République Algérienne Démocratique & Populaire Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche



Université Badji Mokhtar-Annaba



Laboratoire des Analyses Biogéochimique: & Ecologique des Environnements Aquatique



Faculté des Sciences

Département des Sciences de la Mer

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention de diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES DE LA MER

Option: Environnement littoral

Transport de nutriments de l'estuaire de la Seybouse au littoral d'Annaba : Flux de l'azote, du phosphore, du silicium, de la matière organique et des matières en suspension

Par Ouafia Aounallah

Soutenue publiquement le :

Devant Le Jury :

Président:	M FREHI H.	Professeur	Université Badji-Mokhtar, Annaba
Directeur :	M OUNISSI M.	Professeur	Université Badji-Mokