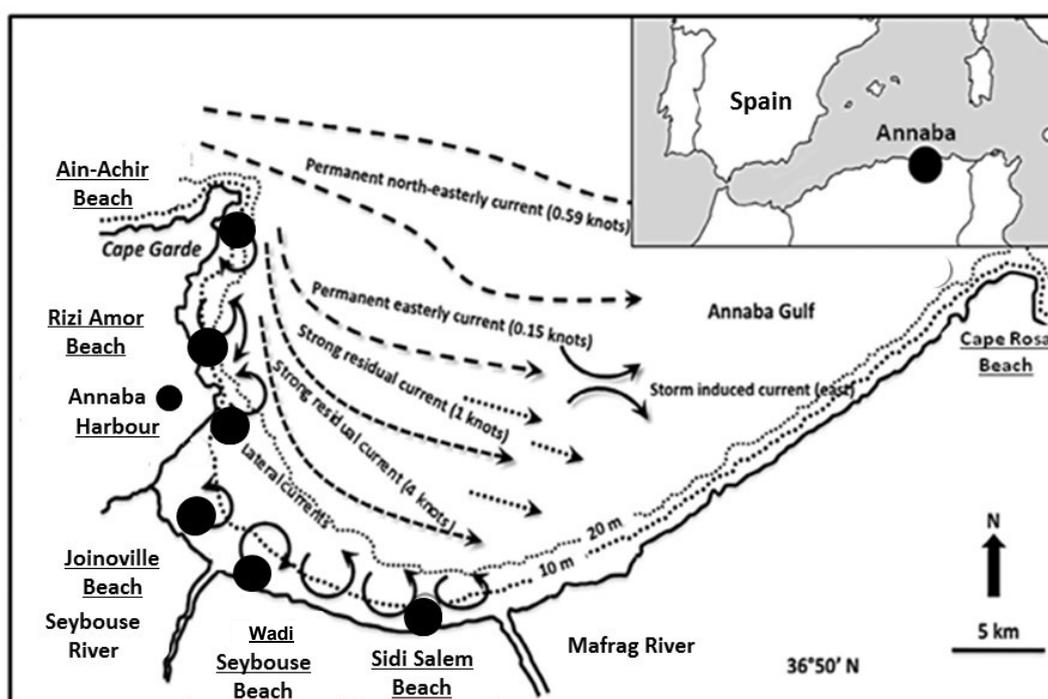


Fig. 1. Location of the sampling sites along of Annaba Gulf; source: BELABED *et al.* [2013], modified

market gardening and arboriculture, and domestic releases from important conurbations [KHELIFI-TOUHAMI *et al.* 2006] and untreated sewage [ABDENNOUR *et al.* 2000] contributing to sediment contamination by heavy metals. Moreover, discharges from industries, which settle in the lower part of the Meboudja River, the final tributary of the Seybouse River, are important source points of heavy metals measured in the Annaba Gulf superficial sediments. The gulf has a Mediterranean climate characterized by an annual mean temperature of 18°C and precipitations ranging from 650 to 1000 mm, mainly distributed in winter (60–70% of total precipitation) and, therefore, winters are cold and humid, since summers are warm and dry. Additionally, the gulf is subjected to a dominant sea-breeze with a speed reaching 6 m·s⁻¹ from the North–North-East (30%), and, to a lesser extent, from the north (13%) and the west (10%) [DEBIECHE 2002]. The maximal depth of the gulf is 65 m.

The sampling points were chosen in relation to locations of human activities that may be the source of pollution, namely the proximity of constructions, pipe spillway of wastewater, as well as the industrial zone (Fig. 1, Tab. 1).

Table 1. Main industries discharging wastes into Annaba Gulf [ABHA 1999].

Station	Coordination	Source of pollution	Type of pollution
Sidi Salem	36°51'42" N 07°46'59" E	urban wastes	domestic waste water
Wadi Seybouse	36°52'03" N 07°46'29" E	urban and industrial wastes: (ORELAI, E.N.C.C, Ferrovia, Tils-Granito)	domestic waste water waters of cooling industrial waste waters
Joinoville	36°52'14" N 07°46'10" E	urban and industrial wastes (Asmidal)	domestic waste waters industrial waste waters waters of cooling
Harbour	36°53'40" N 07°46'30" E	urban and industrial wastes: (Véadu, E.N.C.G, O.N. food of livestock n°1)	domestic waste waters industrial waste waters
Rizi Amor	36°55'39" N 07°45'16" E	urban wastes	domestic waste waters
Ain-Achir	36°57'59" N 07°47'42" E	there are no wastes	–

Source: own elaboration.

COLLECTION AND PREPARATION OF SAMPLES

The Figure 1 shows the location of six sampling stations: Sidi Salem Beach (St1) (36°51'42" N and 07°46'59" E), located in the eastern part of the study area, close to the outlet of the Mafrag River; Wadi Seybouse Beach (St2) (36°52'03" N and 07°46'29" E), known as Wadi Seybouse in referring to Seybouse River that flows into it, receives agricultural, industrial and urban waste from the west valley of the city of Annaba; Joinoville Beach (the industrial zone of Asmidal) (St3) (36°52'14" N and 07°46'10" E), located in the North-East of the city of Annaba in the municipi-

ality of El Bouni, near Annaba harbour; harbour station (St4) (36°53'40" N and 07°46'30" E), is located in the centre of the city of Annaba, ensures the transit of passengers and merchandise, it is subject to various sources of pollution; Rizi Amor Beach (St5) (36°55'39" N and 07°45'16" E), is part of the west coast of Annaba Gulf, receives also urban waste; Ain-Achir Beach (St6), is part of the extreme west of the coastal zone, this point is located between 36°57'59" N and 07°47'42" E and supposed to be exposed to no sources of pollution (Tab. 1).

The twelve (12) samples of surface sediments were collected from a river depth of 10 m and 20 m, within winter period (25.12.2014). Samples of 250 g of surface sediments were scraped from a polyethylene shovel. The samples were taken in polyethylene containers, transported in icebox to laboratory, and afterwards they were stored at 4°C until being analysed [PNUE 1985]. The *Mugil cephalus* fish sampling is also carried out during a winter season at the same period for the same stations situated in the west section of the Gulf. A total of 24 fishes, grouped as 4 fishes per site, along with average total length (*TL*) of 25.7 ± 2.69 cm (22.7 ≤ *TL* ≤ 31.3 cm) and average total weight (*TW*) of 87.05 ± 5.62 g (77.45 ≤ *TW* ≤ 95.55 g) were studied.

ANALYTICAL PROCEDURE AND ANALYSIS

All the laboratory plastics and glassware were cleaned by soaking overnight in nitric acid solution of 10%, followed by rinsing with bidistilled water. The dried sediments placed in stove at 80°C during 48 hours were crushed in agate mortar, then sieved into fine powder, and only the particles smaller than 65 µm in diameter were collected for later use. Indeed, the fine particles are generally rich in pollutants, and contain a large part of clay levels. A quantity of 0.5 g of dry weight sediments was mixed with 0.01 dm³ of HNO₃ (ultra-pure) and 0.05 dm³ of HClO₄ (ultra-pure) at a temperature of 150°C during 16 hours, in order to obtain a good digestion. The mineralized residues were subjected to a consecutive rinsing in bidistilled water, filtered with Whatman filter (0.45 mm), and afterwards the solution was completed to a final volume of 0.1 dm³ with distilled water [SALMONS, FÖRSTNER 1984].

The concentration (*C*, in mg·kg⁻¹) of metallic element in the sediment is obtained according JOANNY *et al.* [1983] as follow:

$$C = CE \cdot V/M \quad (1)$$

Where: *V* = the final volume of solution after digestion (cm³); *M* = mass of the mineralized sediment (kg); *CE* = the concentration read from the calibration curve (mg·(0.001 dm³)⁻¹).

Each sample of fish (muscle) was carefully dissected. To prevent the metal contamination, special care has been taken into account, and the tissues were dissected with special ceramic knife, scissors and

plastic clips. After that fish muscle samples from each individual were cleaned with bidistilled water, cut out into small pieces (2–3 cm) and dried overnight in oven at 65°C [UNEP 1982]. Then were pulverized and sieved through 1 mm of size mesh, the dried fish muscles were digested as described elsewhere [RAHMAN *et al.* 2012]. Approximately 0.5 g of tissues as a dried powder was added to concentrated nitric acid (0.004 dm³) and concentrated sulfuric acid (0.0025 dm³) [UNEP 1982; 1984]. Then the mixture was heated slowly during 20 min at 130°C. As a result, the mixture was filtered by Whatman filter (0.45 mm), and thereafter the solution was completed to a final volume of 0.01 dm³ with distilled water. The detection of heavy metals (Zn, Cu, Pb, Fe, Cd and Ni) in the all samples (sediments and fish) was carried out according flame atomic absorption spectrometric method as described by AMINOT and CHAUSSEPIED [1983].

All elements were afterwards expressed as mg·kg⁻¹ of dry weight. The detection limits of heavy metals in sediment and fish samples for cadmium (Cd), copper (Cu), iron (Fe), nickel (Ni), lead (Pb) and zinc (Zn) were 0.02, 0.03, 0.04, 0.06, 0.06 and 0.05 mg·kg⁻¹, respectively. The precision of the method was checked by several measurements on the standard reference materials of the International Agency for Atomic Energy (IAEA): IAEA-407 (fish tissue) and IAEA-SL-1 (riparian sediment). Recoveries were above 90% for all the heavy metals measured. Results are indicated in Table 2.

Table 2. Certified and observed values of trace metal concentrations in reference materials (biota – IAEA-407, sediment – IAEA-SL-1), in mg·kg⁻¹ dry weight ± standard deviation

Metal	Biota		Sediments	
	certified acc. to IAEA-407	observed	certified acc. to IAEA-SL-1	observed
Zn	67.1 ± 3.8	65.5 ± 0.7	223 ± 10	228.04 ± 14.08
Cu	3.28 ± 0.40	3.52 ± 0.18	30.0 ± 5.6	34.03 ± 6.39
Pb	0.12 ± 0.06	0.137 ± 0.006	37.7 ± 7.4	37.29 ± 8.95
Cd	0.189 ± 0.019	0.187 ± 0.003	0.260 ± 0.050	0.26 ± 0.06
Fe	n.r.	n.r.	6.74 ± 0.17	6.54 ± 0.27
Ni	n.r.	n.r.	44.9 ± 8.0	49.13 ± 7.47

Explanation: n.r. = non-certified values for the concentrations of some elements in IAEA-407.
Source: own elaboration.

QUALITY STANDARDS

From a regulatory viewpoint, the metallic pollution treatment in the surface sediments and the fish tissues differs from one country to another. In Table 3, we noticed the allowable limits linked to the superficial marine sediments known by the French laws [ABRMC 1991], as well as at the fish tissue levels compared to allowable maximal limits recommended by the world health organization [WHO 2004] and the Environmental Protection Agency of USA [USEPA 2002].

Table 3. International security standards of heavy metals in sediments and fish

Heavy metal	Sediments acc. to ABRMC [1991]	Fish muscles acc. to	
		WHO [2004]/USEPA [2002]	CE [2006]
mg·kg ⁻¹ dwt			
Ar	10	–	–
Cd	0.6	1	0.05
Cu	26	30	–
Cr	45	1	–
Pb	22	2	0.30
Zn	88	100	–
Fe	2000	–	–
Mn	400	1	–
Ni	45	0.5–1	–

Source: own elaboration acc. to literature.

In the case of French standards, the evaluation of the contamination index values (*CI*, or guideline) used in the present study for the surface sediments are comparable to those of the Agency of Rhone-Mediterranean and Corsica Basin [ABRMC 1991]. Interestingly, the contamination index (*CI*) represents the ratio between the reference value of given heavy metal and its level in the studied sediment.

If *CI* is inferior to 3, the sediment is considered as class 1 (normal zone), the sediment is of class 2 (polluted zone) when *CI* is between 3 and 10, since the sediment belongs to class 3 (risk zone) when *CI* is superior than 10.

The evaluation of contamination degree was also done by using the pollution load index (*PLI*). The later has been widely used to evaluate the contamination level and the pollution in the estuarine and coastal sediments.

The following equation to calculate *PLI* has been developed by TOMLINSON *et al.* [1980]:

$$PLI = (FC_1 \cdot FC_2 \cdot FC_3 \cdot \dots \cdot FC_n)^{1/n} \quad (2)$$

$$FC = C_{\text{metal}}/C_{\text{background}} \quad (3)$$

Where: *FC* = the contamination factor, *n* = the number of the analysed elements, *C_{metal}* = the concentration of element in the sediment, *C_{background}* = the geochemical background value of the element.

The mean comparisons of the spatial data of heavy metal concentrations in the superficial sediments and fish muscle were tested by ANOVA. The relation between the analysed elements (Zn, Cu, Pb, Fe, Ni and Cd) in the sediment and *M. cephalus* of Annaba Gulf was tested by using the Pearson correlation coefficient, with a significance levels: *p* ≤ 0.05, *p* ≤ 0.01 and *p* ≤ 0.001.

RESULTS AND DISCUSSION

METALLIC LEVELS IN THE SEDIMENT

The results relative to the trace element concentrations in superficial sediments of the study zone are given in Figure 2. The calculated contamination index

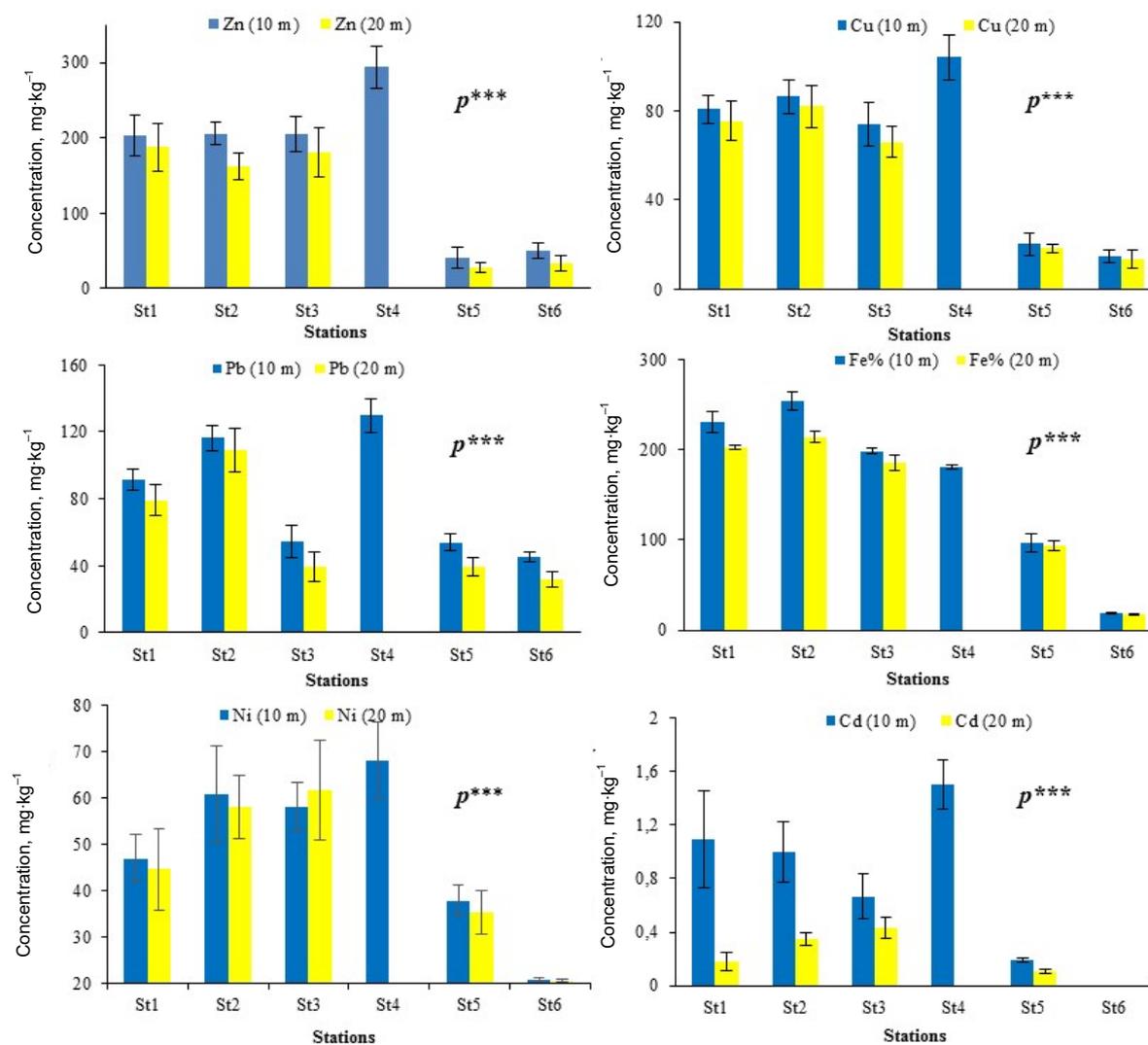


Fig. 2. Average concentrations of metals in sediments (mg·kg⁻¹ dry weight) of the six selected stations: Sidi Salem Beach (St1); Wadi Seybouse Beach (St2); Joinoville Beach (the industrial zone of Asmidal) (St3); harbour station (St4); Rizi Amor Beach (St5); Ain-Achir Beach (St6); $p \leq 0.001$; source: own study

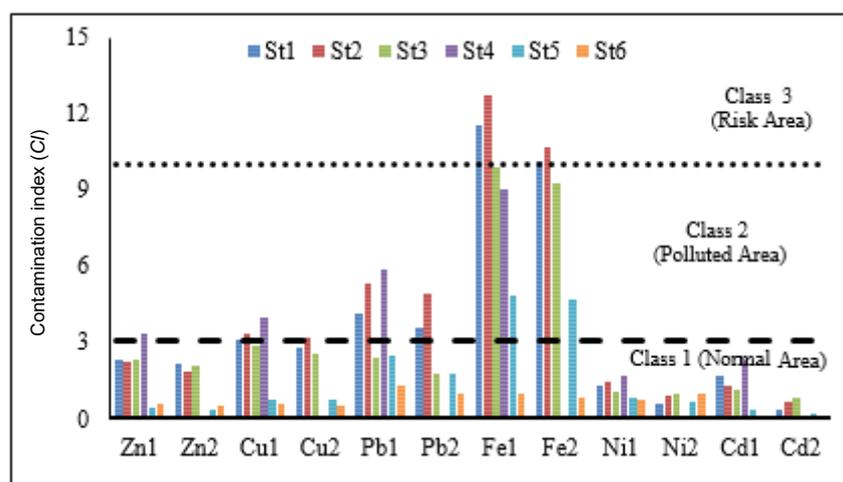


Fig. 3. Variations of the contamination index (CI) of various metals in the Annaba Gulf (1 = 10 m; 2 = 20 m); St1–St6 as in Fig. 2; own study

(*CI*) for every analysed metal in the sediments of six stations varies generally from one station to another (Fig. 3). Since the iron is an essential element that may be toxic at higher concentrations, iron is found to be an abundant element in the studied stations with mean values of $22\,680 \pm 653 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ with a *CI* of 11.34, confirming that iron is an element belongs to class 3. The sediment of station 1 ($21\,240 \pm 94.51 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), and station 3 ($20\,220 \pm 193.13 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) belongs also to this class, while the recorded values at the sites 4 with *CI* of 9.05 ($18\,100 \pm 246.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), and station 5 with *CI* of 4.66 ($9320 \pm 541.27 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) belong to class 2 [ABRMC 1991]. Hence, their levels exceed the inferior limits in the major parts of the study zone, excepting the station 6 which doesn't exhibit iron pollution. Here, a decreasing concentration gradient of iron was remarkably seen from station 2 to station 6 (Figs. 2, 3). The relative important values of copper are recorded at the three stations: station named Sidi Salem (St1), having only depth of 10 m, along with average concentration about of $81.9 \pm 8.17 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ and *CI* of 3.15, Station of Wadi Seybouse (St2) presenting an average concentration of $86.32 \pm 7.6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ and *CI* of 3.32, and the last station is located in the harbour (St4), belonging to class 2 with the following average values of $104 \pm 10.15 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ and *CI* of 4 [ABRMC 1991] (Figs. 2, 3). Furthermore, our findings showed a clear variability of lead (Pb) level from one site to another, it varies from the maximum of $129.58 \pm 9.73 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ and *CI* of 5.89 in the harbour station (St4) belonged to class 2, and the minimum of $21.53 \pm 3.08 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ and *CI* of 0.97 in Ain-Achir beach (St6). Also, we noticed that *CI* of 5.29 ($116.38 \pm 16.6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) and 4.94 ($108.68 \pm 19.58 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) recorded in station of Wadi Seybouse and the station of Sidi Salem are also part of class 2 [ABRMC 1991] (Figs. 2, 3). Regarding zinc concentration, the sediments of the whole study zone belong to class 1, excepting station 3 that belongs to class 2, and found as a non-negligible contamination site with *CI* value of 3.34 ($293.92 \pm 9.91 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). The cadmium levels show that the sediment of the west coastal of Annaba Gulf belongs to class 1 with a maximum value of *CI* about 2.5 ($1.503 \pm 0.186 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) at the harbour (St4). The relative results of nickel levels in the superficial sediments of the western region of Annaba Gulf showed variability in metal levels that do not explain metal pollution [ABRMC 1991], and hence maximum values of $67.95 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ and *CI* of 1.51 (St4) were noticed [ABRMC 1991] (Figs. 2, 3). The ANOVA test revealed a very highly significant spatial difference ($p \leq 0.001$) for all the studied metals in superficial sediments. Consequently, the quantitative distribution of the metal levels in sediments of Annaba Gulf follows this order: $\text{Fe} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cd}$.

The results of pollution load index (*PLI*) (10 m) and *PLIs* (20 m) of various elements are given in Figure 4. The range of *PLIs* results were of 0.65 to 3.22, and reaching the maximum value at the station 4 and

the minimum one at the station 6 of 10 m of depth. The *PLI* of stations 1, 2, 3 and 4 (only for a depth of 10 m) are up than 1 (Fig. 4). Thus, according to total levels of *PLIs*, the classification order of different stations in term of enrichment is as follows: St4 (Harbour) > St2 (Wadi Seybouse) > St1 (Sidi Salem) > St3 (Joinoville) > St5 (Rizi Amor) > St6 (Ain-Achir). The obtained results of ANOVA test has shown a very highly significant difference ($p \leq 0.001$) between the sampling sites. The Figure 4 shows the variation of *PLIs* at different places.

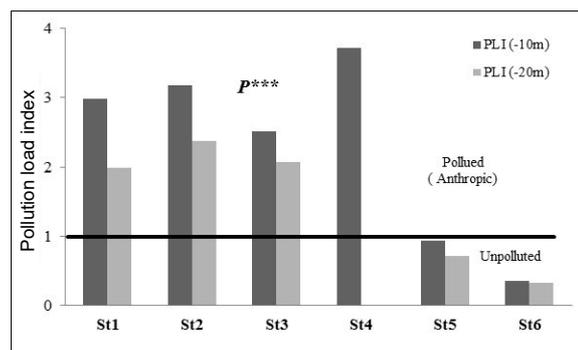


Fig. 4. Variations of the pollution load index (*PLI*) in the sediment samples collected from various stations; St1–St6 as in Fig. 2; source: own study

According to the French guidelines as well as a special view point, stations 1, 2 and in particular station 4, a showing a marked polymetallic contamination by Fe and Pb, in addition to a slight contamination by Cd, making the sediment of these three stations a polluted zone of the highest importance on the Algerian coast. This is the most urbanized part of the bay, receiving the main exits of waste waters, whether 13 sewers discharging all forms of wastes (urban, industrials and pluvial). Thus, the network between the bay and Seybouse River surrounding by an important siege of industrial activity, containing various industries, and consequently the domestic and industrial wastes are discharged in the river. Nevertheless, the generalized contamination of sediments of Annaba Gulf confirms the existence of a pollution source. Indeed, the coastal waters receive indirectly by watershed of Seybouse River, containing the industrial wastes coming from steel alloy manufacture of El Hadjar (10 km South of Annaba Gulf known as the highest industrial pole and the most diversified industry in Africa [BELABED *et al.* 2017], as well as they are directly affected by port/export of iron-ore of Annaba. Hence, the highest levels of zinc, lead and copper are noticed in the harbour, explaining the involved effect of the port activities and the large number of emissaries of the domestic waste.

This could be due to the wide use of antifouling paint in hull boat coverings [AUGIER *et al.* 1992], and to road traffic emissions containing high levels of lead (Pb), and hence the metal contamination can be whether through the direct atmospheric disposition or the indirect way following the washout of road dust

Table 4. Concentration of heavy metals in the sediment of Annaba Gulf and other coastal ecosystems in the whole world

Area	Zn	Cu	Pb	Fe	Cd	Ni	References
	mg·kg ⁻¹ dry weight			%	mg·kg ⁻¹ dry weight		
West coast of Annaba Gulf	2.72–293.92	13.22–104	21.5–108.68	2.4–226.8	0.001–1.5	0.76–67.95	present study
Average Continental Crust	52	25	14.8	–	0.1	–	WEDEPOHL 1995
Annaba Gulf (Algeria)	190.2–301.1	15.0–60.3	10.04–186.1	13.1–459.91	0.9–2.62	17.3–51.6	BELABED <i>et al.</i> 2013b
Ghazaouet Gulf (Algeria)	190.24	39.53	31.78	14.50	1.68	–	BENGUEDDA-RAHAL 2012
Gabs Gulf (Tunisia)	5.2–716.5	0.59–5.8	3.8–13.9	–	0.11–950	–	EL ZRELLI <i>et al.</i> 2015
Atlantic Coast (Morocco)	378.98	98	159.98	195.17	0.003–0.07	–	NADEM <i>et al.</i> 2015
Aghien Coast (Ivorie coast)	10.68–55.11	59.98–243	0.16–3.41	0.002–0.133	0.15	–	TRAORE 2014
Gulf of Guinea	2.6–82.2	0.2–29.3	21–22.2	–	0.1–0.4	1.4–66.75	MAHU <i>et al.</i> 2015
Jezaan Coast (Saudi Arabia)	24.74	16.39	3.86	–	0.48	14.32	GOLAM-MORTUZA <i>et al.</i> 2017
Toulon Harbour (France)	15–1880	5.8–1080	14–710	–	0.004–3.4	8–66	TESSIER 2012
San Pietro Island (Italy)	35–62	8.05–22.34	14.28–29.19	–	0.2–1.7	9–36.17	DI LEO <i>et al.</i> 2013
Andam Island	10.4–27.27	6.64–7.04	–	0.508–3.93	0.69–1.96	2.16–2.88	NOBI <i>et al.</i> 2010
South–East coast of India	39.73–72.68	1.35–15.75	11.85–23.05	1.75–4.35	0.59–6.41	39.1–59.76	BARATH <i>et al.</i> 2017
Coastal Pakistan	26.68–111.3	0.14–77.41	24.68–42.39	0.96–1.02	1.11–1.46	43.03–51.31	SAHER, SIDDIQUI 2016
Bengal Bay (Bangladesh)	–	6.1	1.42	–	0.79	7.25	KHAN <i>et al.</i> 2017
Laizhou Bay (China)	38.22–73.81	7.57–21.29	9.65–17.65	–	0.11–0.28	12.85–25.35	ZHANG, GAO 2015
Baixada Santista (Brazil)	5.81–133.64	0.70–30.73	1.29–48.19	1.53–43.79	–	0.94–19.27	KIM <i>et al.</i> 2016

Source: own elaboration.

by rainwater [CONOR 1980]. The regulatory presence of nickel and cadmium could be related to domestic waste effluents and urban sewers (fuels, batteries and other electrical apparatus, as well as the mud bottom of harbour is considered to be as a carrier substrate on which nickel can be highly absorbed [GUILLON-COTTARD 1997]. The significant concentration with metal detected at a depth of 10 m. Indeed, the collected sediments from the coastal region are very close to waste zones, exhibiting that all elements present at concentrations slightly very higher from the coast to the depth. This result is in line with those obtained by [CHRISTOPHORIDIS *et al.* 2009] in the Gulf of Thermai (Greece), and by [MC ALISTER *et al.* 2005]. These authors have found that metals entering into waters and sediments are transported and enter the geochemical cycle and are slightly retained at the coastal edges.

The pollution load index (*PLI*) of the west coastal sediments of Annaba Gulf was calculated in order to understand the changes in the contamination levels of sediments in various stations. Very low values of *PLI* (<1) do not involve appreciable anthropic effects [TOMLINSON *et al.* 1980]. Also, the calculated values of *PLI* showed that the studied sediments, excepting those of stations St5 and St6 were up than 1. This enrichment indicated that these sediments were polluted by heavy metals resulting from the common or different original source (*PLI* > 1), dumping urban and industrial waste effluents in these stations. Additionally, the selected metals in this study are considered as an original crust of stations 5 and 6, where *PLI* becomes inferior than 1 (*PLI* < 1).

The comparison of trace element levels with those reported for another coastal region in the average continental crust [WEDEPOHL 1995] are given in

Table 3. In the study zone, the average concentrations of Pb, Cd, Zn and Cu have showed higher values than those found in the average continental crust [WEDEPOHL 1995] (Tab. 4). The current values of iron are higher than those of the other coastal regions, whilst the reported levels for the Annaba Gulf [BELABED *et al.* 2013] were of the same order of magnitude than those of the present study. Moreover, the obtained results of nickel are comparable to different reports for other coastal regions, since the concentration of zinc is comparable or superior to those of other regions of Tunisia and France. In addition, the higher concentrations of Zn, Cu and Pb were found as 15–1880 mg·kg⁻¹, and 14–710 mg·kg⁻¹ respectively, in the Toulon Harbour of France [TESSIER 2012] (Tab. 4).

METALLIC LEVELS IN FISH TISSUES

Figure 5 shows a strong variability between the sampling stations, indicating that the higher levels are those of iron in all harvests, with a maximal value of 199.67 ± 17.5 mg·kg⁻¹ recorded in the harvested individuals at the station of Wadi Seybouse, and a minimal value of 95.87 ± 11.5 mg·kg⁻¹ recorded in the harvested individuals at the station of Ain-Achir. Unlike to zinc concentration in stations 5 and 6, zinc exhibits higher values than those of the recommended nutritional guidelines given by WHO/USEPA, with a maximum value of 161 ± 1.82 mg·kg⁻¹ recorded in the harvested fishes in station 4 (Fig. 5). Moreover, the results of fishes caught from the studied stations, excepting those of station 6, have shown high values of lead, exceeding the guideline values [EC 2006], and subsequent they reach the maximal value for the individual lots of station 4 (2.39 ± 0.092 mg·kg⁻¹). On the other hand, the concentration of the remaining

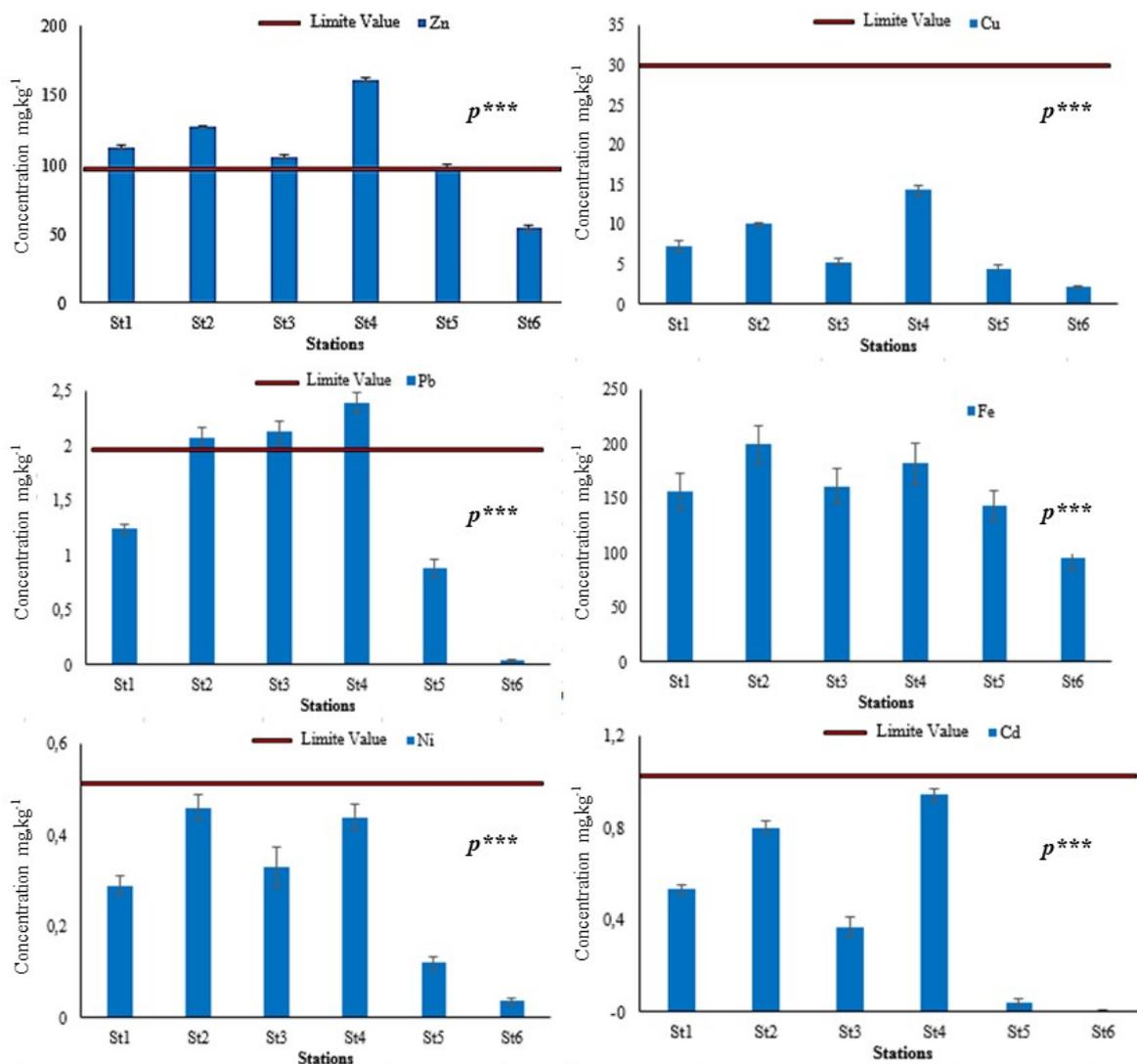


Fig. 5. Mean concentrations of metals in fish tissues ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ dry weight) of the six selected stations; $p \leq 0.001$; source: own study

metals (Cu, Ni and Cd) in fish muscles of all harvest are lower than the maximal value limits given by WHO/USEPA, and therefore the maximum values were found to be as $14.35 \pm 0.61 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $0.46 \pm 0.027 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ and $0.8 \pm 0.042 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ for copper, nickel and cadmium, respectively (Fig. 5). In contrast, the cadmium level is $0.05 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, as given by the regulations of European Community [EC 2006], and therefore the caught fishes in stations 1, 2, 3 and 4 are contaminated by metals (Tab. 3). The data analyses showed the following bioaccumulate order of heavy metals in *M. cephalus* issue: $\text{Fe} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cd}$. Similarly of the sediment, the ANOVA test revealed a very highly significant spatial difference ($p \leq 0.001$) for all the studied metals in muscle of fish.

The enrichment order of the individuals in stations for the metallic elements obeys to their concentration order in sediments. Noteworthy, the higher levels of metals were recorded in fish samples collected from the proximity of human activities, such as beaches of harbor, Sidi Salem, Joinoville, and station of Wadi Seybouse. This metal enrichment is strongly

related to the industrial wastes of steel complex conveyed by Seybouse River to Gulf, and to the road axis, as well as harbour activity leading to metal contaminations, including lead, copper, zinc, and in particular iron. The lead is used as an anti-detonator in gasoline, since the contamination by this element is related to anthropic activities [Li *et al.* 2003]. The agriculture activity could also promote the increase of copper, zinc and cadmium concentrations. As far as known, *M. cephalus* is a pelagic, omnivorous species, and narrowly related to the sediments, and also it's characterized by weak mobility and food rich by algae, polychaetes, crustaceans, gastropods and fishes [STANCHEVA *et al.* 2013]. The sediment forms a reservoir of metals and the other aquatic environmental pollutants. In relation to their mobility and food preferences [FOWLER 1986], the fishes survive close to the sea bottom, and thus reflect the concentrations of the environmental metallic elements [ENNOURI *et al.* 2013]. Importantly, the bioaccumulation is also related with feeding, swimming and the metabolic activity of the individual and species, and may depend on size,

Table 5. Comparison of metal concentrations in muscle of flathead grey mullet (*Mugil cephalus*) of coastal region of Annaba with those found in others in the world (mg·kg⁻¹ dry wt)

Area	Zn	Cu	Pb	Fe	Cd	Ni	Reference
West coast of Annaba Gulf	107.98	8.10	1.21	147.73	0.475	0.248	present study
FAO/WHO ^{a)}	100	30	2	–	2	1	1984
SEPA ^{b)}	100	20	9	–	10	0.2	2005
CE	–	–	0.30	–	0.050	–	2006
Middle East coast (Tunisia)	180	19.12	–	–	0.28	–	HAMZA-CHAFFAI <i>et al.</i> [1996]
North-East Mediterranean (Turkey)	37.39	4.41	5.32	–	0.66	–	CANLI and ATLI [2003]
Black Sea (Turkey)	86.2	2.14	0.68	–	0.35	–	YILMAZ [2009]
Lake Köyceğiz – Mugla (Turkey)	394.4	25.4	1.72	–	0.48	–	
Coast of Rio de Janeiro (Brazil)	0.02	0.005	0.0008	–	0.0001	–	MEDEIROS <i>et al.</i> [2012]
Lake Bafa; Eastern Aegean (Greece)	14.9	1.25	0.91	–	0.0235	–	AYDIN-ONEN <i>et al.</i> [2015]
Coast of Dakar (Senegal)	160	373	0.39	–	1.79	–	
Estuary of Saint Louis (Senegal)	98	180	0.08	–	2.31	–	DIOP <i>et al.</i> [2016b]

^{a)} Codex Alimentarius Commission 1984. ^{b)} SEPA China 2005.

Source: own study and own elaboration acc. to literature.

Table 6. Pearson correlation coefficient analysis of trace metals in fish and the coastal sediment of Annaba

Variables	Zn1	Zn2	Zn 3	Cu 1	Cu 2	Cu 3	Pb 1	Pb 2	Pb 3	Fe 1	Fe 2	Fe 3	Ni 1	Ni 2	Ni 3	Cd 1	Cd 2	Cd 3	
Zn1	1																		
Zn2	0.997***	1																	
Zn 3	0.899**	0.823*	1																
Cu 1	0.976***	0.983***	0.867**	1															
Cu 2	0.987***	0.984***	0.858**	0.992***	1														
Cu 3	0.888**	0.803*	0.952***	0.861**	0.889**	1													
Pb 1	0.903**	0.873**	0.946***	0.937***	0.921**	0.908**	1												
Pb 2	0.916**	0.923**	0.852**	0.974***	0.965***	0.918**	0.960***	1											
Pb 3	0.941***	0.918**	0.885**	0.889**	0.893**	0.799*	0.852***	0.768*	1										
Fe 1	0.828*	0.965***	0.759*	0.886**	0.967***	0.644	0.884***	0.943**	0.856**	1									
Fe 2	0.965***	0.974***	0.918**	0.964***	0.969***	0.851**	0.942***	0.937**	0.918**	0.999***	1								
Fe 3	0.842**	0.840**	0.888**	0.845**	0.885**	0.812*	0.918**	0.843**	0.911**	0.897**	0.898**	1							
Ni 1	0.878**	0.861**	0.944***	0.905**	0.890**	0.857**	0.986***	0.911**	0.873**	0.912**	0.950***	0.933***	1						
Ni 2	0.809*	0.825**	0.966***	0.853**	0.859**	0.888**	0.981***	0.905**	0.776*	0.940***	0.926***	0.895**	0.994***	1					
Ni 3	0.957***	0.953***	0.886**	0.957***	0.979***	0.864**	0.929***	0.921**	0.947**	0.900**	0.946***	0.946***	0.911**	0.844**	1				
Cd 1	0.941***	0.914***	0.915**	0.966***	0.948***	0.927***	0.962***	0.995**	0.817**	0.807*	0.938***	0.807*	0.920**	0.918**	0.900**	1			
Cd 2	0.963***	0.901**	0.962***	0.909**	0.922**	0.985***	0.923**	0.866**	0.992***	0.791*	0.903**	0.917**	0.895**	0.854**	0.962***	0.904**	1		
Cd 3	0.940***	0.887**	0.904**	0.950***	0.953**	0.954***	0.942***	0.961***	0.844**	0.782*	0.882**	0.867**	0.884**	0.834**	0.949***	0.958***	0.961***	1	

Explanations: 1 = 10 m of depth, 2 = 20 m of depth, 3 = in fish muscle, * = $p \leq 0.05$, ** = $p \leq 0.01$, *** = $p \leq 0.001$.

Source: own study.

feeding habits, ability of biological concentration of every species [KWOK *et al.* 2014]. This study, therefore presents new information about the distribution of metals in fishes along of Annaba Gulf.

It's interesting to compare the concentrations found in muscles of *Mugil cephalus* collected from Annaba Gulf with those obtained in other regions in the world subjected also to anthropic pressure (Tab. 5).

Among all the metal elements of the studied zone, only zinc concentrations do not conform with the dietary guidelines, and thus pose a human health risk according to FAO/WHO (Tab. 5). Regarding zinc and copper concentrations, the most studies on various regions of the world revealed consistent concentrations with dietary guidelines, reaching a high concentration of 394.4 mg·kg⁻¹ for zinc, and 180 mg·kg⁻¹ for copper [DIOP *et al.* 2016]. Overall, the mullet collected from Senegal was found to have higher muscular concentrations for copper, cadmium and zinc compared to dietary guidelines.

The Pearson correlation coefficient analysis and the significance levels of the obtained results are given in Table 6, indicating that all coefficients are strongly correlated ($p \leq 0.5$, 0.01, 0.001), and consequently these heavy metals are likely resulted from the common source: natural or anthropic. Besides, a weak correlation (0.644) was found between copper

and iron (Tab. 6). The significant positive correlation calculated using Pearson correlation coefficient test analysis confirms the existence of homogeneity between the presence of metals in sediments and fish.

CONCLUSIONS

The results showed that the sediments of Annaba Gulf contain some of the studied metals. The determination of *CI* and *PLI* revealed an important polymetallic contamination by iron, lead and copper in stations 1, 2, 3 and 4, and however, slightly important for cadmium where the most metal concentrations become slightly inferior at the depth (20 m). Additionally, the concentrations of heavy metals in muscles of mullet (*M. cephalus*) were also lower than those of the current world guidelines (WHO/USEPA, EC), except zinc, cadmium and lead concentrations in stations 1, 2, 3 and 4. On the other part, the positive correlation was observed between the metal concentrations in sediments and tissues of *M. cephalus*, indicating that these elements are released from common origin of the anthropic activity. These metallic element enrichments are somehow related to domestic and industrial wastewater inputs of the town that flow in these stations, without pretreatment process. Indeed, zinc, copper and lead are considered as metallic

elements, characterizing the urban pollution and hence the continued monitoring would be mainly carried out in the polluted zones, in particular, the port station in which important metallic waste discharges, including the studied metals were remarkably noticed. Moreover, the high levels and hazardous of zinc and lead bioaccumulations in *M. cephalus* fish of Annaba Gulf are of concerns for the authorities, due to the tendency of these metals in causing serious body diseases. A regular monitoring program for heavy metals is recommended in order to protect these compartments and to reduce the environmental risks. The most protected places are beach of Rizi Amor, and especially station of Ain-Achir. The later does not receive any waste discharges, and thereby it benefits a continuing renewal of waters following the current regimen of the bay (high currentology).

Acknowledgements

The authors warmly thank Doctor Yahiaoui Idris, for the valuable scientific and moral support throughout the present research study.

REFERENCES

- ABDENNOUR C., SMITH B.D., BOULAKOUD M.S., SAMRAOUI B., RAINBOW P.S. 2000. Trace metals in shrimps and sediments from Algerian water. *Journal of Materials and Environmental Science*. Vol. 3 p. 9–12.
- ABHA 1999. Report N° 1. L'Agence du Bassin Hydrographique d'Annaba, Le Bassin de la Seybouse pp. 35.
- ABRMC 1991. Pollution du Rhône [Pollution of the Rhône]. Synthèse des connaissances ministère de l'environnement français. Vol. 7. No. 71470 pp. 26.
- AMINOT A., CHAUSSEPIED M. 1983. Manual of chemical analyses in the marine environment. Paris. National Center for the Exploitation of the Oceans. ISBN 2-902721-10-2 pp. 396.
- AUGIER H., PARK W.K., RAMONDA G. 1992. Study of geographical and seasonal metal content variations in different parts of edible sea urchins *Paracentrotus lividus* Lamarck from three Provençal test areas. *Revue internationale d'océanographie médicale*. No. 107–108 p. 75–89.
- BARATH KUMAR S., PADHI R.K., MOHANTY A.K. SATPATHY K.K. 2017. Elemental distribution and trace metal contamination in the surface sediment of south east coast of India. *Marine Pollution Bulletin*. Vol. 114. Iss. 2 p. 1164–1170.
- BELABED B.E., AFFRAY X., DHIB A., FERTOUNA-BELAKHAL M., TURKI S., ALEYA L. 2013. Factors contributing to heavy metal accumulation in sediments and in the intertidal mussel *Perna perna* in the Gulf of Annaba (Algeria). *Marine Pollution Bulletin*. Vol. 74. Iss. 1 p. 477–489.
- BELABED B.E., MEDDOUR A.N., SAMRAOUI B. CHENCHOUNI H. 2017. Modeling seasonal and spatial contamination of surface waters and upper sediments with trace metal elements across industrialized urban areas of the Seybouse watershed in North Africa. *Environmental Monitoring and Assessment*. Vol. 189 p. 1–19.
- BENGUEDDA-RAHAL W. 2012. Contribution à l'étude de la bioaccumulation métallique dans les sédiments et différents maillons de la chaîne trophique du littoral Extrême Ouest Algérien [Contribution to the study of metallic bioaccumulation in sediments and different links in the trophic chain of the extreme west coast of Algeria]. PhD Thesis. Tlemcen. University of Tlemcen pp. 117.
- BRYAN G.W. 1984. Pollution due to heavy metals and their compounds. In: *Marine ecology*. Ed. O. Kinne. 5. Ocean management: 3. Pollution and protection of the seas, radioactive materials, heavy metals and oil p. 1289–1431.
- BUGGY C.J., TOBIN J.M. 2008. Seasonal and spatial distribution of metals in surface sediment of an urban estuary. *Environmental Pollution*. Vol. 155. Iss. 2 p. 308–319.
- CANLI M., ATLI G. 2003. The relationships between heavy metal (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) levels and the size of six Mediterranean fish species. *Environmental Pollution*. Vol. 121. Iss. 1 p. 129–136.
- CHEN H., CHEN R., TENG Y., WU J. 2016. Contamination characteristics, ecological risk and source identification of trace metals in sediments of the Lean River (China). *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Vol. 125 p. 85–92.
- CHRISTOPHORIDIS C., DEDEPSIDIS D., FYTIANOS K. 2009. Occurrence and distribution of selected heavy metals in the surface sediments of the Thermaikos Gulf, N. Greece. Assessment using pollution indicators. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 168 p. 1082–1091.
- Codex Alimentarius Commission: 2001. Lead: maximum levels. Vol. 1. Codex Stan 230.
- CONOR R. 1980. Metal contamination of food. London. Applied Science Publish. Ltd. ISBN 0853349053 pp. 235.
- DEBIECHE T.H. 2002. Evolution de la qualité des eaux (salinité, azote et métaux lourds) sous l'effet de la pollution saline, agricole et industrielle: Application à la basse plaine de la Seybouse (N.E algérien) [Evolution of water quality (salinity, nitrogen and heavy metals) under the effect of saline, agricultural and industrial pollution: Application to the low plain of Seybouse (Algerian N.E)]. PhD Thesis. Besançon. University of Franche-Comté pp. 199.
- DI LEO A., ANNICCHIARICO C., CARDELLICCHIO N., SPADA L., GIANDOMENICO S. 2013. Trace metal distributions in *Posidonia oceanica* and sediments from Taranto Gulf (Ionian Sea, Southern Italy). *Mediterranean Marine Science*. Vol. 14. Iss. 1 p. 204–213.
- DIOP M., HOWSAM M., DIOP C., GOOSSENS J.F., DIOUF A., AMARA R. 2016. Assessment of trace element contamination and bioaccumulation in algae (*Ulva lactuca*), mussels (*Perna perna*), shrimp (*Penaeus kerathurus*), and fish (*Mugil cephalus*, *Saratherondon melanotheron*) along the Senegalese coast. *Marine Pollution Bulletin*. Vol. 103. Iss. 1 p. 339–343.
- EC 2006. Commission regulation (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. OJ EU L 364.
- EL ZRELLI R., COURJAULT-RADE P., RABAOU L., CSTET S., MICHEL S., BEJAOU N. 2015. Heavy metal contamination and ecological risk assessment in the surface sediments of the coastal area surrounding the industrial complex of Gabes city, Gulf of Gabes, SE Tunisia. *Marine Pollution Bulletin*. Vol. 101. Iss. 2 p. 922–929.
- ENNOURI R., MILI S., CHOUBA L. 2013. La contamination métallique du rouget de vase (*Mullus barbatus*) et de la sardinelle (*Sardinella aurita*) du golfe de Tunis [Metallic contamination of red mullet (*Mullus barbatus*) and round sardinella (*Sardinella aurita*) from the Gulf of Tunis Cybium]. *International Journal of Ichthyology*. Vol. 37. Iss. 1–2 p. 49–59.

- FOWLER S.W. 1986. Trace metal monitoring of pelagic organisms from the open Mediterranean Sea. *Environmental Monitoring and Assessment*. Vol. 7. Iss. 1 p. 59–78.
- GOLAM-MORTUZA M., AL-MISNEF F.A. 2017. Environmental contamination and assessment of heavy metals in water, sediments, and shrimp of Red Sea coast of Jizan, Saudi Arabia. *Journal of Aquatic Pollution and Toxicology*. 1:1.
- GUILLON-COTTARD I. 1997. Les ports de plaisance et leur impact sur l'environnement maritime et terrestre : étude de cas (Provence, Méditerranée, France) [Harbours and its impact on the maritime and terrestrial environment: case study (Provence, Mediterranean, France)]. PhD Thesis. Marseille. Paul Cézanne University Aix-Marseille III pp. 486.
- HAMZA-CHAFFAI A., ROMEO M., ABED A.E. 1996. Heavy metals in different fishes from the middle eastern coast of Tunisia. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. Vol. 56 p. 766–773.
- JOANNY M., CHAUSSEPIED M., CORRE F. 1983. Presentation of oceans results. *Oceanological Center of Brittany (CNEXO/COB)*. pp. 49.
- KHAN M.Z.H., HASAN M.R., KHAN M., AKTAR S., FATEMA K. 2017. Distribution of heavy metals in surface sediments of the Bay of Bengal Coast. *Journal of Toxicology*. Vol. 2017 p. 7. DOI 10.1155/2017/9235764.
- KHELIFI-TOUHAMI M., OUNISSI M., SAKER I., HARIDI A., DJORFI S., ABDENNOUR C. 2006. The hydrology of the Mafrag estuary (Algeria): Transport of inorganic nitrogen and phosphorus to the adjacent coast. *Journal of Food Agriculture and Environment*. Vol. 4 p. 340–346.
- KIM B.S.M., SALAROLI A.B., DE LIMA FERREIRA P.A., SARTORETTO J.R., DE MAHIQUES M.M., FIGUEIRA R.C.L. 2016. Spatial distribution and enrichment assessment of heavy metals in surface sediments from Baixada Santista, Southeastern Brazil. *Marine Pollution Bulletin*. Vol. 103. Iss. 1–2 p. 333–338.
- 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. *International Environment*. Vol. 32 p. 41–51.
- KWOK C., LIANG Y., WANG H., DONG Y., LEUNG S., WANG M.H. 2014. Bioaccumulation of heavy metals in fish and ardeid at Pearl River Estuary, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Vol. 106 p. 62–67.
- 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*. Vol. 68. Iss. 11 p. 2033–2039.
- LENOBLE V., OMANOVIC D., GARNIER C., MOUNIER S., DONLAGIC N., LE POUAPON C., PIZETA I. 2013. Distribution and chemical speciation of arsenic and heavy metals in highly contaminated waters used for health care purposes (Srebrenica, Bosnia, and Herzegovina). *Science of the Total Environment*. Vol. 443 p. 420–428.
- LI X.D., WANG D.C., WAI O.M.Ho, LI Y.S., LIU W.X., SHEN Z.G. 2003. Multivariate statistical study of heavy metal enrichment in sediments of the early river estuary. *Environmental Pollution*. Vol. 121 p. 377–388.
- MAHU E., NYARKO E., HULME S., COALE K.H. 2015. Distribution and enrichment of trace metals in marine sediments from the Eastern equatorial Atlantic, off the coast of Ghana in the Gulf of Guinea. *Marine Pollution Bulletin*. Vol. 98 p. 301–307.
- MC ALISTER J.J., SMITH B.J., NETO J.B., SIMPSON J.K. 2005. Geochemical distribution and bioavailability of heavy metals and oxalate in street sediments from Rio de Janeiro, Brazil: A preliminary investigation. *Environmental Geochemistry and Health*. Vol. 27 p. 429–441.
- MEDEIROS R.J., DOS SANTOS L.M.G., FREIRE A.S., SANTELLI R.E., BRAGA A.M.C.B., KRAUSS T.M., JACOB S.C. 2012. Determination of inorganic trace elements in edible marine fish from Rio de Janeiro State, Brazil. *Food Control*. Vol. 23. Iss. 2 p. 535–541.
- NADEM S., EL-BAGHDADI M., RAIS J., BARAKAT A. 2015. Evaluation of heavy metal contamination of sediments of the estuary of the Bouregreg (Atlantic Coast, Morocco). *Journal of Materials and Environmental Science*. Vol. 6. Iss. 11 p. 3338–3345.
- NOBI E.P., DILIPAN E., THANGARADJOU T., SIVAKUMAR K., KANNAN L. 2010. Geochemical and geostatistical assessment of heavy metal in the sediments of different coastal ecosystems of Andaman Islands, India. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. Vol. 87 p. 253–264.
- PEKEY H. 2006. The distribution and sources of heavy metals in Izmir Bay surface sediments affected by a polluted stream. *Marine Pollution Bulletin*. Vol. 52 p. 1197–1208.
- PNUE 1985. Rapport de la Quatrième réunion ordinaire des Parties contractantes à la convention pour la protection de la mer Méditerranée contre la pollution et aux protocoles y relatifs [Report of the Fourth Ordinary Meeting of the Contracting Parties to the Convention for the Protection of the Mediterranean Sea against Pollution and Related Protocols]. 9–13.09.1985 Gênes. Document UNEP/IG.56/5. Programme des Nations Unies pour l'environnement. Athènes p. 689–718.
- RAHMAN M.S., MOLLA A.H., SAHA N., RAHMAN A. 2012. Study on heavy metals levels and its risk assessment in some edible fishes from Bangshi River, Savar, Dhaka, Bangladesh. *Food Chemistry*. Vol. 134 p. 1847–1854.
- RUQIA N., MUSLIM M., MUHAMMAD M., HAMEED U.R., NAVEED U.R. 2015. Accumulation of heavy metals (Ni, Cu, Cd, Cr, Pb, Zn, Fe) in the soil, water and plants and analysis of physicochemical parameters of soil and water collected from Tanda Dam Kohat. *Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*. Vol. 7 p. 89–97.
- SAHER N.U., SIDDIQUI A.S. 2016. Comparison of heavy metal contamination during the last decade along the coastal sediment of Pakistan: multiple pollution indices approach. *Marine Pollution Bulletin*. Vol. 105. Iss. 1 p. 403–410.
- SALOMONS W., FÖRSTNER U. 1984. Sediments and the transport of metals. In: *Metals in the hydrocycle*. Springer p. 63–98.
- SEPA 2005. The limit of pollutant in food. State Environmental Protection Administration. China. GB 2762. Vol. 49. Iss. 1 p. 174–196.
- STANCHEVA M., MAKEDONSKI L., PETROVA E. 2013. Determination of heavy metals (Pb, Cd, As and Hg) in black sea gray mullet (*Mugil cephalus*). *Bulgarian Journal of Agricultural Science*. Vol. 19. Iss. 1 p. 30–34.
- TESSIER E. 2012. Diagnosis of sediment contamination by metals in the Toulon harbour and mechanisms controlling their mobility. PhD Thesis. Toulon. Toulon University pp. 292.
- TOMLINSON D.C., WILSON J.G., HARRIS C.R., JEFFREY D.W. 1980. Problems in the assessment of heavy metals in es-

- tuaries and the formation pollution index. Helgoländer Meeresuntersuchungen. Vol. 33 p. 566–575.
- TRAORE A., SORO G., ERNEST AHOUSSE K., SIAKA B., SORO N., BIEMI J. 2014. Niveau de contamination en métaux lourds des sédiments d'une lagune tropicale : la lagune Aghien (Sud-Est de la Côte d'Ivoire) [Level of heavy metals contamination of tropical lagoon sediments: Aghien Lagoon (South-East of Côte d'Ivoire)]. Afrique Science. Vol. 10. Iss. 3 p. 73–88.
- UNEP 1982. Determination of total Cd, Zn, Pb and Cu in selected marine organism by atomic absorption spectrophotometry. Reference Methods for Marine Pollution Studies. No. 16 pp. 111.
- UNEP 1984. Determination of total cadmium, zinc, lead and copper in selected marine organisms by flameless atomic absorption spectrophotometry. Reference Methods for Marine Pollution Studies. United Nations Environment Programme. No. 44. Rev. 1 p. 7–34.
- USEPA 2002. Supplemental guidance for developing soil screening levels for superfund sites. Washington DC, USA. Environmental Protection Agency. Office of Solid Waste and Emergency Response OSWER 9355. 4-24 pp. 187.
- WEDEPOHL K.H. 1995. The composition of the continental crust. Geochimica et Cosmochimica Acta. Vol. 59 p. 1217–1232.
- WHO 2004. Guidelines for drinking-water quality. 3rd ed. Geneva. World Health Organization. Vol. 1 pp. 515.
- YAKINOV M.M., TUMMIS K.N., GOLYSHIN P.N. 2007. Obligate oil-degrading marine bacteria. Current Opinion Biotechnology. Vol. 18. Iss. 3 p. 257–266.
- YILMAZ F. 2009. The comparison of heavy metal concentrations (Cd, Cu, Mn, Pb, and Zn) in tissues of three economically important fish (*Anguilla anguilla*, *Mugil cephalus* and *Oreochromis loticus*) inhabiting Köcegiz Lake-Mugla (Turkey). Turkish Journal of Science Technology. Vol. 4 p. 7–15.
- YUJUN Y., ZHIFENG Y., SHANGHONG Z. 2011. Ecological risk assessment of heavy metals in sediment and human health risk assessment of heavy metals in fishes in the middle and lower reaches of the Yangtze River basin. Environmental Pollution. Vol. 159 p. 2575–2585.
- ZHANG J., GAO X. 2015. Heavy metals in surface sediments of the intertidal Laizhou Bay, Bohai Sea, China: Distributions, sources and contamination assessment. Marine Pollution Bulletin. Vol. 98. Iss. 1–2 p. 320–327.

Naouel OUALI, Bourhane E. BELABED, Fadila ZEGHDOUDI, Mounira RACHEDI

Ocena zanieczyszczenia metalami osadów i tkanek cefala pospolitego (*Mugil cephalus* Linnaeus, 1758) ze wschodniego wybrzeża Algierii

STRESZCZENIE

W pracy oceniono poziom zanieczyszczenia strefy przybrzeżnej w okolicach Annaby na podstawie spektrofotometrycznych analiz metali (Fe, Cu, Pb, Zn, Ni and Cd) w osadach na różnej głębokości (10 i 20 m) i w mięśniach cefala pospolitego (*Mugil cephalus*) jako organizmu wskaźnikowego. W okresie zimowym (2014 r.) zebrano 12 próbek osadów powierzchniowych i łącznie 24 ryby. Po wysuszeniu, pokruszeniu i przesianiu próbek do stężonych kwasów dodano 0,5 g suchej masy każdej próbki. Wyniki dowodzą, że stężenie niektórych metali przekracza dopuszczalne normy, a osady w zatoce są zanieczyszczone żelazem, ołowiem i miedzią. Wskaźnik zanieczyszczenia (CI) kształtował się następująco: Fe > Pb > Cu > Zn > Ni > Cd, przy czym większe stężenie większości metali notowano na głębokości 20 m.

Średnie stężenie metali w mięśniach ryb układało się natomiast w porządku: Fe > Zn > Pb > Cu > Ni > Cd. Konsumpcja ryb z niektórych skażonych stanowisk może być niebezpieczna, ponieważ stężenie ołowiu, kadmu i cynku przekracza międzynarodowe standardy. Ponadto, silna dodatnia korelacja między stężeniem metali w osadach i w rybach dowodzi, że metale te pochodzą z tych samych antropogenicznych źródeł takich jak zrzuty ścieków bytowych, portowych, przemysłowych i rolniczych. Potwierdza to oznaczony wskaźnik ładunku zanieczyszczeń (PLI). W podsumowaniu zaleca się wdrożenie regularnego programu monitoringu w celu ochrony organizmów wodnych i ograniczenia ryzyka środowiskowego.

Słowa kluczowe: głębokość wody, metale ciężkie, osad, ryby, toksyczność



Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com

Modelling environment contamination with heavy metals in flathead grey mullet *Mugil cephalus* and upper sediments from north African coasts of the Mediterranean Sea

Naouel Ouali^{a, b}, Bourhane-Eddine Belabed^b, Haroun Chenchouni^{c, d, *}

^a Department of Marine Sciences, University of El-Tarf, 36000, El-Tarf, Algeria

^b Aquaculture & Pathology Research Lab, Marine Sciences Department, Annaba University, 23000 Annaba, Algeria

^c Department of Natural and Life Sciences, Faculty of Exact Sciences and Natural and Life Sciences, University of Tebessa, 12002, Tebessa, Algeria

^d Laboratory of Natural Resources and Management of Sensitive Environments 'RNAMS', University of Oum-El-Bouaghi, 04000, Oum-El-Bouaghi, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 February 2018

Received in revised form 26 April 2018

Accepted 27 April 2018

Available online xxx

Keywords:

Water pollution

Heavy metals bioaccumulation

Mugil cephalus

Sediment contamination

Gulf of Annaba

Coastal biomonitoring

ABSTRACT

Heavy metals are a serious hazard for aquatic ecosystems and human health. They negatively affect aquatic life functioning through accumulation resulting physiological/growth disturbances in aquatic lifeforms. This survey focused on the assessment of heavy metal pollution in the Gulf of Annaba (northeastern Algeria), the largest and most diversified industrial hub in Africa, using a multi-compartment approach (water–sediment–biota). The study aims to characterize the spatiotemporal variation of trace metal (TM) contamination and its effects on the growth of the Flathead grey mullet (*Mugil cephalus*). It reviewed TM concentrations in upper sediments and organs of *M. cephalus* from various hydrosystems worldwide. Five sites distributed along the Gulf were sampled to determine water physicochemical parameters as well as the contamination of surficial sediments and muscles of *M. cephalus* by zinc, copper, lead, cadmium and mercury. The spatiotemporal variations of the measured parameters were tested and discussed following the synergetic effects of water, sediment and muscle variables on fish biometrics. The sediments at the Port, Joinville and Sidi-Salem sites were classified as heavily polluted by lead, copper, zinc and cadmium, whereas only at the Port by mercury. Muscular lead concentrations exceeded international standard values in Joinville and Port, and zinc in Port. The increase of water dissolved oxygen induced a significant decrease in sediment TM. The increase of sediment TM caused a significant increase in muscle TM levels. The S-shaped logistic models indicated that muscle contaminations reached a saturation plateaus following the current sediment pollution. TM concentrations in fish muscles negatively affected fish weight, but only copper and cadmium significantly influenced fish length. The consumption of fish from the Port, Joinville and Sidi-Salem can be dangerous because concentrations of lead, zinc and cadmium exceeded the international standards. This study validates the effectiveness of biomonitoring using *M. cephalus* as bioindicator in polluted coasts.

© 2017.

1. Introduction

For more than half century, pollution has been one of the most serious problems threatening human well-being and the integrity of ecosystems of our planet (Langston, 1990). Pollution is commonly defined as the presence in the environment of dangerous manmade chemical products with harmful effects that can last long periods (Gochfeld, 2003). The aquatic ecosystem is increasingly threatened by various sources of pollutants that may reduce its economic potential, disrupt its ecological functioning and consequently generate negative repercussions on human health (Papagiannis et al., 2004; Yakimov et al., 2007). During the last decade, the fight against water pollution represents the core of global discussions and debates (Tarras-Wahlberg et al., 2001; Cheng, 2003; Malik et al., 2010; Chasek et al., 2016). Heavy metals are among the chemical sub-

stances that constitute a serious environmental and health hazard to living beings specifically in aquatic environments (Wu et al., 2013a, 2013b; Khemis et al., 2017). These elements are very toxic and are increasingly used in industrial and agricultural sectors (Bisone, 2012; Chang et al., 2014; Pradhan and Kumar, 2014). Some non-toxic metals become hazardous because of their bio-accumulative capacity and their persistence in the environment and in particular in hydrosystem sediments, given their non-biodegradation (Larrose et al., 2010; Diop, 2014; Saher and Siddiqui, 2016). The accumulation of metal residues in aquatic producers and micro-organisms affects food webs, and may triggers toxicity at various trophic levels, which increases the vulnerability of flora and fauna and concerns ultimately human health (Türkmen et al., 2008; Yi et al., 2011; Medeiros et al., 2012).

Heavy metals from natural or anthropogenic sources released to an aquatic environment are largely trapped in sediments (Sin et al., 2001). Sediments are often used to assess the degree of pollution in aquatic environments (Pekey, 2006; Buggy and Tobin, 2008; Belabed et al., 2017). Seabed sediments are known for their ability to accumu-

* Corresponding author.

Email address: chenchouni@gmail.com (H. Chenchouni)

late trace metal elements (TM) introduced into seas and oceans via direct, industrial and/or urban tributaries, fluvial and atmospheric inputs, and soil leaching (Belabed et al., 2013a; Diop et al., 2014a). Therefore, they play the role of a real carrier of these metals to aquatic organisms (Türkmen et al., 2008; Yildirim et al., 2009; Diop et al., 2015). The negative and toxic effects of TM on aquatic organisms influence various physiological functions that result in decreased rate of individual growth and reproduction, and increased mortality rate (Canli and Atli, 2003; Farkas et al., 2003; Bird et al., 2008). TM can enter fish bodies via three possible ways: through body surface, gills, or digestive tract by three sources: water, food and sediment (Ben Ameer et al., 2012).

Nowadays, seas and oceans receive large volumes of pollutants such as heavy metals and pesticides from various sources such as industrial and urban wastewater discharges (Gueddah, 2003; Tessier, 2012; Diop, 2014; El Zrelli et al., 2015; Belabed et al., 2017). Semi-enclosed seas, like the Mediterranean Sea, are more sensitive to the impacts of pollution when the ratio of coastline length to sea surface is high and the renewal of water masses is slow (Pekey et al., 2004). Moreover, because coastal areas are generally highly urbanized and industrialized, they are therefore subject to anthropogenic TM discharges, sometimes at large scale (Pekey, 2006; Waltham et al., 2011).

The Gulf of Annaba is one of the most important touristic and economic centers on North African and Algerian coasts. The pollution related to a booming economic activity threatens fisheries resources of the region, which become the receptacle for all toxic residues produced by different industrial units located along the coast (Belabed et al., 2013b, 2017). The choice of this region as a study area is motivated by the socioeconomic importance of its ecosystems at national and regional scale and the intense human pressure exerted on its ecosystems in terms of pollution and degradation.

Fish are widely used as sentinel species of metallic contamination in aquatic environments (Chen, 2002; Yilmaz, 2003; Uluturhan and Kucuksezgin, 2007; Diop et al., 2016a, 2016b). Thus, the present study aims to evaluate the degree of metallic contamination in sediments of the Gulf of Annaba using the contamination index and through a biological indicator i.e. Flathead grey mullet *Mugil cephalus* L. (Pisces: Mugilidae); given its high capability to concentrate TM and its wide use as a good indicator of metallic pollution (Omar, 2013; Fazio et al., 2014; Khemis et al., 2017). Fish attract the scientific attention in assessing the health of aquatic habitats because they are at the top of trophic chains and can therefore directly affect human health (Bervoets et al., 2005; Yilmaz, 2009). Muscle is usually analyzed during biomonitoring surveys as it is the main part of fish consumed by humans and is involved in health risks (Stancheva et al., 2013). The study fish species, the Flathead grey mullet, is a pelagic omnivorous species, in close relationship with sediment, characterized by low mobility and its diet rich of algae, polychaetes, crustaceans, gastropods and small fish (Yilmaz, 2009; Stancheva et al., 2013).

This study complements and adds new insights to previous works carried out in the region to deepen our understanding of the effects of pollution on North African and Mediterranean aquatic ecosystems (Abdenmour et al., 2000; Gharsallah, 2005; Belabed et al., 2008; Ouali et al., 2008; Belabed et al., 2013b, 2017; Boucetta et al., 2016). The pollution problem of the Gulf of Annaba is approached and discussed by answering the following questions: (i) do water characteristics influence TM concentration in the upper sediment? (ii) are water characteristics and sediment TM the determinants of TM concentration in fish muscle? (iii) are fish biometrics (length and body weight) influenced by water parameters, sediment TM concentrations, and fish muscle contamination? We also test the hypothesis whether TM concentrations are length/weight-dependent and investi-

gate through a statistical modelling approach the relationship between sediment TM concentrations vs. muscle TM concentrations. In addition, this study compares metal contamination recorded in the Gulf of Annaba with the reviewed and documented metal concentrations in upper sediments from various hydrosystems worldwide. It also reports and reviews all studies at global scale that measured heavy metal concentrations in different organs of the Flathead grey mullet (brain, gills, gonads, liver, muscle, and skin), which facilitate the determination of muscle contamination status in the study area compared to food guidelines and anterior surveys and then decide whether fish consumption poses risks to human health or not.

2. Materials and methods

2.1. Study area

Located at the extreme eastern part of the Algerian coast, at 600 km from Algiers and 100 km from the Tunisian border, the Annaba Gulf is a wide-mouthed bay that opens to the Mediterranean Sea on the north and extends from Cape Rosa (36°58'N, 8°15'E) from the East to Cape de Garde (36°58'N, 7°47'E) to the West (Fig. 1). It stretches over 40 km and receives continental waters from the Seybouse River, the second longest river in Algeria with a catchment basin of about 6470 km², and the Mafrag River that is connected to Bounamoussa River and El-Kebir-Est River, which drain a catchment basin area of 2252 km² (Belabed et al., 2013b). These two rivers receive agricultural water discharges from cereal, vegetable, and tree fruit cultivations, and also domestic discharges from important conurbations as untreated sewage (Abdenmour et al., 2000; Khélifi-Touhami et al., 2006), which caused heavy metal contamination of both water and sediment (Belabed et al., 2017). Moreover, discharges from industries settled along the Meboudja River, the final tributary of the Seybouse River, are the chief source of sediment pollution with heavy metals in the Annaba Gulf. The industry located on the Seybouse/Meboudja plain is represented by the largest integrated steel production site of the Maghreb region (Arcelor Mittal, El Hadjar), and three other major industrial complexes: Chaiba (mechanical production site, cement plants, glass factory, paper mills), Pont Bouchet (plastics and biomedical manufacturing, mechanical repair and battery recycling sites) and Allelick manufacturing plants (milk products "ORELait" and metallic equipment "Ferroviai"). In addition, the area receives further industrial effluent discharges from several plants located near the coast, in particular FERTIAL's phytosanitary effluents (Belabed et al., 2013a, 2013b). Levels of trace metal (TM) contamination was assessed in five sampling sites positioned along the coast in order to locate sources and origins of water/sediment pollutions (Fig. 1, Table A1).

The climate of the region is typical Mediterranean with a mean annual temperature of 18 °C and annual rainfall ranging from 650 to 1000 mm, mainly distributed in winter (60–70% of total precipitation). Summers are fairly hot and dry, and winters cold and wet. The Annaba Gulf is subjected to a dominant sea-breeze with a speed of up to 6 m/s from the north–northeast (30%), the north (13%), and the west (10%) (Belabed et al., 2013b). The maximal depth of the Gulf is 65 m. The main processes influencing the Annaba Gulf marine dynamics are described in Fig. 1. The principal water circulation along the Annaba Gulf coast consists of a permanent current (speed=0.5–1 m/s) flowing eastward along the Algerian coast, which derives from the Atlantic Ocean waters flowing into the Mediterranean Sea through the narrow Strait of Gibraltar. Operating as a surface coastal jet, the Algerian coastal current is associated with important upwelling processes along North African coasts (Arnone et al., 1990). This permanent current enters the Annaba Gulf near Cap de Garde (NW Annaba coast) and flows eastward towards the north-eastern

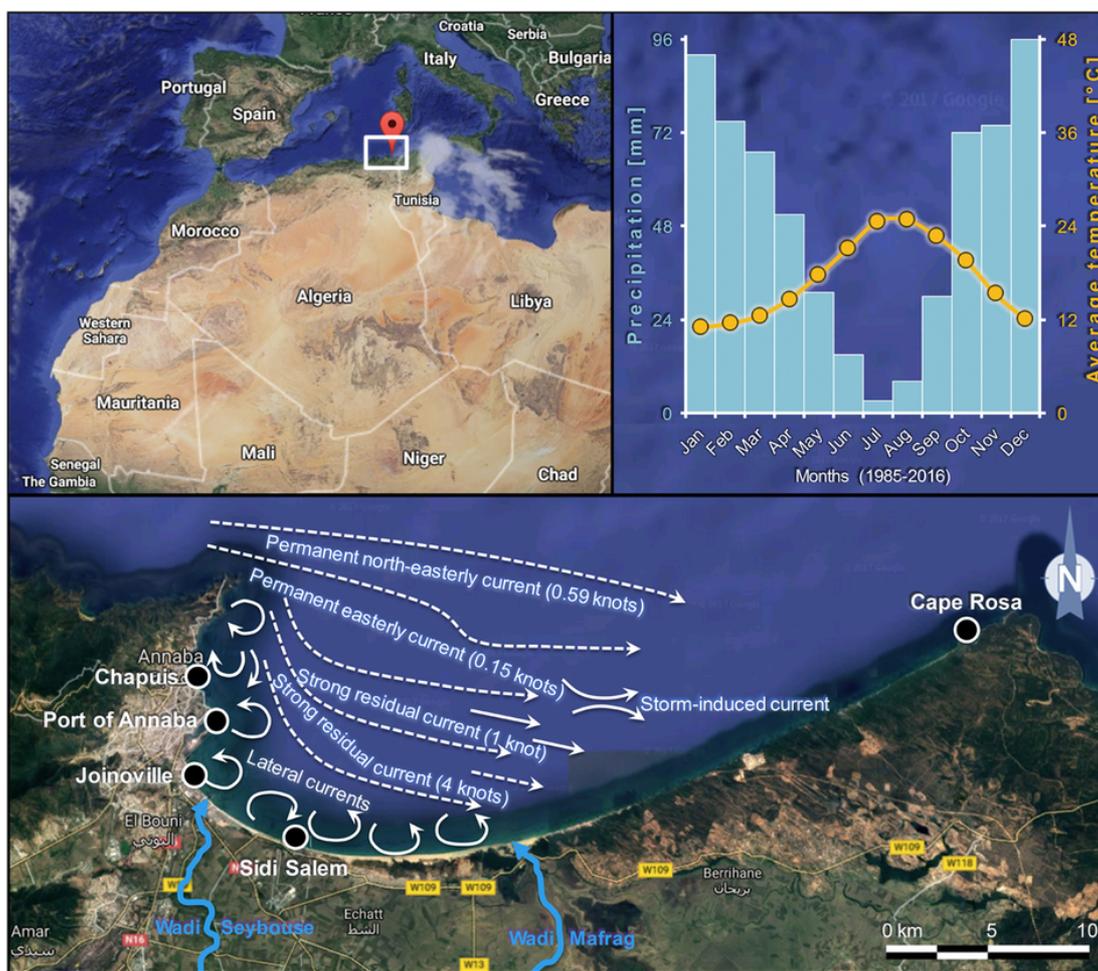


Fig. 1. Map of the Annaba Gulf displaying locations of the five sampling sites and of the main marine currents and processes controlling the marine dynamics inside the Gulf. The up-right plot represents the ombrothermic diagram of Gaussen and Bagnouls of Annaba (northeastern Algeria).

part of the Bay (Cape Rosa). Eastern of Cape de Garde, the current splits into strong residual currents flowing eastward along the coast of Annaba, inducing an effective dispersion of Seybouse River freshwater inflows into the Gulf coastal waters. Moreover, a major water current flows in a circular pattern near the shoreline, favoring the mixing of fresh and marine waters (Fig. 1).

2.2. Sampling of water, upper sediments and fish

Water physicochemical parameters (temperature, dissolved oxygen, salinity and pH) were monthly measured in situ for the five study sites from January 2016 to December 2016. Water parameters were measured in duplicate using a multi-parameter meter WTW type 2F30104211 (Multi 340 I/Set) at a depth of 30–40 cm.

Surface sediment and fish (*Mugil cephalus*) samples were conducted during winter 2016 in the five study sites. Sediment samples were collected concurrently with water samples at a depth of water (>2 m) where hydrodynamics are insignificant and have little influence on the displacement of the sediment (Belabed et al., 2013b). Samples (500 g) of fine-grained materials were scraped from the surface sediments (0–2 cm) with a plastic shovel. The topmost centimeters of sediment that we sampled represent the most recent deposit that provides accurate assessment on the spatial and temporal changes in TM contamination and other pollutants. Samples were collected in polyethylene containers and transported in a cooler box

to the laboratory where they were stocked at 4 °C until processing and analysis within 24 h.

Five fish individuals were caught from each site using trammel nets and seine fishing method. Fish samples were inspected visually (so not to confuse *M. cephalus* with other species) and then total length and body weight of each individual were measured. All the collected individuals have a size superior to the size of first sexual maturity. Samples from edible muscle tissues of the fish were dissected and weighted and preserved frozen (−20 °C) in polyethylene plastic bags prior further analysis.

2.3. Analysis of upper sediments

The thawed sediment was dried in an oven at 105 °C for 6–8 h. After cooling, raw samples were crushed manually in a porcelain mortar in order to reduce them into fine particles, then sieved with a 63- μ m sieve. A sample of 0.5 g of this sediment was mineralized through a wet process by acid attack in order to eliminate organic matters and release TM (AFNOR, 1986). The sediment sample was added to a mixture of pure acids HNO₃/HF/HCl (1 v/1 v/2 v) and heated at 150 °C for 2 h and then evaporated to almost dryness. Mineralized residues were submitted to successive rinsing in bidistilled water, filtered out with ash using a Whatman filter (0.45 mm), and then supplemented to a final volume of 100 ml. Contents of Cu, Pb and Cd were measured using atomic absorption spectrophotometry

with graphite furnace, whereas content of Zn were determined with flame atomic absorption spectrophotometry. Total mercury was determined using the cold vapor technique associated with atomic fluorescence with a Perkin–Elmer FIMS-400 system and SnCl₂ as a reducing agent (Grouhel et al., 2003). All elements were subsequently expressed in mg/kg of dry weight (DW). Detection limits for heavy metals in sediments and muscle samples for cadmium (Cd), copper (Cu), mercury (Hg), lead (Pb) and zinc (Zn) were 0.02, 0.03, 0.01, 0.06, and 0.05 mg/kg, respectively.

Besides sediment mineralization, blanks consisting of solutions containing only pure nitric acid were used. The quality assurance of metal analyses was checked using a digestion blank for each series of samples and two certified reference materials, the “IAEA-433” for sediment (in mg/kg DW) and “IAEA-407” for biota (fish) (in mg/kg DW) (Table 1), in which TM levels were determined using aqua regia extraction and intercalibration exercise. For the accuracy of the results, the error was settled to <5% compared to the certified values (IAEA, 2003, 2004).

The evaluation of index of contamination (IC) for the surface sediment was based on heavy metal reference (or guide) values of the Agence du Bassin Rhône Méditerranée Corse (ABRMC, 1991), which were obtained from Boust (1981) (Table A2). The IC represents the ratio between the reference value of a given heavy metal and its content in the studied sediment. If IC is lower than 3, the sediment is considered not contaminated (class 1) i.e. within natural threshold. When IC varies between 3 and 10, the sediment is qualified as polluted (i.e. class 2). If IC is higher than 10, the sediment is of high contamination risks (class 3). Reference values of the IC are indicated in Table 1 following IAEA-433 (IAEA, 2004).

2.4. Chemical analysis of fish muscles

The reagents used for the determination of TM concentrations in fish muscles were of high purity (Suprapur, Merck, Darmstadt, Germany). Since cleaning of the material is fundamental to guarantee optimum results in the analysis, plastic and glass materials were washed with non-ionic detergent and abundant deionized water, then treated with a solution of nitric acid (HNO₃) 10% v/v for 48h, and finally rinsed three times with bidistilled water. After that fish muscle samples from each individual were pooled, homogenized separately, and then freeze-dried at -40 °C. Approximately 0.5g of tissues were digested in microwave using nitric and perchloric acid (UNEP, 1982, 1984). The same protocol of quality control (cf. 2.3. Analysis of upper sediments) was followed for fish samples.

2.5. Statistical analyses and modelling

Statistical analyses were carried out in R version 3.3.0 (R Core Team, 2016). Spatial data of heavy metal concentrations in both upper sediments and fish muscle were expressed as mean±standard deviation (mean±SD) and range [minimum–maximum]. Seasonal and spatial variations of water physicochemical parameters (temperature,

salinity, dissolved oxygen, and pH) were tested using generalized linear models (GLM) with a Gaussian distribution error and “identity” link. The effects of categorical variables “sites”, “seasons” and their interaction ‘sites×seasons’ were summarized for each model using type-II *F*-test.

Pearson correlation tests were performed then the correlation matrices were plotted using the R package {corrplot} in order to understand relationships between (i) water physicochemical parameters, (ii) TM concentrations in surface sediments, and (iii) TM concentrations in fish muscle. One-way analysis of variance (ANOVA) followed by Tukey HSD tests were used to test the variation of TM concentrations in the upper sediment between study sites. Whereas the influence of water parameters on sediment TM contamination was investigated using GLM fitted to Gaussian family and identity link. Concentration variations of each trace metal (Zn, Cu, Pb, Cd, Hg) were summarized for each model with considering water parameters of study sites as explanatory variables.

In addition, redundancy analysis (RDA) was performed using the {vegan} package in R to distinguish gradients and plot the water–sediment relationships based on the parameters recorded in each study sites. The plotting of the RDA triplot was performed using a correlative scaling method (scaling=2). Then, the relationships between measured water parameters and sediment TM concentrations at each sample and the RDA site scores (weighted sums of TM concentrations) of the first four RDA axes and the two principal component (PC) axes were tested using Pearson correlation tests. For the contamination of fish muscles with TM, first, differences in TM between sites were assessed using one-way ANOVA followed by Tukey HSD.

Prior modelling the variation of contents of each TM in muscle ($TM_{(Muscle)}$) following the concentration of the same metal in the sediment ($TM_{(Sediment)}$), data were plotted using a smoothed locally weighted polynomial (LOESS) curve in order to graphically display the variation trend and then choose the best fitting model. This procedure was expected to help for deciding on the statistical analysis that tests for the linear or nonlinear relationship between $TM_{(Muscle)}$ and $TM_{(Sediment)}$. However, as the linearity or curvilinearity was not clear for some TM, despite that the trend of other TM obviously had a S-shaped curve, the variation $TM_{(Muscle)}$ vs. $TM_{(Sediment)}$ was modelled using GLM (Gaussian distribution error and “identity” link) and nonlinear regression models using the “nls” function, which stands for ‘non-linear least squares’. In order to determine whether the relationship between $TM_{(Muscle)}$ and $TM_{(Sediment)}$ is linear (GLM) or non-linear (NLS), the Akaike's information criterion (AIC) was used to select the model with best fit. The nonlinear regression models were implemented using three- and four-parameter logistic functions available in the package {stats} of R (Crawley, 2013). The three-parameter logistic function has an asymptote (*A*), the $TM_{(Sediment)}$ value at the inflection point of the curve (*B*) where $TM_{(Muscle)}$ will be *A*/2, and a scale parameter on the $TM_{(Sediment)}$ axis (*C*), following the formula: $TM_{(Muscle)} = A / (1 + B \times \exp(-C \times TM_{(Sediment)}))$. The formula of the four-parameter logistic function is: $TM_{(Muscle)} = A + ((B - A) / (1 + \exp((C - TM_{(Sediment)})/D)))$, where: *A* and *B* are the horizontal as-

Table 1
Certified and observed values of elemental concentrations in reference materials IAEA-407 and IAEA-433 (values are expressed as mean±SD).

Reference		Heavy metal concentrations [mg/kg]				
		Zinc	Copper	Lead	Cadmium	Mercury
IAEA-407: Biota (IAEA, 2003)	Certified	67.1±3.80	3.28±0.40	0.12±0.06	0.189±0.019	0.222±0.024
	Observed	65.5±0.70	3.52±0.18	0.137±0.006	0.187±0.003	0.231±0.014
IAEA-433: Sediment (IAEA, 2004)	Certified	101±80	30.0±2.6	26.0±2.7	0.153±0.033	0.168±0.017
	Observed	103±1.9	30.8±2.3	27.0±3.1	0.140±0.025	0.167±0.012
Calamari and Naeve (1994)	Unpolluted sediment	95	33	19	0.11	0.05–0.30

ymptotes at the left- and right-hand ends of the x -axis ($TM_{(Sediment)}$), respectively; C is the $TM_{(Sediment)}$ value at the inflection point where $TM_{(Muscle)}$ will be midway between A and B , and D is a scale parameter. Since predicting the starting parameter values (A , B , C , and D) of each logistic model is a challenging task, the self-starting functions “SSlogis” and “SSfpl” were used for the three- and four-parameter logistic model, respectively (Crawley, 2013).

Moreover, GLMs (with Gaussian family and identity link) were used to test whether concentrations of TM in fish muscles are linked to fish total length and body weight. These two traits were used as proxy of fish age to test the assumption that TM accumulation increases in aged fish (i.e. longer and heavier individuals). Finally, we used fish total length and body weight as depending variables to assess the effects of (i) water physicochemical parameters, (ii) concentrations of TM in the sediment, and (iii) concentrations of TM in fish muscles on the growth and/or health conditions of sampled individuals. This was modelled using the function “lme” of the R package {nlme} to construct a generalized linear mixed model (GLMM) where study sites were considered as random effect. Each model was summarized using a likelihood ratio (LR) tests by the means of type-III Chi-squared tests.

3. Results

3.1. Physicochemical characteristics of water

Values of water physicochemical parameters measured in the five study sites are shown in Fig. 2. Seasonal variations in temperature at every study site were observed throughout the year, with a hot (February–August) and a cold period (September–January). The lowest temperature was noted at Cape Rosa (12.45 ± 1.71 °C). The highest temperature (26.65 ± 2.38 °C) was recorded in site Joinville. Salinity showed seasonal fluctuations between sites, increasing in summer, with a maximum observed in Cape Rosa (37.26 ± 0.37 ‰), which was in direct relation with the dry and hot period encompassing the summer season. Then it decreased to reach 34.94 ± 0.38 ‰ in Sidi Salem during winter (Fig. 2). As for seasonal variations in pH and dissolved oxygen (Fig. 2), an increase in pH was observed during the dry season (April–October) with a maximum of 8.36 ± 0.04 at Joinville, and a decrease during the rainy season (November–March) with a minimum of 6.96 ± 0.04 at Cape Rosa. In contrast, dissolved oxygen showed low concentrations during the warm months (May–August)

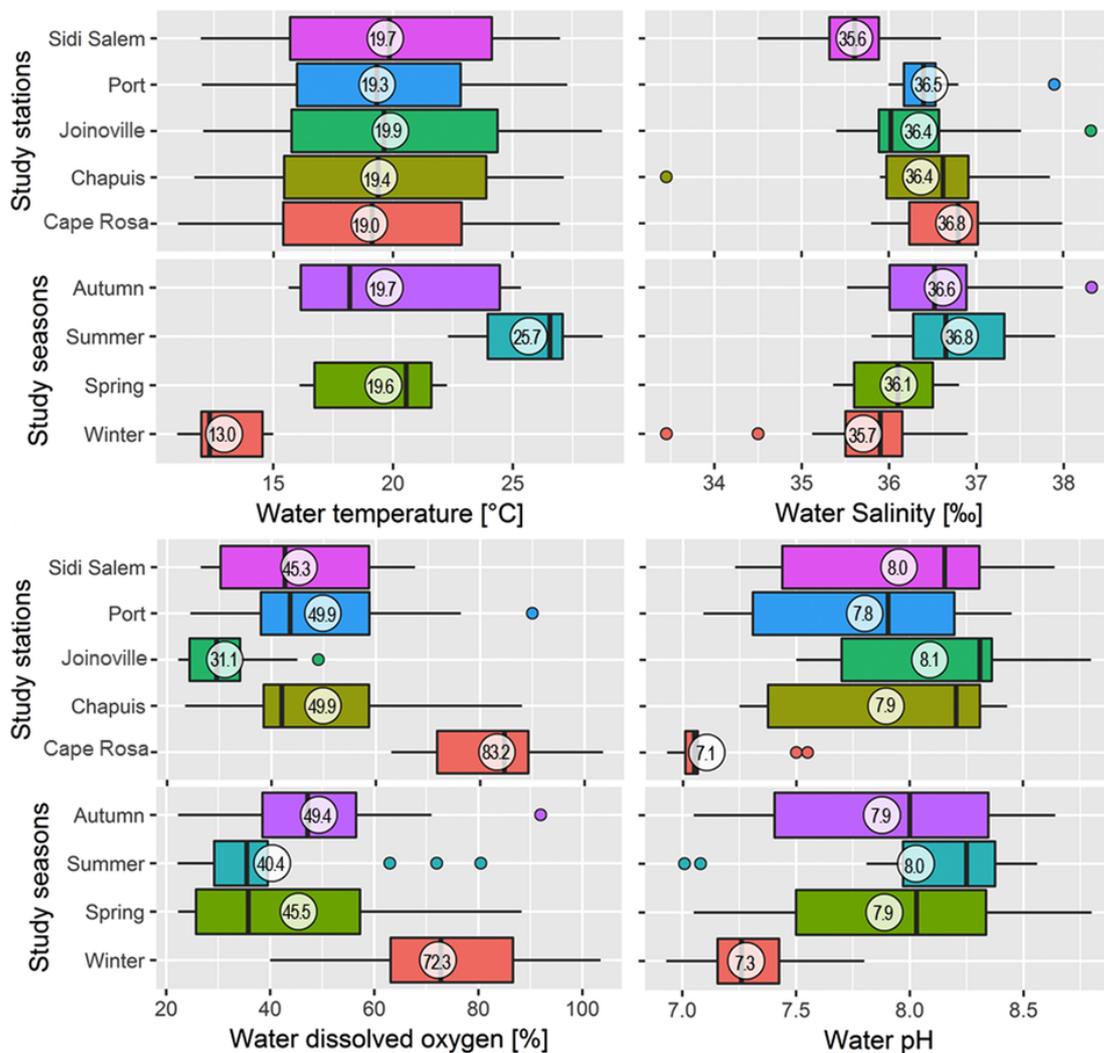


Fig. 2. Boxplots displaying seasonal and spatial variations of water physicochemical parameters in the Gulf of Annaba, northeastern Algeria. White circle within boxplots indicate average values, whereas the colored dots are outliers.

with a minimum of $25.4 \pm 3.41\%$ at Joinoville, while the highest values were recorded in winter at Cape Rosa ($96.6 \pm 9.86\%$).

The GLMs applied to changes in water physicochemical parameters revealed significant spatial variations for salinity, pH, and dissolved oxygen ($P < 0.001$). While temperature fluctuations showed no difference between sites ($F = 0.15$, $P = 0.962$). For the seasonal variation of the parameters studied, GLMs indicated highly significant differences ($P < 0.001$). On the other hand, no significant difference ($P > 0.05$) was revealed for the effect of the interaction 'Sites \times Seasons' (Table 2). The GLMs confirmed the heterogeneity of the water parameters in all sites and the study period.

3.2. TM contaminations in upper sediments

TM concentrations in sediments of the study sites in the Gulf of Annaba revealed critical levels of contamination, in particular for lead 117 ± 98.49 mg/kg [10.2–334.84], cadmium 1.95 ± 1.20 mg/kg [0.3–3.73], zinc 285.96 ± 166.44 mg/kg [70.47–501.28] and copper 103.88 ± 72.51 mg/kg [14.64–222.69] (Table 3).

The results indicated that, apart the two sites of Chapuis and Cape Rosa that showed contamination indices lower than 3 then classifying these sediments unscathed from any metallic pollution; the other sites (Port, Joinoville and Sidi Salem) have high TM concentrations (Table 3). Tukey's tests confirmed this spatial distributional pattern of TM

pollution along with ANOVAs that showed highly significant differences ($P < 0.001$) for TM variations between study sites. The highest values mainly concerned lead with contamination indices varying from one site to another; IC = 5.48 at Sidi Salem, 5.54 at Joinoville, 12.38 at the Port of Annaba. IC of copper was 3.58 at Sidi Salem, 4.91 at Joinoville, and 8.12 at the Port. For zinc, IC = 3.56 at Sidi Salem, 4.24 at Joinoville, and 5.65 at the port. The IC of cadmium was 5.2 and 5.33 respectively for Joinoville and the Port and finally IC of mercury exceeded 3 only at the port with IC = 4.05.

3.3. Contamination of fish muscles

The comparison of TM levels measured in fish muscle between study sites showed a high spatial variability. Indeed, the ANOVAs indicated very highly significant differences ($P < 0.0001$) between coastal sites. Mean TM concentrations (in mg/kg dry weight) ranged from 53.97 to 162 for zinc, 2.21–14 for copper, 0.037–2.05 for lead, 0.0011–0.95 for cadmium, and 0–0.286 for mercury (Table 4).

The results obtained from this survey revealed that the highest contamination level was related to lead with concentrations higher than standard values (FAO/WHO, 1989) for muscle samples of fish captured in Sidi Salem, Joinoville, Port, and Chapuis. For zinc, with the exception of individuals fished from Chapuis and Cape Rosa, this metal had values higher than the recommended food standard with a

Table 2

GLM testing spatial and seasonal variations of water physicochemical parameters in the Annaba Gulf, northeastern Algeria.

Variables	SS	Df	F	P	Sig.	SS	Df	F	P	Sig.	
	Water temperature						Water salinity				
Sites	5.5	4	0.15	0.962	ns	8.6	4	5.45	0.001	**	
Seasons	1214.2	3	43.70	<0.001	***	11.2	3	9.47	<0.001	***	
Sites \times Seasons	3.5	12	0.03	0.999	ns	5.1	12	1.08	0.400	ns	
Residuals	370.4	40				15.8	40				
	Water dissolved oxygen						Water pH				
Sites	17,617.9	4	52.00	<0.001	***	7.1	4	14.07	<0.001	***	
Seasons	8926.4	3	35.13	<0.001	***	5.0	3	13.05	<0.001	***	
Sites \times Seasons	1297.1	12	1.28	0.270	ns	1.0	12	0.64	0.797	ns	
Residuals	3388.4	40				5.1	40				

(SS: sum squares, Df: degrees of freedom, F: F-statistics, P: probability value, Sig.: statistical significance.)

*** $P < 0.001$.

** $P < 0.01$.

ns $P > 0.05$.

Table 3

Trace metal concentrations (mg/kg DW) in upper sediments of study sites in the Gulf of Annaba, northeastern Algeria. Values are given as mean \pm standard deviation (Mean \pm SD) and range [minimum–maximum] ($N = 15$).

TM	Values	Study sites					ANOVA		
		Cape Rosa	Chapuis	Joinoville	Port	Sidi Salem	Overall	$F_{(4, 25)}$	P
Zn	Mean \pm SD	75.19 ± 4.60	170.41 ± 20.14	373.35 ± 20.77	497.24 ± 6.00	313.63 ± 25.17	285.96 ± 166.44	271.8	<0.001
	Min–Max	70.47–79.67	150.25–190.54	350.24–390.45	490.35–501.28	290.2–340.25	75.19–497.24		
	IC	0.85 ± 0.05^E	1.94 ± 0.20^D	4.24 ± 0.21^B	5.65 ± 0.06^A	3.56 ± 0.26^C	3.25 ± 1.73		
Cu	Mean \pm SD	15.47 ± 0.90	72.14 ± 1.57	127.56 ± 6.45	211.27 ± 11.07	93.00 ± 2.41	103.88 ± 72.51	454.9	<0.001
	Min–Max	14.64–16.64	70.56–73.71	120.37–132.86	200.58–222.69	90.45–95.24	15.47–211.27		
	IC	0.60 ± 0.03^E	2.77 ± 0.05^D	4.91 ± 0.22^B	8.13 ± 0.38^A	3.58 ± 0.08^C	4.00 ± 2.54		
Pb	Mean \pm SD	11.50 ± 1.47	58.32 ± 7.15	122.04 ± 51.06	272.54 ± 77.39	120.63 ± 45.14	117.0 ± 98.49	13.6	<0.001
	Min–Max	10.20–13.10	52.80–66.40	88.58–185.9	185.90–334.84	92.40–172.70	11.50–272.54		
	IC	0.52 ± 0.06^B	2.65 ± 0.29^B	5.83 ± 2.08^B	12.39 ± 3.15^A	5.48 ± 1.84^B	5.38 ± 4.44		
Cd	Mean \pm SD	0.40 ± 0.10	1.28 ± 0.19	3.12 ± 0.53	3.20 ± 0.88	1.79 ± 0.22	1.96 ± 1.19	18.5	<0.001
	Min–Max	0.30–0.50	1.14–1.50	2.70–3.73	2.49–4.20	1.65–2.05	0.40–3.20		
	IC	0.67 ± 0.15^C	2.13 ± 0.32^{BCE}	5.21 ± 0.80^A	5.34 ± 1.33^A	2.99 ± 0.33^B	3.27 ± 1.98		
Hg	Mean \pm SD	<0.01	0.096 ± 0.037	0.55 ± 0.05	0.81 ± 0.25	0.13 ± 0.03	0.31 ± 0.34	27.0	<0.001
	Min–Max	<0.01	0.07–0.14	0.50–0.60	0.64–1.10	0.10–0.16	<0.01–0.81		
	IC	<0.01 ^B	0.48 ± 0.17^B	2.77 ± 0.23^A	4.07 ± 1.12^A	0.67 ± 0.14^B	1.60 ± 1.66		

Sediment TM reference values (in mg/kg dw) were determined following Boust (1981): Zn=88, Cu=26, Pb=22, Cd=0.6, and Hg=0.2. (IC: Contamination index; F: F-statistics (degrees of freedom of numerator and denominator, respectively, are given between brackets), P: P-value). Superscript letters indicate results of Tukey HSD tests. The same letters are significantly not different ($P > 0.05$).

Table 4

Trace metal concentrations in muscle of *M. cephalus* for the studied sites from the gulf of Annaba, north eastern Algeria. Values are given as mean±standard deviation (Mean±SD) and range [minimum–maximum] ($N=25$). Superscript letters indicate results of the Tukey HSD tests. The same letters are not significantly different at $P>0.05$.

Study sites	Statistics	Trace metal concentrations [mg/kg DW]				
		Zinc	Copper	Lead	Cadmium	Mercury
Cape Rosa	Mean±SD	53.97±1.92 ^A	2.21±0.12 ^A	0.037±0.005 ^A	0.0011±0.0001 ^A	<0.01 ^a
	Range	[51–56]	[2.11–2.43]	[0.03–0.043]	[0.001–0.0013]	<0.01
Chapuis	Mean±SD	98.76±1.09 ^B	4.31±0.44 ^B	0.87±0.07 ^B	0.039±0.003 ^A	0.02±0.002 ^a
	Range	[97.7–100.3]	[3.99–5.1]	[0.8–0.99]	[0.035–0.045]	[0.017–0.023]
Joinoville	Mean±SD	128.08±0.78 ^D	9.06±0.27 ^D	2.05±0.09 ^D	0.73±0.049 ^C	0.22±0.03 ^c
	Range	[127–129]	[9.6–10.3]	[1.99–2.2]	[0.75–0.85]	[0.18–0.25]
Port	Mean±SD	162±2.73 ^E	14±0.53 ^E	2.4±0.08 ^E	0.95±0.025 ^D	0.286±0.23 ^d
	Range	[159–166]	[13.8–15.2]	[2.32–2.52]	[0.92–0.98]	[0.25–0.31]
Sidi Salem	Mean±SD	114.72±1.63 ^C	7.25±0.64 ^C	1.23±0.04 ^C	0.532±0.03 ^B	0.148±0.032 ^b
	Range	[112–116.3]	[6.4–8.1]	[1.19–1.30]	[0.49–0.57]	[0.12–0.20]
Overall	Mean±SD	111.50±39.70	7.54±4.64	1.31±0.94	0.46±0.43	0.134±0.099
	Range	[53.97–162]	[2.21–14]	[0.037–2.4]	[0.0011–0.95]	[<0.01–0.286]
ANOVA	$F_{(4,20)}$	2506	568	973	1156	150
	P -value	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
Standard guidelines	FAO/WHO	40–100	30	0.5	0.5	0.5
	International standards	40–100	10–100	0.5–10	0–2	0.5–5

maximum of 162 ± 2.73 mg/kg recorded in fish from the Port of Annaba. Similarly, significant cadmium values in fish harvested from Sidi Salem and Joinoville were observed, also exceeding the standard with a maximum noted for individuals from the Port (0.95 ± 0.025 mg/kg). Concentrations of Cu and Hg in fish muscle were below the maximum limits set by WHO/FAO, with maximum values of 14 ± 0.53 mg/kg for copper and 0.286 ± 0.23 mg/kg for mercury (Table 4).

Therefore, from the results of all muscles of *M. cephalus* living in the five sites, only fish from the Sidi Salem, Joinoville and the Port which showed zinc, lead and cadmium contents exceeding the required standards referring to FAO/WHO guideline values for the edibility of fish muscle (Table 4).

3.4. Intra-relationships between variables

Results of Pearson's correlation analyses between water physicochemical parameters, heavy metals in sediment and heavy metals in fish muscle are given in Fig. 3. According to correlation matrices, water temperature was positively correlated with salinity ($r=0.51$, $P<0.001$) and pH ($r=0.60$, $P<0.001$), but negatively correlated with dissolved oxygen ($r=-0.57$, $P<0.001$), which was also negatively correlated with pH ($r=-0.85$, $P<0.001$). In addition, all correlations between the TM values in the two compartments (sediment and fish muscle) were positive and statistically significant ($P<0.001$) (Fig. 3). These correlations indicate that these heavy metals can result from a common, natural or anthropogenic source.

3.5. Influence of water parameters on sediment contamination with TM

GLMs showed that dissolved oxygen was the parameter of water that significantly influenced variations of all TM measured in upper sediments of the Gulf of Annaba (Table 5). Indeed, the increase of oxygen levels in water induced a significant decrease ($P<0.05$) in TM concentrations of coastal sediments (Fig. 4). Besides to this negative effect of oxygen, the variation in mercury concentrations was significantly dependent on the temperature and salinity of sea water. According to the GLM, the more these two parameters increase, the concentration of mercury is expected to be high in the sediment. No significant effects ($P>0.05$) were revealed for the rest of water physicochemical parameters on the variation of TM concentrations (Table 5).

3.6. Spatial relationships between water and sediment parameters

The partitioning of variance in the RDA analyzing relationships between concentrations of TM in the sediment and scores of water physicochemical parameters of study sites indicated 43.57% of constrained variance and 56.43% of unconstrained variance. However, the explained constrained eigenvalues were 98.28%, 99.98%, and 100% for the first three RDA axes, respectively. According to the first RDA axis, lead, copper and zinc were the characteristic TM of the Port, Joinoville and Sidi Salem sites, which were positively related to temperature, pH and salinity of water. On the other hand, the negative part of the same axis revealed that the dissolved oxygen was the sole parameter that controlled the distribution of the low levels of TM in the Chapuis and Cape Rosa sites, which were negatively correlated with pH and temperature. Also, the high concentrations of lead and copper in Port site are positively correlated with salinity but negatively with dissolved oxygen. While the second axis of RDA shows that the distribution of the ETM of the Joinoville and Sidi Salem sites is positively conditioned by pH and temperature and negatively by dissolved oxygen and salinity (Fig. 5).

From the intra-set correlations of water physicochemical variables and sediment metal concentrations with the first four axes of RDA and two axes of principal component (PC), the dissolved oxygen was the most influential parameter in axis 1. Dissolved oxygen was negatively and significantly correlated on the first axis ($r=-0.59$, $P=0.001$), but not correlated on the second axis. Temperature, salinity and pH of water showed non-significant correlations with all RDA and PC axes. All measured TMs in the sediment were positively correlated on the first RDA and PC axis. Whereas concentrations of lead, cadmium and mercury were negatively correlated on the second RDA axis. Correlations on the third and fourth axes were generally weak and none of them was statistically significant, except for lead concentrations that was positively correlated on the 3rd RDA axis ($r=0.43$, $P=0.017$) (Table A3).

3.7. Effect of TM in sediments on TM in fish muscles

Overall and for all TMs, the increase of TM concentrations in the sediment induced a significant increase of TM concentrations in muscles of the Flathead grey mullet living in the Gulf of Annaba (Fig. 6). According to values of AIC, the relationship between $TM_{(Muscle)}$ and $TM_{(Sediment)}$ followed a curvilinear regression for copper, lead, cad-

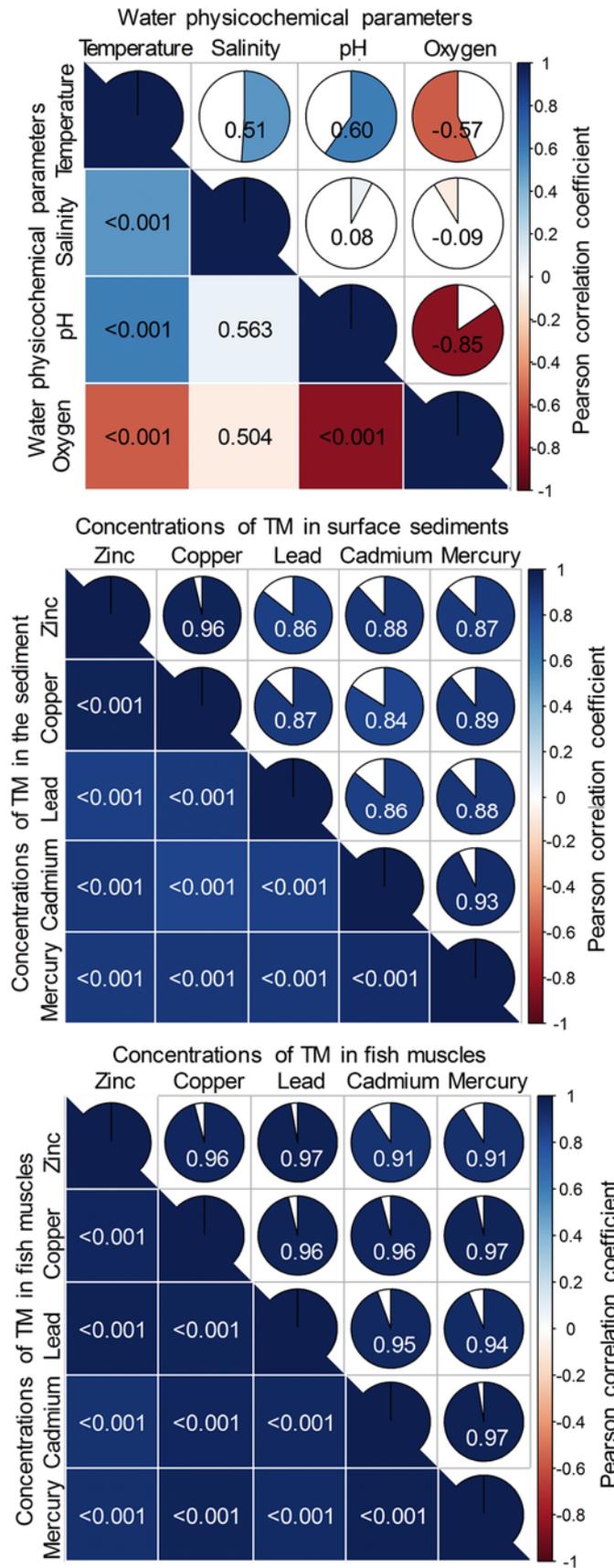


Fig. 3. Correlation matrix between water physicochemical parameters (upper plot), trace metal (TM) concentrations in surface sediments (center plot), and TM concentrations in fish muscles (lower plot) from coasts of the Gulf of Annaba (northeastern Algeria). Pearson correlation test values are represented as correlation coefficients (above diagonals and shown by colour and intensity of shading in pie charts and squares) and *P*-values (below diagonal).

Table 5
Effects of water physicochemical parameters on the variation of TM concentrations in the surface sediments of the Gulf of Annaba, northeastern Algeria.

Metals	Variables	Estimate	2.5% CI	97.5% CI	SE	t-value	P
Zinc	Intercept	1039.4	-3056.0	5134.7	2089.51	0.50	0.623
	Temperature	30.5	-9.2	70.2	20.27	1.51	0.145
	Salinity	35.2	-14.2	84.5	25.15	1.40	0.175
	pH	-251.3	-672.2	169.5	214.72	-1.17	0.253
	Dissolved O ₂	-8.5	-13.4	-3.7	2.49	-3.43	0.002
Copper	Intercept	557.1	-1351.2	2465.4	973.65	0.57	0.572
	Temperature	16.1	-2.4	34.6	9.44	1.70	0.101
	Salinity	18.5	-4.4	41.5	11.72	1.58	0.126
	pH	-148.6	-344.7	47.5	100.05	-1.49	0.150
	Dissolved O ₂	-3.6	-5.9	-1.3	1.16	-3.13	0.004
Lead	Intercept	1175.8	-1937.7	4289.4	1588.57	0.74	0.466
	Temperature	22.6	-7.6	52.8	15.41	1.47	0.155
	Salinity	22.5	-15.0	60.0	19.12	1.18	0.251
	pH	-251.9	-571.9	68.0	163.24	-1.54	0.135
	Dissolved O ₂	-4.8	-8.5	-1.1	1.89	-2.55	0.017
Cadmium	Intercept	-2.8	-30.6	25.0	14.18	-0.20	0.844
	Temperature	0.2	-0.1	0.5	0.14	1.51	0.144
	Salinity	0.3	0.0	0.7	0.17	1.99	0.058
	pH	-0.8	-3.7	2.1	1.46	-0.55	0.586
	Dissolved O ₂	-0.1	-0.1	-0.0	0.02	-3.63	0.001
Mercury	Intercept	0.6	-8.4	9.5	4.56	0.12	0.903
	Temperature	0.1	0.0	0.2	0.04	2.09	0.047
	Salinity	0.1	0.0	0.2	0.05	2.58	0.016
	pH	-0.7	-1.7	0.2	0.47	-1.56	0.131
	Dissolved O ₂	-0.0	-0.0	-0.0	0.01	-3.26	0.003

(2.5% CI, 97.5% CI: lower and upper confidence intervals, SE: standard error, t: t-value, P: probability value, Sig.: statistical significance.)

- * *P* < 0.05.
- ** *P* < 0.01.
- ns *P* > 0.05.

mium and mercury, but a linear trend for zinc. The three-parameter logistic model had the best fit for data of lead, mercury and all TM combined, whereas the data of copper and cadmium were best fitted to four-parameter logistic models (Table 6). The curvilinear regressions indicated that muscle contamination has reached a plateau 'state of saturation' following the current contamination of the sediment. This is true for all metals except for zinc that revealed a linear relationship, i.e. the more zinc increases in the sediments, the more it continues to concentrate in muscles (Fig. 6).

According to summaries of the logistic models (Table 6), all parameters were significantly different from zero (*P* < 0.001), with the exception of parameter A (*P* = 0.301) in the four-parameter logistic model applied for cadmium. The linear regression model for the variation of zinc in fish muscles following zinc concentrations in the sediment could be written as: $Zn_{(Muscle)} = 45.52 + (0.23 \times Zn_{(Sediment)})$. The parameters of the logistic models explaining the curve of $TM_{(Muscle)}$ vs. $TM_{(Sediment)}$ could be written as: $Cu_{(Muscle)} = 1.32 + ((13.45) / (1 + \exp((106.16 - Cu_{(Sediment)}) / 32.71)))$ for copper, $Pb_{(Muscle)} = 2.12 / (1 + 68.37 \times \exp(-23.11 \times Pb_{(Sediment)}))$ for lead, $Cd_{(Muscle)} = -0.02 + ((0.88) / (1 + \exp((1.69 - Cd_{(Sediment)}) / 0.22)))$ for cadmium, $Hg_{(Muscle)} = 0.30 / (1 + 0.30 \times \exp(-2.93 \times Hg_{(Sediment)}))$

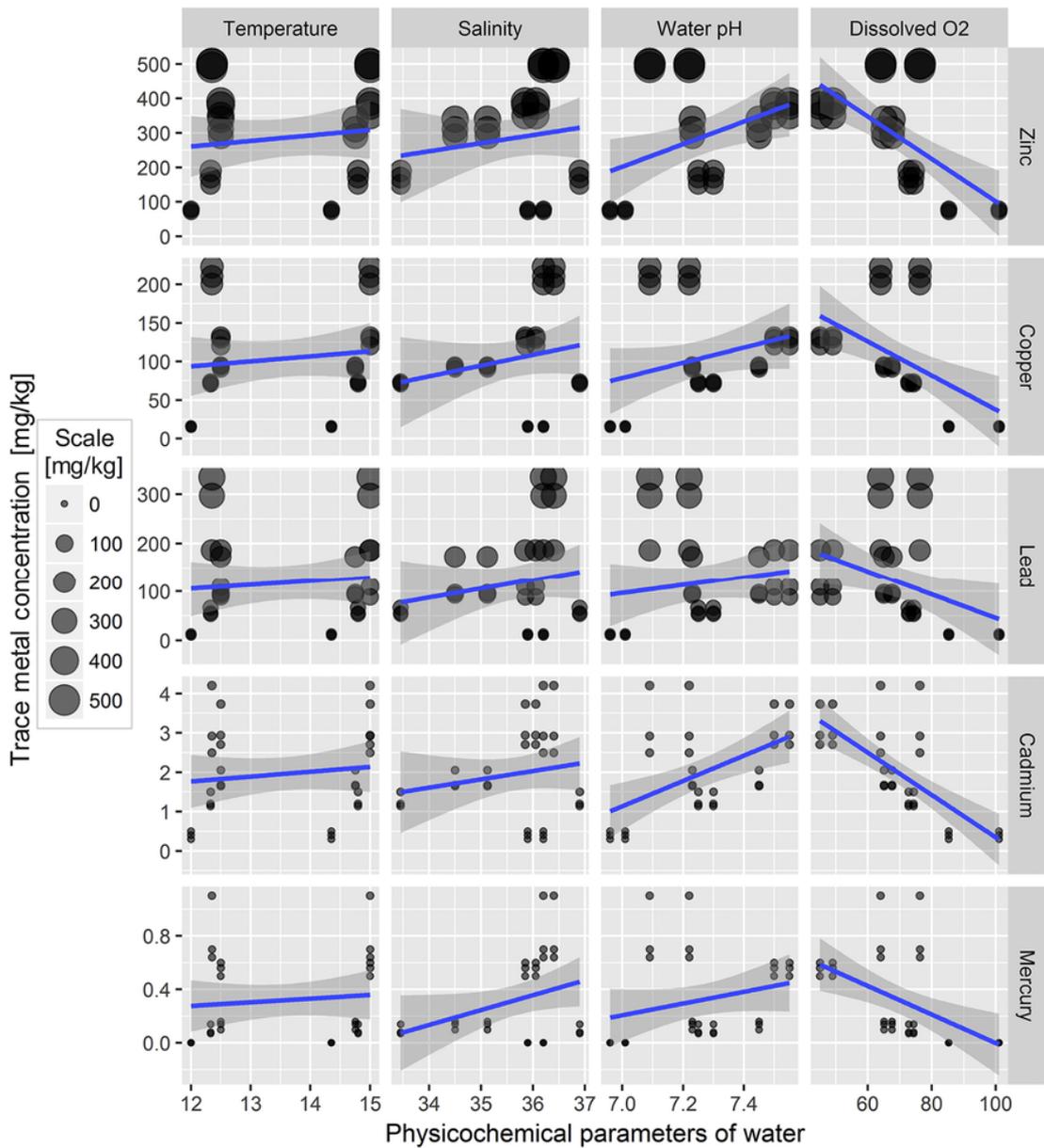


Fig. 4. Relationships between water physicochemical parameters and concentrations of trace metals (Zn, Cu, Pb, Cd, Hg) in the surface sediments of the Gulf of Annaba (northeastern Algeria). The solid lines represent a linear regression with a GLM fit and with 95% confidence regions in light grey.

for mercury, and $All-TM_{(Muscle)} = 200.35 / (1 + 346.16 \times \exp(-309.25 \times All-TM_{(Sediment)}))$ for the sum of all TM combined.

3.8. Dependency between fish biometrics and muscle TM contaminations

Although Fig. 7 shows that the presence of heavy metals in the fish muscle increased with the growth of length and weight, but the GLMs revealed that significant positive relationships were observed only between the fish length and the quantified TM in the fish body ($P < 0.05$). In contract, the growth and increase of fish weight did not induce the increase of heavy metals in fish muscle ($P > 0.05$), for all the metals studied (Table 7).

3.9. Synergetic effects of water, sediment and muscle variables on fish biometrics

According to the GLMMs, no significant effects were revealed for all water physicochemical parameters on total length and body weight of the fish. Whereas concentrations of TM in the muscle showed significant negative effects on the variation of body weight, and similarly for the effects of copper and cadmium on the variations of total length (Table 8). This confirms the results of GLMs from Table 7, where weight did not increase with increasing concentrations of TMs, inversely to the growth of total length that increased with increasing TM in the muscle. On the other hand, no significant effect was found for all the metals measured in the sediment on the biometrics of *M. cephalus*, except for copper and lead, where significant effects on the weight growth of the fish were revealed (Table 8).

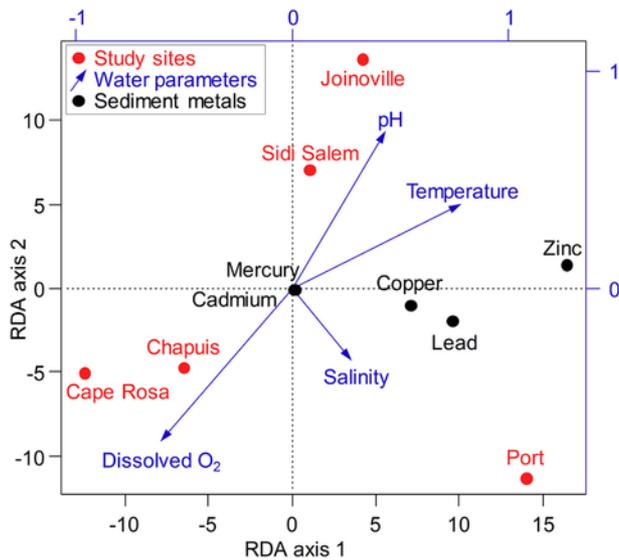


Fig. 5. Redundancy analysis (RDA) diagram displaying relationships between water physicochemical parameters and concentrations of trace metals (Zn, Cu, Pb, Cd, Hg) in the surface sediments of study sites in the Gulf of Annaba (northeastern Algeria).

4. Discussion

4.1. Water and sediment pollution

According to IC values, the classification order of study sites in terms of contamination is as follows: Port>Joinoville>Sidi Salem>Chapuis>Cape Rosa. The high concentrations of trace metal elements in the sediments are recorded in sites located near the river mouth of Wadi Seybouse; this concerns the sites of Sidi Salem and Joinoville as well as the Port of Annaba. These three sites, concentrated on a coastal strip of about 1 km along the Gulf, receive water without prior treatment (Ouali et al., 2008; Belabed et al., 2013a, 2013b). The observed concentrations of metallic pollutants classify the upper sediments of these three sites as the most important risk area in all coasts of Algeria and even in North Africa (Table A2). The order of TM abundances in the sediment is as follows: Zn>Pb>Cu>Cd>Hg (in every site). Thus, the order of TM enrichment of study sites for each metal is: Port>Joinoville>Sidi Salem>Chapuis>Cape Rosa.

The origin of pollutions in the Gulf of Annaba is the large quantity of discharges, exactly 13 sewers discharging all forms of wastes (urban, industrial, mixed with rain water), which make the sea bottom especially of the two sites Joinoville and particularly the port completely anoxic. The high TM levels detected in sediments of Sidi Salem can be explained by the importance of heavy metal inputs that Wadi Seybouse drains from its watershed that is characterized with an important and intensive industrial activity (Khélifi-Touhami et al., 2006; Belabed et al., 2017). Within Seybouse watershed is implanted all the industry that characterizes the region of Annaba such as the

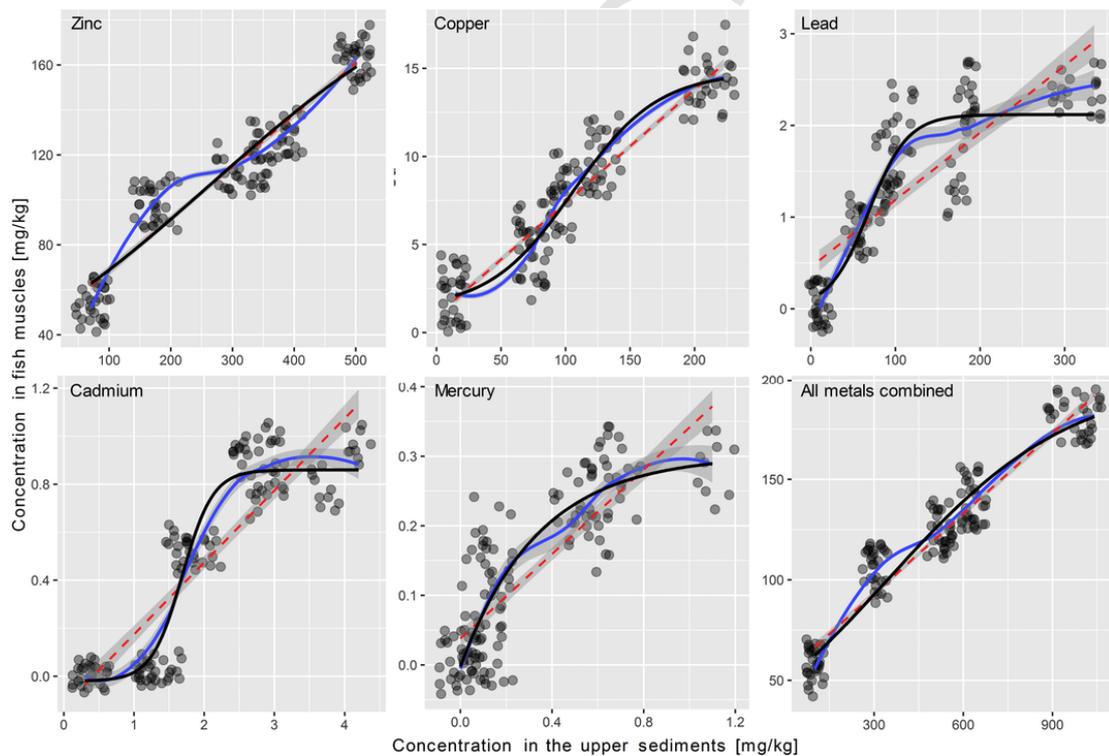


Fig. 6. Relationship between trace metal (TM) concentrations in the sediment and TM concentrations in muscles of the Flathead grey mullet (*Mugil cephalus*) fished from coasts of the Gulf of Annaba (northeastern Algeria). The continuous blue line (—) represents a smoothed locally weighted polynomial (LOESS) curve fitted to the observed data with 95% confidence region in light grey. The dashed red line (---) is a linear regression with a GLM fit, with 95% confidence region in light grey. The black solid line (—) represents the predicted curve from the best-fitted model (GLM for zinc, three-parameter logistic model for copper, mercury, all TM, and three-parameter logistic model for lead and cadmium, see Table 6). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 6

Summary and parameterization of the linear and non-linear modelling of the variation of TM concentrations in muscles of the Flathead grey mullet (*Mugil cephalus*) following TM concentrations in coastal sediments of the Gulf of Annaba (northeastern Algeria). (Est.: estimate, SE: standard error, *t*: *t*-value, *P*: probability value, Sig.: statistical significance, ***: $P < 0.001$, ns: $P > 0.05$, AIC: Akaike's information criterion; $|\Delta AIC|$: absolute value of the relative difference between AICs of the logistic regression and GLM. A, B, C, D: parameters of the three- and four-parameter logistic models).

M in fish muscle	Non-linear regression model (non-linear least squares)						Generalized linear model (normal distribution and identity link)					ΔAIC	
	Parameter	Est.	SE	<i>t</i> -value	<i>P</i>	Sig.	Parameter	Est.	SE	<i>t</i> -value	<i>P</i>		Sig.
Zinc	Three-parameter logistic model (AIC = 1096.4)						GLM (AIC = 1075.5)					20.9	
	A	213.94	14.74	14.52	<0.001	***	Intercept	45.52	1.52	30.01	<0.001		***
	B	264.90	33.81	7.83	<0.001	***	Sediment Zn	0.23	0.00	49.09	<0.001		***
	C	220.91	19.03	11.61	<0.001	***							
Copper	Four-parameter logistic model (AIC = 275.6)						GLM (AIC = 389.6)					114	
	A	1.32	0.21	6.31	<0.001	***	Intercept	0.93	0.13	6.90	<0.001		***
	B	14.77	0.17	86.18	<0.001	***	Sediment Cu	0.06	0.00	58.52	<0.001		***
	C	106.16	1.38	76.72	<0.001	***							
Lead	Three-parameter logistic model (AIC = 115.1)						GLM (AIC = 204.6)					89.5	
	A	2.12	0.05	41.45	<0.001	***	Intercept	0.45	0.06	7.42	<0.001		***
	B	68.37	2.62	26.13	<0.001	***	Sediment Pb	0.01	0.00	18.25	<0.001		***
	C	23.11	2.38	9.72	<0.001	***							
Cadmium	Four-parameter logistic model (AIC = -238.2)						GLM (AIC = -94.4)					143.8	
	A	-0.02	0.02	-1.04	0.301	ns	Intercept	-0.13	0.03	-4.46	<0.001		***
	B	0.86	0.01	57.56	<0.001	***	Sediment Cd	0.30	0.01	24.21	<0.001		***
	C	1.69	0.02	69.16	<0.001	***							
Mercury	Three-parameter logistic model (AIC = -512.0)						GLM (AIC = -440.7)					71.3	
	A	0.30	0.02	19.90	<0.001	***	Intercept	0.04	0.01	6.03	<0.001		***
	B	0.30	0.01	21.77	<0.001	***	Sediment Hg	0.30	0.01	22.01	<0.001		***
	C	2.93	0.40	7.33	<0.001	***							
All TM	Three-parameter logistic model (AIC = 1015.9)						GLM (AIC = 1063.4)					47.5	
	A	200.35	3.60	55.68	<0.001	***	Intercept	53.10	1.33	39.99	<0.001		***
	B	346.16	13.39	25.86	<0.001	***	Sediment TM	0.13	0.00	59.41	<0.001		***
	C	309.25	11.80	26.21	<0.001	***							

Arcelor Mittal steel complex. This industrial area is reputed for being the largest and most diversified industrial hub of Africa (CNERU, 1980). The state of pollution in the region is explained by the lack or even the absence of wastewater treatment sites, aggravated by anarchic urbanization, concentrated on the coast (Idardare et al., 2013; Chasek et al., 2016; Reggam et al., 2017); which has contributed to extend and amplify the degradation of the environment of marine coasts with adverse repercussions on aquatic fauna and flora and even human health. The low TM levels found in Cape Rosa can be explained by the remoteness of this site from the major sources of contamination, but also the hydrodynamics and current patterns prevailing in this area (Ouali et al., 2008; Belabed et al., 2013b).

According to GLMs, the variation of TM concentrations in surface sediments of the Gulf of Annaba is due to the effect of the dissolved oxygen, whereas the other water physicochemical parameters do not have significant effects. This is mostly explained by bacterial activities that depend on the use of oxygen during biodegradation and for all the mechanisms of transforming contaminants into different metabolizable forms (Tessier, 2012; Diop, 2014). Besides, the amount of dissolved oxygen, in turn, is controlled by the seasonality of the water parameters (Fig. 3). In fact, the variations of TM levels in aquatic habitats may be caused by the combined effects of several factors directly correlated with water/sediment physicochemical parameters and the bioavailability and state of metals (Benguedda-Rahal, 2012; Tessier, 2012; Diop, 2014; Diop et al., 2014a, 2014b, 2015). Abiotic factors, in particular water physicochemical factors such as temperature, salinity, dissolved oxygen, and pH, play an essential role in influencing the physicochemical form of metals (i.e. valence state, adsorption-desorption on suspended solid materials) and therefore their bioavailability in the environment (Tessier, 2012; Diop et al., 2014b). It is noteworthy mentioning that these environmental factors are site-specific and vary over time following a precise seasonal pattern (Belabed et al., 2013b; Aydin-Onen et al., 2015; Nadem et al.,

2015; Bachouche et al., 2016; Mortuza and Al-Misned, 2017; Belabed et al., 2017).

The comparisons of observed trace metal levels with those reported in other coastal regions of the Mediterranean and worldwide are given in Table A2. In the study area, the average concentrations of all the metals studied (Zn, Cu, Pb, Cd and Hg) showed values higher than the reference values (Boust, 1981). Current values of Zn are higher than most other coastal regions of Algeria but lower than other adjacent regions (Tunisia, Spain and France). TM levels reported from the Bay of Annaba (Belabed et al., 2013a, 2013b) were of the same order of magnitude as those of this survey. The concentration of cadmium is comparable to or greater than other regions at different ratios. In the Mediterranean, the highest concentrations of Zn, Cu, Pb and Hg were reported in ports of southern France with 15–1880, 5.8–1080, 14–710 and 0.03–40.3 mg/kg, respectively (Tessier, 2012) (Table A2).

4.2. Impact of marine pollution on fish and biota

Following to the limit values of TM concentrations in fish muscles proposed by the European community (European Committee, 2002), the order of enrichment established for different trace metallic elements in *M. cephalus* muscle is: zinc>copper>lead>cadmium>mercury. Similarly, the spatial orders of enrichment of fish muscles for each metal is the following one: Port>Joinville>Sidi Salem>Chapuis>Cape Rosa.

GLMs revealed that TM concentrations are not related to fish weight growth but rather to linear growth. This could be related to the type of growth in this species that has a negative allometric growth (Kumolu-Johnson and Ndimele, 2010). These significant relationships between TM concentrations and fish length are well documented in the literature (Marks et al., 1980; Canli and Atli, 2003; Sacan and Altun, 2011; Waltham et al., 2013). Our results corroborate those reported in the study of Pastor et al. (1996), that found that

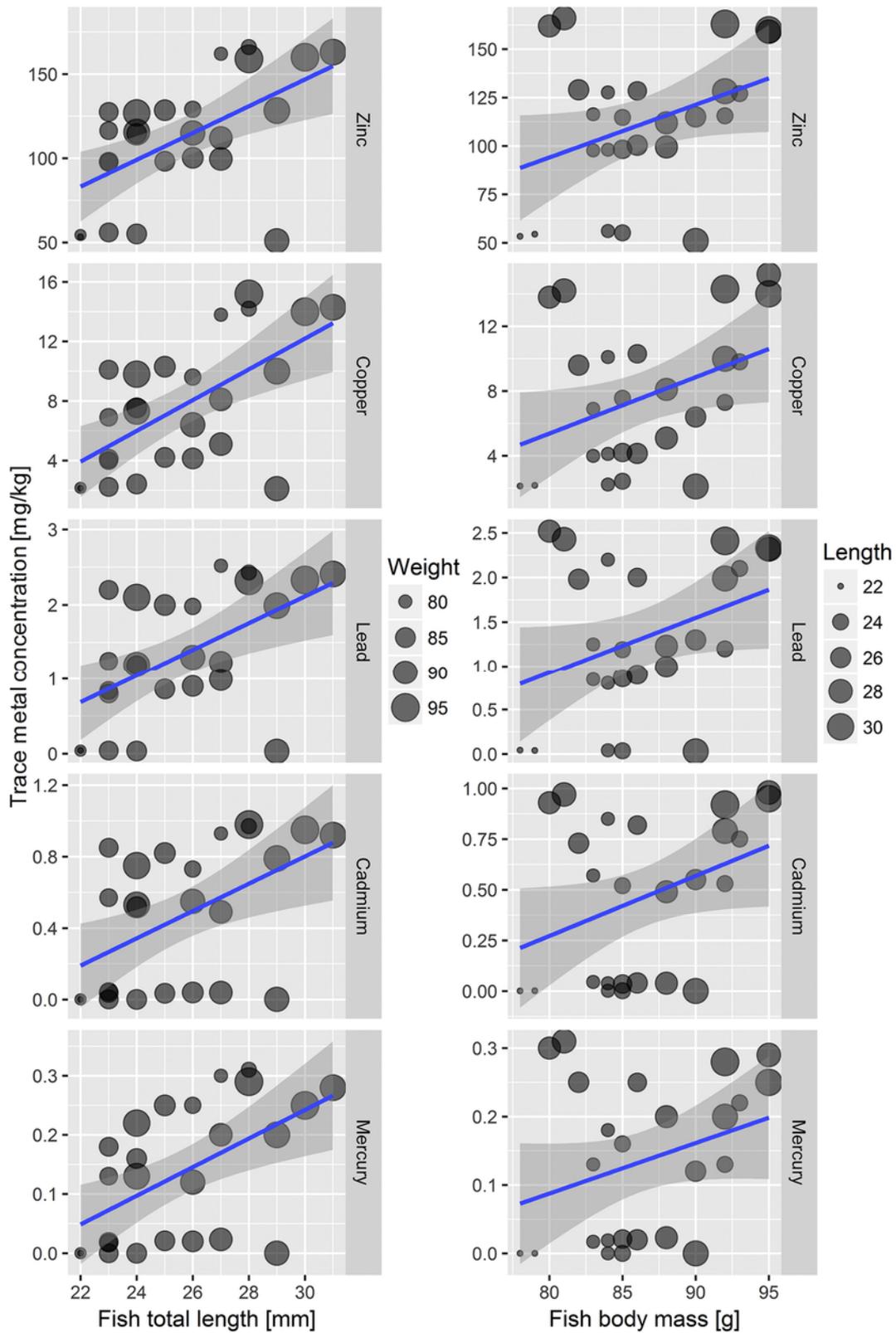


Fig. 7. Relationships between length and body weight of the Flathead grey mullet (*Mugil cephalus*) and concentrations of trace metals (Zn, Cu, Pb, Cd, Hg) in fish muscles at the Gulf of Annaba (northeastern Algeria). The solid blue lines represent a linear regression with a GLM (generalized linear model) fit with 95% confidence regions in light grey. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 7

GLMs testing the relationship between fish length and weight on TM concentrations in muscle of the Flathead grey mullet (*Mugil cephalus*) caught at coasts of the Gulf of Annaba, northeastern Algeria.

TM	Variables	Estimate	2.5% CI	97.5% CI	SE	t-value	P	S
Length	Intercept	-91.74	-213.28	29.80	62.01	-1.48	0.153	n
	Length	7.95	3.22	12.68	2.41	3.29	0.003	*
Copper	Intercept	-18.79	-32.80	-4.79	7.15	-2.63	0.015	*
	Length	1.03	0.49	1.58	0.28	3.71	0.001	*
Lead	Intercept	-3.24	-6.20	-0.27	1.51	-2.14	0.043	*
	Length	0.18	0.06	0.29	0.06	3.03	0.006	*
Cadmium	Intercept	-1.49	-2.87	-0.11	0.71	-2.11	0.046	*
	Length	0.08	0.02	0.13	0.03	2.78	0.011	*
Mercury	Intercept	-0.48	-0.88	-0.09	0.20	-2.41	0.024	*
	Length	0.02	0.01	0.04	0.01	3.10	0.005	*
Weight	Intercept	-123.84	-366.93	119.25	124.03	-1.00	0.328	n
	Weight	2.72	-0.09	5.53	1.43	1.90	0.070	n
Copper	Intercept	-22.46	-51.36	6.43	14.74	-1.52	0.141	n
	Weight	0.35	0.01	0.68	0.17	2.04	0.053	n
Lead	Intercept	-4.13	-9.93	1.68	2.96	-1.39	0.177	n
	Weight	0.06	0.00	0.13	0.03	1.84	0.078	n
Cadmium	Intercept	-2.10	-4.74	0.53	1.34	-1.56	0.132	n
	Weight	0.03	0.00	0.06	0.02	1.91	0.069	n
Mercury	Intercept	-0.50	-1.29	0.28	0.40	-1.25	0.223	n
	Weight	0.01	0.00	0.02	0.00	1.59	0.126	n

(2.5% CI, 97.5% CI: lower and upper confidence intervals, SE: standard error, t: t-value, P: probability value, Sig.: statistical significance.)

** P<0.01.

* P<0.05.

ns P>0.05.

Table 8

Generalized linear mixed model (GLMM) testing the effects of water physicochemical parameters, concentrations of TM in the sediment and in fish muscles on biometrics of the Flathead grey mullet (*Mugil cephalus*) fished at coasts of the Gulf of Annaba, northeastern Algeria.

Parameters	Df	Total length			Body weight		
		χ^2	P	Sig.	χ^2	P	Sig.
Intercept	1	0.24	0.622	ns	3.74	0.053	ns
Water physicochemical parameters							
Temperature	1	0.10	0.747	ns	0.03	0.872	ns
Salinity	1	0.00	0.991	ns	0.00	0.995	ns
pH	1	0.35	0.557	ns	0.07	0.786	ns
Dissolved O ₂	1	0.32	0.574	ns	0.07	0.788	ns
Concentrations of TM in the sediment							
Zinc	1	1.06	0.303	ns	1.44	0.229	ns
Copper	1	3.64	0.056	ns	8.70	0.003	**
Lead	1	1.57	0.210	ns	4.96	0.026	*
Cadmium	1	0.20	0.656	ns	0.14	0.706	ns
Mercury	1	0.04	0.849	ns	0.11	0.737	ns
Concentrations of TM in fish muscles							
Zinc	1	1.62	0.202	ns	8.89	0.003	**
Copper	1	5.21	0.022	*	57.09	0.000	***
Lead	1	0.08	0.775	ns	11.94	0.001	***
Cadmium	1	11.03	0.001	***	26.33	0.000	***
Mercury	1	1.80	0.180	ns	91.99	0.000	***

(Df: degrees of freedom, χ^2 : Chi-squared value of likelihood ratio test, P: probability value, Sig.: statistical significance, ***: P<0.001, **: P<0.01, *: P<0.05, ns: P>0.05)

the accumulation of pollutants in *M. cephalus* muscle increases with its size unlike other fish species, and the study of Marks et al. (1980), that indicated that the concentration of heavy metals in muscle tissues either declined or remained relatively constant with increasing body weight. Canli and Atli (2003), proved that growth in size and weight is affected by TM concentrations.

The statistical results of this study show that all metals accumulate significantly in *M. cephalus* muscle following TM contamination on upper sediments. For some TM, fish muscles have reached satura-

tion state (plateau of a logistic regression model). Among the factors that play an important role in the accumulation of metals in fish tissues, the metabolic activity that determines the relationship between absorption and depuration within fish body. This may also explain the significant relationships between muscle TM concentrations and fish biometrics (Canli and Atli, 2003; Stancheva et al., 2013; Diop et al., 2016a). In addition, the accumulation of heavy metals depends on metal concentrations in both water and sediments and as well on the duration of exposure; all correlated with certain water factors such as salinity, pH, hardness and temperature (Canli and Atli, 2003; Diop et al., 2016a, 2016b). Although *M. cephalus* is known as a pelagic fish, its habitat uses and feeding behaviors tend to be near seabed for exploiting the sediment region; thus the species has a close relationship with upper sediment which explains the relatively high muscle TM concentrations (Bahnasawy et al., 2009; Diop et al., 2016a, 2016b). Douben (1989) indicates that metal accumulation could reach a constant state after a certain age. The stage of fish reproduction can influence metal concentrations, but is rarely included in biomonitoring studies (Yilmaz, 2003).

This study shows that the order of TM accumulation in the muscle of *M. cephalus* obeys the order of TM concentration in the sediments. Our results indicate that this relationship is non-linear (following a three- or four-parameter logistic regressions) for all study metals (Cu, Pb, Cd, Hg) except for zinc, which is linear. The highest TM levels (Table 4) are recorded in fish samples harvested near sites with intense socioeconomic activities: The Port of Annaba (Pb=2.4, Cd=0.95, Hg=0.28 mg/kg DW of muscle), industrial discharges at Joinoville (Pb=2.05, Cd=0.73, Hg=0.22 mg/kg), and the mouth of Wadi Seybouse at Sidi Salem (Pb=1.23, Cd=0.53, Hg=0.14 mg/kg DW of muscle). In addition, the enrichment with metals seems to have several origins: the high levels of lead, cadmium and zinc, on the one hand, have a localized source linked to the reserves of fuel stored near the sites Port, Joinoville, Sidi Salem; and on the other hand, originate from (i) industrial discharges from the steel complex driven into the gulf by waters of Wadi Seybouse, (ii) high road traffic, and (iii) the port activity that is responsible of water contamination with mercury, lead and cadmium. Generally, lead contamination is related to road activities. This element is used as an anti-detonator in gasoline (Liu et al., 2003). Another explanation for the high levels of cadmium, zinc and lead is related to direct untreated discharges from the fertilizer manufacturing plant (Degnon et al., 2012; Diop, 2014; Diop et al., 2015, 2016a, 2016b). Agricultural activities through the use of pesticides and fertilizers may also play a role in increasing concentrations of copper, zinc, mercury and cadmium (Martelli et al., 2006; Chang et al., 2014). On the other hand, the lowest TM values in fish muscle (Table 4) are recorded at Chapuis (Pb=0.87, Cd=0.039, Hg=0.02 mg/kg) and especially Cape Rosa (Pb=0.037, Cd=0.0011 mg/kg, mercury was not detected) that is considered as a reference site far from any human activity.

Since sediment is a reservoir of metals and other pollutants in the aquatic environment (Mwanamoki et al., 2014), fish living near the seabed accurately reflect the concentrations of metallic elements of their habitats, whether in water, sediment or food webs (Çoğun et al., 2006; Marin-Guirao et al., 2008; Ennouri et al., 2013). This is also interrelated to their mobility and food preferences (Kalay et al., 1999; Canli and Atli, 2003; Has-Schön et al., 2006; Ginsberg and Toal, 2009). It is important to mention that the bioaccumulation of metals in marine organisms is not entirely done through the trophic chain (Wang, 2002; Marin-Guirao et al., 2008). Other pathways such as ingestion from surrounding water may also be a cause of metal bioaccumulations (Marin-Guirao et al., 2008). In fact, the assimilation of TM remains linked to the quality of water, food, and sediments, to ecological needs and water concentration gradients and also to other factors such as water salinity and temperature (Pagenkopf, 1983;

Has-Schön et al., 2006; Ginsberg and Toal, 2009). However, because waters of the Gulf of Annaba are heavily loaded with metals (Belabed et al., 2013b), this pathway is most likely suspected to be responsible for the biomagnification of the metals in question.

TM concentrations found in muscles of *M. cephalus* fished in the Gulf of Annaba were compared with documented values from other regions of the world, which are also under human pressure and water pollution resulted from industrial and/or agricultural activities. The biomagnification and bioaccumulation of contaminants in fish continues to be of interest to scientists and environmental managers worldwide (Table A4). Of all the TM elements studied in different regions, only concentrations of cadmium comply with food guidelines and thus posed no risk to human health. Our global review revealed that zinc concentrations (111.50 ± 39.70 mg/kg) recorded in muscles of *M. cephalus* fished from the Gulf of Annaba are higher than those reported in the muscle of the same fish species caught in the rest of the world. Other observed TM levels are intermediate to the documented values. For Zn and Cu, most of the studies indicated levels consistent with food guidelines, with the highest concentrations in Turkey (up to 587 mg/kg for zinc on liver and 749 mg/kg for copper in liver too). For the case of lead, tissue concentrations have exceeded guideline values in several locations. Of all studies documented, 56% of *M. cephalus* are contaminated with this metal. Overall, *M. cephalus* collected in Turkey (Boubonari et al., 2009; Yilmaz, 2009) contained the highest muscle concentrations of Cu, Pb and Zn, which exceeded food guidelines. Tuzen (2009), also recorded very high concentrations of Hg in the muscle of *M. cephalus* from the coasts of Black Sea in Turkey.

5. Conclusion

The consumption of fish from the Port of Annaba and Joinville remains formidable and dangerous with regard to toxicological risks that high TM levels in muscle can cause. Thus, findings of this study lead us to recommend avoiding the consumption of muscles of the Flat-head grey mullet (*M. cephalus*) harvested at highly polluted sites (The Port and Joinville) in the Gulf of Annaba. We advise to avoid their use in both human and animal consumptions. The observed positive relationship between TM concentrations in sediments and fish tissues indicates that these elements are derived from a common origin, from anthropogenic activities. The enrichment with trace metallic elements in the Gulf of Annaba is linked to the inputs of domestic, harborial, industrial and agricultural origins that discharge wastewater into the sea without any appropriate prior treatment. Accordingly, the high and dangerous levels of bioaccumulation of Zn, Pb and Cd in tissues of *M. cephalus* from the Gulf of Annaba are alarming to encourage decision makers and responsible authorities to take the necessary measures to prevent these metals from being transmitted into the human body. Even if such actions are effectively applied, continuous surveillance and biomonitoring should be carried out mainly in polluted areas, especially at the Port where very high metal loads of all metals are recorded. A regular monitoring program for heavy metals is recommended to protect these compartments and to reduce environmental and health risks. Local environmental managers are strongly advised to identify sources of bulk contaminants and then implement a program of continuing monitoring and maintenance of these sources to rehabilitate and restore the marine environment.

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.377>.

Funding

This study was not funded by any sources.

Conflicts of interest

The authors declare no conflict of interest.

Authors' contributions

BEB and NO conceived and designed the study. BEB and NO conducted the experiment and laboratory work. BEB contributed with data of the study area. HC analyzed the data. HC, NO and BEB drafted and revised the manuscript. All authors have read and approved the manuscript.

Uncited references

- Afri-Mehennaoui et al., 2004
- Ambedkar and Muniyan, 2011
- ANZFA, 1999
- Authman and Abbas, 2007
- Azzaoui, 1993
- Bahhari et al., 2017
- Bebbington et al., 1977
- Belabed et al., 2011
- Ben Bouih et al., 2005
- Casado-Martínez et al., 2006
- Chen et al., 2004
- Chouba et al., 2007
- Di Leo et al., 2013
- Djedjibegovic et al., 2012
- Dural et al., 2006
- Dural et al., 2007
- Elnabris et al., 2013
- Fang et al., 2004
- Friás-Espericueta et al., 2010
- Friás-Espericueta et al., 2011
- Genç and Yilmaz, 2017
- Hamza-Chaffai et al., 1996
- Karadede and Ünlü, 2000
- Keshav and Achyuthan, 2015
- Khaled, 2004
- Khoshnood et al., 2012
- Lakshmanasenthil et al., 2013
- Laxmi Priya et al., 2011
- Marmulla and Rösch, 1990
- M'barek, 1995
- Nakhle, 2003
- Padmini et al., 2009
- Ravichandran and Manickam, 2012
- Ruelas-Inzunza et al., 2010
- Saad and Fahmy, 1985
- Saad et al., 1985
- Saleshrani and Prabhakar, 2013a
- Saleshrani and Prabhakar, 2013b
- Suresh et al., 2015
- Türkmen et al., 2006
- Uluozlu et al., 2007
- Windom et al., 1973
- Yilmaz, 2005
- Yipel and Yarsan, 2014
- Zonta et al., 2007

References

- Abdennour, C., Smith, B.D., Boulakoud, M.S., Samraoui, B., Rainbow, P.S., 2000. Trace metals in shrimps and sediments from Algerian water. *J. Catal. Mat. Env* 3, 9–12.
- ABRMC, 1991. Pollution du Rhône. Synthèse des connaissances, Ministère de l'Environnement Français. Lyon: Agence du Bassin du Rhône Méditerranée Corse 'ABRMC'.
- AFNOR, 1986. Essai des eaux. Dosage de dix éléments métalliques (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Pb) par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme NF-T. La Plaine St Denis, France: AFNOR Editions. 90–112.
- Afri-Mehennaoui, F.Z., Sahli, L., Mehennaoui, S., 2004. Assessments of sediment trace metal level and biological quality of Rhumel River by using multivariate analysis. *Environmetrics* 15 (5), 435–446. <https://doi.org/10.1002/env.686>.
- Ambedkar, G., Muniyan, M., 2011. Accumulation of metals in the five commercially important freshwater fishes available in vellar river, Tamil Nadu, India. *Arch. Appl. Sci. Res* 3, 261–264.
- ANZFA, 1999. Contaminants in food—metals, Proposal P158. Australia and New Zealand Food Authority, Food safety standards costs and benefits: an analysis of the regulatory impact of the proposed national food safety reforms. Australian New Zealand Food Authority, Canberra, Issue 47.
- Arnone, R.A., Wiesenburg, D.A., Saunders, K.D., 1990. The origin and characteristics of the Algerian current. *J Geophys Res: Oceans* 95 (C2), 1587–1598. <https://doi.org/10.1029/JC095iC02p01587>.
- Authman, M.M., Abbas, H.H., 2007. Accumulation and distribution of copper and zinc in both water and some vital tissues of two fish species (*Tilapia zillii* and *Mugil cephalus*) of Lake Qarun, Fayoum Province, Egypt. *Pak. J. Biol. Sci.* 10 (13), 2106–2122. <https://doi.org/10.3923/pjbs.2007.2106.2122>.
- Aydin-Onen, S., Kucuksezgin, F., Kocak, F., Açik, S., 2015. Assessment of heavy metal contamination in *Hediste diversicolor* (OF Müller, 1776), *Mugil cephalus* (Linnaeus, 1758), and surface sediments of Bafa Lake (Eastern Aegean). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22 (11), 8702–8718. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-4047-5>.
- Azzaoui, S., 1993. Géochimie de certains métaux lourds dans les sédiments de la lagune de Ghar El Melh. University of Tunis II, Tunisia, DEA dissertation.
- Bachouche, S., Houma, F., Rabah, B., 2016. Risk assessment of heavy metal in surface sediments from Algiers harbor (Algeria). *Int. J. Sci Knowl.* 5 (1), 32–40. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.25418.57284>.
- Bahhari, A.H., Al-Switi, I.N., Al-Rajab, A.J., 2017. Concentration of heavy metals in tissues of *Mugil cephalus* and *Lethrinus miniatus* from Jazan Coast, Saudi Arabia. *Nat. Environ. Pollut. Technol.* 16 (2), 647.
- Bahnasawy, M., Khidr, A.A., Dheina, N., 2009. Seasonal variations of heavy metals concentrations in mullet, *Mugil cephalus* and *Liza ramada* (Mugilidae) from Lake Manzala, Egypt. *J. Appl. Sci. Res.* 5 (7), 845–852.
- Bebbington, G.N., Mackay, N.J., Chvojka, R., Williams, R.J., Dunn, A., Auty, E.H., 1977. Heavy metals, selenium and arsenic in nine species of Australian commercial fish. *Mar. Freshw. Res.* 28 (3), 277–286. <https://doi.org/10.1071/MF9770277>.
- Belabed, B.E., Djabourabi, A., Bensouilah, M., 2008. Teneurs en Plomb, Cadmium, Mercure et Zinc relevées dans la chair de la moule, *Perna perna*, dans le littoral d'Annaba. Synthèse. *Revue des Sciences et de la Technologie* 18, 12–22.
- Belabed, B.E., Bendjema, A., Boudjelida, H., Djabri, L., Bensouilah, M., 2011. Evaluation of the metal contaminations in the surface sediments of the Oubeira lagoon, national park of El Kala, Algeria. *Arch. Appl. Sci. Res* 3 (4), 51–62.
- Belabed, B.E., Frossard, V., Dhib, A., Turki, S., Aleya, L., 2013. What factors determine trace metal contamination in Lake Tonga (Algeria)? *Environ. Monit. Assess.* 185 (12), 9905–9915. <https://doi.org/10.1007/s10661-013-3300-6>.
- Belabed, B.E., Laffray, X., Dhib, A., Fertouna-Belakhal, M., Turki, S., Aleya, L., 2013. Factors contributing to heavy metal accumulation in sediments and in the intertidal mussel *Perna perna* in the Gulf of Annaba (Algeria). *Mar. Pollut. Bull.* 74 (1), 477–489. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.06.004>.
- Belabed, B.E., Meddour, A., Samraoui, B., Chenchouni, H., 2017. Modeling seasonal and spatial contamination of surface waters and upper sediments with trace metal elements across industrialized urban areas of the Seybouse watershed in North Africa. *Environ. Monit. Assess.* 189 (6), 265. <https://doi.org/10.1007/s10661-017-5968-5>.
- Ben Ameer, W., de Lapuente, J., El Megdiche, Y., Barhoumi, B., Trabelsi, S., Camps, L., Serret, J., Ramos-López, D., Gonzalez Linares, J., Driss, M.R., Borràs, M., 2012. Oxidative stress, genotoxicity and histopathology biomarker responses in mullet (*Mugil cephalus*) and sea bass (*Dicentrarchus labrax*) liver from Bizerte Lagoon (Tunisia). *Mar. Pollut. Bull.* 64 (2), 241–251. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.11.026>.
- Ben Bouih, H., Nassali, H., Leblans, M., Srhiri, A., 2005. Contamination en métaux traces des sédiments du lac Fouarat (Maroc). *Afrique Sci.* 1 (1) <https://doi.org/10.4314/afsci.v1i1.35403>.
- Benguadda-Rahal, W., 2012. Contribution à l'étude de la bioaccumulation métallique dans les sédiments et différents maillons de la chaîne trophique du littoral extrême ouest algérien. University of Tlemcen, Algeria, Doctoral thesis.
- Bervoets, L., Voets, J., Covaci, A., Chu, S., Qadah, D., Smolders, R., et al., 2005. Use of transplanted zebra mussels (*Dreissena polymorpha*) to assess the bioavailability of microcontaminants in Flemish surface waters. *Environ. Sci. Technol.* 39 (6), 1492–1505. <https://doi.org/10.1021/es049048t>.
- Bird, D.J., Rotchell, J.M., Hesp, S.A., Newton, L.C., Hall, N.G., Potter, I.C., 2008. To what extent are hepatic concentrations of heavy metals in *Anguilla anguilla* at a site in a contaminated estuary related to body size and age and reflected in the metallothionein concentrations? *Environ. Pollut.* 151 (3), 641–651. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.03.018>.
- Bisone, S., 2012. Décontamination de sols contaminés par du cuivre du zinc et des HAP provenant de déchets métallurgiques. University of Québec, Canada, Doctoral thesis.
- Boubonari, T., Kevrekidis, T., Malea, P., 2009. Metal (Fe, Zn, Cu, Pb and Cd) concentration patterns in components of a macrophyte-based coastal lagoon ecosystem. *Hydrobiologia* 635 (1), 27. <https://doi.org/10.1007/s10750-009-9858-x>.
- Boucetta, S., Beldi, H., Draredja, B., 2016. Effects of metal pollution on the activities of acetylcholinesterase and glutathione-S-transferase in *Porcus (Osilinus) turbinatus* (Gastropoda, Trochidae) of the coast East-Algerian. *Adv. Environ. Biol.* 10 (5), 46–61.
- Boust, D., 1981. Métaux traces dans l'estuaire de la Seine et ses abords (Ph.D. thesis). University of Caen.
- Buggy, C.J., Tobin, J.M., 2008. Seasonal and spatial distribution of metals in surface sediment of an urban estuary. *Environ. Pollut.* 155 (2), 308–319. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.11.032>.
- Calamari, D., Naeve, H. (Eds.), 1994. *Revue de la pollution dans l'environnement aquatique africain*. Vol. 25, Food & Agriculture Organisation (FAO), Roma.
- Canli, M., Atli, G., 2003. The relationships between heavy metal (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) levels and the size of six Mediterranean fish species. *Environ. Pollut.* 121 (1), 129–136. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00194-X](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00194-X).
- Casado-Martínez, M.C., Buceta, J.L., Belzunce, M.J., DelValls, T.A., 2006. Using sediment quality guidelines for dredged material management in commercial ports from Spain. *Environ. Int.* 32 (3), 388–396. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2005.09.003>.
- Chang, C.Y., Yu, H.Y., Chen, J.J., Li, F.B., Zhang, H.H., Liu, C.P., 2014. Accumulation of heavy metals in leaf vegetables from agricultural soils and associated potential health risks in the Pearl River Delta, South China. *Environ. Monit. Assess.* 186 (3), 1547–1560. <https://doi.org/10.1007/s10661-013-3472-0>.
- Chasek, P.S., Downie, D.L., Brown, J.W., 2016. *Global environmental politics*, 7th ed. Taylor & Francis Group, Oxford, UK.
- Chen, M.H., 2002. Baseline metal concentrations in sediments and fish, and the determination of bioindicators in the subtropical Chi-ku Lagoon, SW Taiwan. *Mar. Pollut. Bull.* 44 (7), 703–714. <https://doi.org/10.1002/2526X/02/S>.
- Chen, Y.C., Chen, C.Y., Hwang, H.J., Chang, W.B., Yeh, W.J., Chen, M.H., 2004. Comparison of the metal concentrations in muscle and liver tissues of fishes from the Erren River, southwestern Taiwan, after the restoration in 2000. *J. Food Drug Anal.* 12 (4), 358–366.
- Cheng, S., 2003. Heavy metal pollution in China: origin, pattern and control. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 10 (3), 192–198. <https://doi.org/10.1065/espr2002.11.141.1>.
- Chouba, L., Kraiem, M., Njimi, W., Tissaoui, C.H., Thompson, J.R., Flower, R.J., 2007. Seasonal variation of heavy metals (Cd, Pb and Hg) in sediments and in mullet, *Mugil cephalus* (Mugilidae), from the Ghar El Melh Lagoon (Tunisia). *Transitional Waters Bull* 1 (4), 45–52. <https://doi.org/10.1285/i1825229Xv1n4p45>.
- CNERU, 1980. Recueil sur la zone industrielle d'El-Hadjar, Algeria. Etudes et réalisations en urbanisme. Centre National d'Etudes et de Recherche appliquée en Urbanisme (CNERU), Ministère de l'Habitat, de l'Urbanisme et de la Ville, Algiers.
- Çoğun, H.Y., Yüzereröglü, T.A., Firat, G., Gök, G., Kargin, F., 2006. Metal concentrations in fish species from the Northeast Mediterranean Sea. *Environ. Monit. Assess.* 121 (1), 429–436. <https://doi.org/10.1007/s10661-005-9142-0>.
- Crawley, M.J., 2013. *The R Book*, 2nd ed John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK, 715–739.
- Degnon, R.G., Dahouenon-Ahoussi, E., Adjou, E.S., Soumanou, M.M., Dolganova, N.V., Sohounhloue, D.C.K., 2012. Heavy metal contamination of the Nokoué Lake (southern Benin) and the dynamic of their distribution in organs of some fish's species (*Mugil cephalus* L. and *Tilapia guineensis*). *J. Anim. Sci. Adv.* 2 (7), 589–595.
- Di Leo, A., Annicchiarico, C., Cardellicchio, N., Spada, L., Giandomenico, S., 2013. Trace metal distributions in Posidonia oceanica and sediments from Taranto Gulf (Ionian Sea, Southern Italy). *Mediterr. Mar. Sci.* 14 (1), 204–213. <https://doi.org/10.12681/mms.316>.
- Diop, C., 2014. Etude de la contamination, de la spéciation et de la biodisponibilité des éléments traces métalliques dans les eaux et sédiments côtiers et estuariens au Sénégal: Evaluation de la toxicité potentielle. Univ. Lille, PhD thesis, 1.
- Diop, S., Barusseau, J.P., Descamps, C. (Eds.), 2014. The land/ocean interactions in the coastal zone of West and Central Africa. Springer <https://doi.org/10.1007/978-3-319-06388-1>.
- Diop, C., Dewaelé, D., Diop, M., Touré, A., Cabral, M., Cazier, F., Ouddane, B., 2014. Assessment of contamination, distribution and chemical speciation of trace metals in water column in the Dakar coast and the Saint Louis estuary from Senegal, West Africa. *Mar. Pollut. Bull.* 86 (1), 539–546. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.06.051>.
- Diop, C., Dewaelé, D., Cazier, F., Diouf, A., Ouddane, B., 2015. Assessment of trace metals contamination level, bioavailability and toxicity in sediments from Dakar

- coast and Saint Louis estuary in Senegal, West Africa. *Chemosphere* 138, 980–987. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.041>.
- Diop, M., Howsam, M., Diop, C., Cazier, F., Goossens, J.F., Diouf, A., Amara, R., 2016. Spatial and seasonal variations of trace elements concentrations in liver and muscle of round Sardinelle (*Sardinella aurita*) and Senegalese sole (*Solea senegalensis*) along the Senegalese coast. *Chemosphere* 144, 758–766. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.08.085>.
- Diop, M., Howsam, M., Diop, C., Goossens, J.F., Diouf, A., Amara, R., 2016. Assessment of trace element contamination and bioaccumulation in algae (*Ulva lactuca*), mussels (*Perna perna*), shrimp (*Penaeus kerathurus*), and fish (*Mugil cephalus*, *Saratherondon melanotheron*) along the Senegalese coast. *Mar. Pollut. Bull.* 103 (1), 339–343. <https://doi.org/10.1016/j.marpollbul.2015.12.038>.
- Djedjibegovic, J., Larssen, T., Skrbo, A., Marjanović, A., Sober, M., 2012. Contents of cadmium, copper, mercury and lead in fish from the Neretva river (Bosnia and Herzegovina) determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). *Food Chem.* 131 (2), 469–476. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.09.009>.
- Dural, M., Göksoy, M.L., Özak, A.A., Derici, B., 2006. Bioaccumulation of some heavy metals in different tissues of *Dicentrarchus labrax* L, 1758, *Sparus aurata* L, 1758 and *Mugil cephalus* L, 1758 from the Camlik lagoon of the eastern coast of Mediterranean (Turkey). *Environ. Monit. Assess.* 118 (1–3), 65–74. <https://doi.org/10.1007/s10661-006-0987-7>.
- Dural, M., Göksoy, M.Z.L., Özak, A.A., 2007. Investigation of heavy metal levels in economically important fish species captured from the Tuzla lagoon. *Food Chem.* 102 (1), 415–421. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.03.001>.
- El Zrelli, R., Courjault-Radé, P., Rabaoui, L., Castet, S., Michel, S., Bejaoui, N., 2015. Heavy metal contamination and ecological risk assessment in the surface sediments of the coastal area surrounding the industrial complex of Gabes city, Gulf of Gabes, SE Tunisia. *Mar. Pollut. Bull.* 101 (2), 922–929. <https://doi.org/10.1016/j.marpollbul.2015.10.047>.
- Elnabris, K.J., Muzayed, S.K., El-Ashgar, N.M., 2013. Heavy metal concentrations in some commercially important fishes and their contribution to heavy metals exposure in Palestinian people of Gaza strip (Palestine). *J. Assoc. Arab Univ. Basic Appl. Sci.* 13 (1), 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.jaubas.2012.06.001>.
- Ennouri, R., Mili, S., Chouba, L., 2013. Metallic contamination of red mullet (*Mullus barbatus*) and round Sardinella (*Sardinella aurita*) from the Gulf of Tunis. *Cybius* 37 (1–2), 49–59.
- European Committee, 2002. Communautés Européennes numéro 221/2002 de la commission du 6 février 2002. Portant fixation de teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires. *J. Officiel des Communautés Européennes*(37/4, 37/5 et 37/6).
- Fang, J., Wang, K.X., Tang, J.L., Wang, M., Ren, S.J., Wu, H.Y., Wang, J., 2004. Copper, lead, zinc, cadmium, mercury, and arsenic in marine products of commerce from Zhejiang coastal area, China, May 1998. *B. Environ. Contam. Tox.* 73 (3), 583–590. <https://doi.org/10.1007/s00128-004-0468-z>.
- FAO/WHO, 1989. Evaluation of certain food additives and the contaminants mercury, lead and cadmium. In: WHO Technical Report, Series No. 505.
- Farkas, A., Salánki, J., Specziár, A., 2003. Age- and size-specific patterns of heavy metals in the organs of freshwater fish *Abramis brama* L. populating a low-contaminated site. *Water Res.* 37 (5), 959–964. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00447-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00447-5).
- Fazio, F., Piccione, G., Tribulato, K., Ferrantelli, V., Giangrosso, G., Arfuso, F., Faggio, C., 2014. Bioaccumulation of heavy metals in blood and tissue of striped mullet in two Italian lakes. *J. Aquat. Anim. Health* 26 (4), 278–284. <https://doi.org/10.1080/08997659.2014.938872>.
- Friás-Espéricueta, M.G., Quintero-Alvarez, J.M., Osuna-López, J.I., Sanchez-Gaxiola, C.M., López-López, G., Izaguirre-Fierro, G., Voltolina, D., 2010. Metal contents of four commercial fish species of NW Mexico. *B. Environ. Contam. Tox.* 85 (3), 334–338. <https://doi.org/10.1007/s00128-010-0092-z>.
- Friás-Espéricueta, M.G., Osuna-Lopez, J.I., Jimenez-Vega, M.A., Castillo-Bueso, D., Muy-Rangel, M.D., Rubio-Carrasco, W., et al., 2011. Cadmium, copper, lead and zinc in *Mugil cephalus* from seven coastal lagoons on NW Mexico. *Environ. Monit. Assess.* 182 (1–4), 133–139. <https://doi.org/10.1007/s10661-010-1864-y>.
- Genç, T.O., Yılmaz, F., 2017. Metal accumulations in water, sediment, crab (*Callinectes sapidus*) and two fish species (*Mugil cephalus* and *Anguilla anguilla*) from the Köyceğiz lagoon system—Turkey: an index analysis approach. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 99 (2), 173–181. <https://doi.org/10.1007/s00128-017-2121-7>.
- Gharsallah, Z., 2005. Evaluation de la pollution du littoral d'Annaba: qualité microbiologique de l'eau et teneur en métaux lourds du sédiment superficiel. Magister Thesis University of Annaba, Algeria.
- Ginsberg, G.L., Toal, B.F., 2009. Quantitative approach for incorporating methylmercury risks and omega-3 fatty acid benefits in developing species-specific fish consumption advice. *Environ. Health Perspect.* 117 (2), 267–275. <https://doi.org/10.1289/ehp.11368>.
- Gochfeld, M., 2003. Cases of mercury exposure, bioavailability, and absorption. *Ecotox Environ Safe* 56 (1), 174–179. [https://doi.org/10.1016/S0147-6513\(03\)00060-5](https://doi.org/10.1016/S0147-6513(03)00060-5).
- Grouhel, A., Thébaud, M.J., Chiffolleau, J.F., Auger, D., 2003. Dosage de certains métaux dans les sédiments et les matières en suspension par absorption atomique. Editions Quae, Paris.
- Gueddah, D., 2003. Evaluation de la pollution industrielle et urbaine dans la région de Skikda: impact sur l'écosystème marin côtier. Magister Thesis University of Annaba, Algeria.
- Hamza-Chaffai, A., Romeo, M., El Abed, A., 1996. Heavy metals in different fishes from the middle eastern coast of Tunisia. *B. Environ. Contam. Tox.* 56 (5), 766–773. <https://doi.org/10.1007/s001289900112>.
- Has-Schön, E., Bogut, I., Strelec, I., 2006. Heavy metal profile in five fish species included in human diet, domiciled in the end flow of River Neretva (Croatia). *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 50 (4), 545–551. <https://doi.org/10.1007/s00244-005-0047-2>.
- IAEA, 2003. Trace elements and methylmercury in fish tissue. Reference material. Vienna, IAEA-407.
- IAEA, 2004. Trace elements and methylmercury in marine sediment. Reference material. Vienna, IAEA-433.
- Idardare, Z., Moukrim, A., Chiffolleau, J.F., Ait Alla, A., Auger, D., Rozuel, E., 2013. Evaluation de la contamination métallique dans deux lagunes marocaines: Khnifiss et Oualidia. *Revue Marocaine des Sciences Agronomiques et Vétérinaires* 1 (2), 37–46.
- Kalay, M., Ay, , Canli, M., 1999. Heavy metal concentrations in fish tissues from the Northeast Mediterranean Sea. *B. Environ. Contam. Tox.* 63 (5), 673–681. <https://doi.org/10.1007/s001289901033>.
- Karadede, H., Ünlü, E., 2000. Concentrations of some heavy metals in water, sediment and fish species from the Atatürk dam Lake (Euphrates), Turkey. *Chemosphere* 41 (9), 1371–1376. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00563-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00563-9).
- Keshav, N., Achyuthan, H., 2015. Late Holocene continental shelf sediments, off Cuddalore, East coast, Bay of Bengal, India: geochemical implications for source-area weathering and provenance. *Quat. Int.* 371, 209–218. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2015.03.002>.
- Khaled, A., 2004. Heavy metals concentrations in certain tissues of five commercially important fishes from El-Mex Bay, Alexandria, Egypt. *Egypt. J. Aquat. Biol. Fish.* 8, 51–64.
- Khélifi-Touhami, M., Ounissi, M., Saker, I., Haridi, A., Djorfi, S., Abdenour, C., 2006. The hydrology of the Mafrag estuary (Algeria): transport of inorganic nitrogen and phosphorus to the adjacent coast. *J. Food Agri. Environ.* 4 (2), 340–346.
- Khemis, I.B., Aridh, N.B., Hamza, N., M'Hetli, M., Sadok, S., 2017. Heavy metals and minerals contents in pikeperch (*Sander lucioperca*), carp (*Cyprinus carpio*) and flathead grey mullet (*Mugil cephalus*) from Sidi Salem reservoir (Tunisia): health risk assessment related to fish consumption. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24 (24), 19494–19507. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9586-0>.
- Khoshnood, Z., Khoshnood, R., Mokhlesi, A., Ehsanpour, M., Afkhami, M., 2012. Determination of Cd, Pb, Hg, Cu, Fe, Mn, Al, As, Ni and Zn in important commercial fish species in northern of Persian gulf. *J. Cell Anim. Biol.* 6 (1), 1–9. <https://doi.org/10.5897/JCAB11.078>.
- Kumolu-Johnson, C.A., Ndimele, P.E., 2010. Length-weight relationships and condition factors of twenty-one fish species in Ologe Lagoon, Lagos, Nigeria. *Asian J. Agri. Sci.* 2 (4), 174–179.
- Lakshmanasenthil, S., Vinothkumar, T., Ajithkumar, T.T., Marudhupandi, T., Veetil, D.K., Ganeshamurthy, R., Balasubramanian, T., 2013. Harmful metals concentration in sediments and fishes of biologically important estuary, Bay of Bengal. *J. Environ. Health Sci. Eng.* 11 (1), 33. <https://doi.org/10.1186/2052-336X-11-33>.
- Langston, W.J., 1990. Toxic effects of metals and the incidence of marine ecosystems. In: Furness, R.W., Rainbow, P.S. (Eds.), *Heavy Metals in the Marine Environment*. CRC Press, New York.
- Larrose, A., Coyne, A., Schäfer, J., Blanc, G., Massé, L., Maneux, E., 2010. Assessing the current state of the Gironde Estuary by mapping priority contaminant distribution and risk potential in surface sediment. *Appl. Geochem.* 25 (12), 1912–1923. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.10.007>.
- Laxmi Priya, S., Senthilkumar, B., Hariharan, G., Paneer Selvam, A., Purvaja, R., Ramesh, R., 2011. Bioaccumulation of heavy metals in mullet (*Mugil cephalus*) and oyster (*Crassostrea madrasensis*) from Pulicat lake, south east coast of India. *Toxicol. Ind. Health* 27 (2), 117–126. <https://doi.org/10.1177/0748233710381892>.
- Liu, W.X., Li, X.D., Shen, Z.G., Wang, D.C., Wai, O.W.H., Li, Y.S., 2003. Multivariate statistical study of heavy metal enrichment in sediments of the Pearl River estuary. *Environ. Pollut.* 121 (3), 377–388. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00234-8](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00234-8).
- Malik, N., Biswas, A.K., Qureshi, T.A., Borana, K., Virha, R., 2010. Bioaccumulation of heavy metals in fish tissues of a freshwater lake of Bhopal. *Environ. Monit. Assess.* 160 (1), 267–276. <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0693-8>.
- Marin-Guirao, L., Lloret, J., Marin, A., 2008. Carbon and nitrogen stable isotopes and metal concentration in food webs from a mining-impacted coastal lagoon. *Sci. Total Environ.* 393 (1), 118–130. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.12.023>.
- Marks, P.J., Plaskett, D., Potter, I.C., Bradley, J.S., 1980. Relationship between concentration of heavy metals in muscle tissue and body weight of fish from the swan-Avon estuary, Western Australia. *Mar. Freshw. Res.* 31 (6), 783–793. <https://doi.org/10.1071/MF9800783>.
- Marmulla, G., Rösch, R., 1990. Maximum daily ration of juvenile fish fed on living natural zooplankton. *J. Fish Biol.* 36 (6), 789–801. <https://doi.org/10.1111/j.1095-8649.1990.tb05628.x>.

- Martelli, A., Rousselet, E., Dycke, C., Bouron, A., Moulis, J.M., 2006. Cadmium toxicity in animal cells by interference with essential metals. *Biochimie* 88 (11), 1807–1814. <https://doi.org/10.1016/j.biochi.2006.05.013>.
- M'barek, N.B., 1995. Impact des ouvrages sur l'équilibre de l'écosystème: Lac Ichkeul. DEA dissertation, Univ. Tunis2.
- Medeiros, R.J., dos Santos, L.M.G., Freire, A.S., Santelli, R.E., Braga, A.M.C., Krauss, T.M., Jacob, S.D.C., 2012. Determination of inorganic trace elements in edible marine fish from Rio de Janeiro State, Brazil. *Food Control* 23 (2), 535–541. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2011.08.027>.
- Mortuza, M.G., Al-Misned, F.A., 2017. Environmental contamination and assessment of heavy metals in water, sediments and shrimp of Red Sea coast of Jizan, Saudi Arabia. *J. Aquat. Pollut. Toxicol.* 1, 1.
- Mwanamoki, P.M., Devarajan, N., Thevenon, F., Birane, N., De Alencastro, L.F., Grandjean, D., Wildi, W., 2014. Trace metals and persistent organic pollutants in sediments from river-reservoir systems in Democratic Republic of Congo (DRC): spatial distribution and potential ecotoxicological effects. *Chemosphere* 111, 485–492. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.04.083>.
- Nadem, S., El-Baghdadi, M., Rais, J., Barakat, A., 2015. Evaluation of heavy metal contamination of sediments of the estuary of the Bouregreg (Atlantic Coast, Morocco). *J. Mater. Environ. Sci* 6 (11), 3338–3345.
- Nakhle, K., 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). In: Doctoral Thesis, Univ. Paris.
- Omar, H.E.D.M., 2013. Seasonal variation of heavy metals accumulation in muscles of the African catfish *Clarias gariepinus* and in River Nile water and sediments at Asyut Governorate, Egypt. *J. Biol. Earth Sci.* 3 (2), 236–248.
- Ouali, N., Derradji, F., Bouhedja, Y., Kasdarli, C., 2008. Pollution of the superficial sediment by nine heavy metals: case of Annaba Bay (Algeria-South-Western Mediterranean). *Phys. Chem. News* 4, 139–143.
- Padmini, E., Rani, M.U., Geetha, B.V., 2009. Studies on antioxidant status in Mugil cephalus in response to heavy metal pollution at Ennore estuary. *Environ. Monit. Assess.* 155 (1–4), 215–225. <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0430-3>.
- Pagenkopf, G.K., 1983. Gill surface interaction model for trace-metal toxicity to fishes: role of complexation, pH, and water hardness. *Environ. Sci. Technol.* 17 (6), 342–347. <https://doi.org/10.1021/es00112a007>.
- Papagiannis, I., Kagalou, I., Leonardos, J., Petridis, D., Kalfakakou, V., 2004. Copper and zinc in four freshwater fish species from Lake Pamvotis (Greece). *Environ. Int.* 30 (3), 357–362. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2003.08.002>.
- Pastor, D., Boix, J., Fernandez, V., Albaiges, J., 1996. Bioaccumulation of organochlorinated contaminants in three estuarine fish species (*Mullus barbatus*, *Mugil cephalus* and *Dicentrarchus labrax*). *Mar. Pollut. Bull.* 32 (3), 257–262. [https://doi.org/10.1016/0025-326x\(95\)00166-k](https://doi.org/10.1016/0025-326x(95)00166-k).
- Pekey, H., 2006. The distribution and sources of heavy metals in Izmit Bay surface sediments affected by a polluted stream. *Mar. Pollut. Bull.* 52 (10), 1197–1208. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2006.02.012>.
- Pekey, H., Karakaş, D., Ayberk, S., Tolun, L., Bakoğlu, M., 2004. Ecological risk assessment using trace elements from surface sediments of Izmit Bay (Northeastern Marmara Sea) Turkey. *Mar. Pollut. Bull.* 48 (9), 946–953. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2003.11.023>.
- Pradhan, J.K., Kumar, S., 2014. Informal e-waste recycling: environmental risk assessment of heavy metal contamination in Mandoli industrial area, Delhi, India. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (13), 7913–7928. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2713-2>.
- R Core Team, 2016. R: A Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, Available at: www.R-project.org.
- Ravichandran, R., Manickam, S., 2012. Heavy metal distribution in the coastal sediment of Chennai coast. *Int. Omics Appl. Biotechnol.* 3 (2), 12–18.
- Reggam, A., Bouchelaghem, E.H., Hanane, S., Houhamdi, M., 2017. Effects of anthropogenic activities on the quality of surface water of Seybouse River (northeast of the Algeria). *Arab. J. Geosci.* 10 (10), 219. <https://doi.org/10.1007/s12517-017-3010-4>.
- Ruelas-Inzunza, J., Páez-Osuna, F., García-Flores, D., 2010. Essential (Cu) and nonessential (Cd and Pb) metals in ichthyofauna from the coasts of Sinaloa state (SE Gulf of California). *Environ. Monit. Assess.* 162 (1), 251–263. <https://doi.org/10.1007/s10661-009-0793-0>.
- Saad, M.A.H., Fahmy, M.A., 1985. Occurrence of some heavy metals in surficial sediments from the Damietta estuary of the Nile. *J. Etud. Pollut.* 7 (1984), 405–409, CIESM.
- Saad, M.A., Mc Comas, S.R., Eisenreich, S.J., 1985. Metals and chlorinated hydrocarbons in surficial sediments of three Nile Delta lakes, Egypt. *Water Air Soil Pollut.* 24 (1), 27–39. <https://doi.org/10.1007/BF00229517>.
- Sacan, M.T., Altun, O., 2011. Heavy metal levels of five fish species inhabiting brackish water, the Kuquqekmece Lagoon, Istanbul (Turkey). *Fresenius Environ. Bull.* 20 (2), 511–520.
- Saher, N.U., Siddiqui, A.S., 2016. Comparison of heavy metal contamination during the last decade along the coastal sediment of Pakistan: multiple pollution indices approach. *Mar. Pollut. Bull.* 105 (1), 403–410. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.02.012>.
- Saleshrani, K., Prabhahar, C., 2013. Seasonal variations of heavy metals distribution in the sediments of Kaduvaiyaru estuary, Nagapattinam coastal area, Tamil Nadu, India. *Int J Recent Sci Res* 4, 19–22.
- Saleshrani, K., Prabhahar, C., 2013. Bioaccumulation of heavy metals in the selected tissues of grey mullet, (*Mugil cephalus*) in the Kaduvaiyaru estuary, Nagapattinam coast area, Tamilnadu, India. *Int J Recent Sci Res* 4, 23–27.
- Sin, S.N., Chua, H., Lo, W., Ng, L.M., 2001. Assessment of heavy metal cations in sediments of Shing Mun River, Hong Kong. *Environ. Int.* 26 (5), 297–301. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(01\)00003-4](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(01)00003-4).
- Stancheva, M., Makedonski, L., Petrova, E., 2013. Determination of heavy metals (Pb, Cd, As and Hg) in black sea grey mullet (*Mugil cephalus*). *Bulg. J. Agric. Sci.* 19 (1), 30–34.
- Suresh, G., Ramasamy, V., Sundarajan, M., Paramasivam, K., 2015. Spatial and vertical distributions of heavy metals and their potential toxicity levels in various beach sediments from high-background-radiation area, Kerala, India. *Mar. Pollut. Bull.* 91 (1), 389–400. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.11.007>.
- Tarras-Wahlberg, N.H., Flachier, A., Lane, S.N., Sangfors, O., 2001. Environmental impacts and metal exposure of aquatic ecosystems in rivers contaminated by small scale gold mining: the Puyango River basin, southern Ecuador. *Sci. Total Environ.* 278 (1), 239–261. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(01\)00655-6](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(01)00655-6).
- Tessier, E., 2012. Diagnostic de la contamination sédimentaire par les métaux/métalloïdes dans la Rade de Toulon et mécanismes contrôlant leur mobilité. Doctoral thesis University of Toulon.
- Türkmen, A., Türkmen, M., Tepe, Y., Mazlum, Y., Oymael, S., 2006. Metal concentrations in blue crab (*Callinectes sapidus*) and mullet (*Mugil cephalus*) in Iskenderun Bay, northern East Mediterranean, Turkey. *Environ. Contam. Tox* 77 (2), 186–193. <https://doi.org/10.1007/s00128-006-1049-0>.
- Türkmen, M., Türkmen, A., Tepe, Y., Ateş, A., Gökkuş, K., 2008. Determination of metal contaminations in sea foods from Marmara, Aegean and Mediterranean seas: twelve fish species. *Food Chem.* 108 (2), 794–800. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.11.025>.
- Tuzen, M., 2009. Toxic and essential trace elemental contents in fish species from the Black Sea, Turkey. *Food Chem. Toxicol.* 47 (8), 1785–1790. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2009.04.029>.
- Uluozlu, O.D., Tuzen, M., Mendil, D., Soylak, M., 2007. Trace metal content in nine species of fish from the Black and Aegean seas, Turkey. *Food Chem.* 104 (2), 835–840. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.01.003>.
- Uluturhan, E., Kucuksezgin, F., 2007. Heavy metal contaminants in Red Pandora (*Pagellus erythrinus*) tissues from the eastern Aegean Sea, Turkey. *Water Res.* 41 (6), 1185–1192. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.11.044>.
- UNEP, 1982. Determination of total Cd, Zn, Pb and Cu in selected marine organism by atomic absorption spectrophotometry. In: Reference Methods for Marine Pollution Studies. p. 14.
- UNEP, 1984. United Nations Environment Programme Determination of total cadmium, zinc, lead and copper in selected marine organisms by flameless atomic absorption spectrophotometry reference methods for marine pollution studies. 11, 1.
- Waltham, N.J., Teasdale, P.R., Connolly, R.M., 2011. Contaminants in water, sediment and fish biomonitor species from natural and artificial estuarine habitats along the urbanized gold coast, Queensland. *J. Environ. Monit.* 13, 3409–3419. <https://doi.org/10.1039/c1em10664c>.
- Waltham, N.J., Teasdale, P.R., Connolly, R.M., 2013. Use of flathead mullet (*Mugil cephalus*) in coastal biomonitor studies: review and recommendations for future studies. *Mar. Pollut. Bull.* 69, 195–205. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.01.012>.
- Wang, W.X., 2002. Interactions of trace metals and different marine food chains. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 243, 295–309. <https://doi.org/10.3354/meps243295>.
- Windom, H., Stickney, R., Smith, R., White, D., Taylor, F., 1973. Arsenic, cadmium, copper, mercury, and zinc in some species of North Atlantic finfish. *J. Fisheries Board Can* 30 (2), 275–279. <https://doi.org/10.1139/f73-045>.
- Wu, H., Zhang, X., Wang, Q., Li, L., Ji, C., Liu, X., Yin, X., 2013. A metabolomic investigation on arsenic-induced toxicological effects in the clam *Ruditapes philippinarum* under different salinities. *Ecotox Environ Safe* 90, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.02.022>.
- Wu, H., Liu, X., Zhang, X., Ji, C., Zhao, J., Yu, J., 2013. Proteomic and metabolomic responses of clam *Ruditapes philippinarum* to arsenic exposure under different salinities. *Aquat. Toxicol.* 136, 91–100. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2013.03.020>.
- Yakimov, M.M., Timmis, K.N., Golyshin, P.N., 2007. Obligate oil-degrading marine bacteria. *Curr. Opin. Biotechnol.* 18 (3), 257–266. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2007.04.006>.
- Yi, Y., Yang, Z., Zhang, S., 2011. Ecological risk assessment of heavy metals in sediment and human health risk assessment of heavy metals in fishes in the middle and lower reaches of the Yangtze River basin. *Environ. Pollut.* 159 (10), 2575–2585. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.06.011>.
- Yildirim, Y., Gonulalan, Z., Narin, I., Soylak, M., 2009. Evaluation of trace heavy metal levels of some fish species sold at retail in Kayseri, Turkey. *Environ. Monit. Assess.* 149 (1), 223–228. <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0196-7>.
- Yilmaz, A.B., 2003. Levels of heavy metals (Fe, Cu, Ni, Cr, Pb, and Zn) in tissue of *Mugil cephalus* and *Trachurus mediterraneus* from Iskenderun Bay, Turkey. *Environ. Res.* 92 (3), 277–281. [https://doi.org/10.1016/S0013-9351\(02\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0013-9351(02)00082-8).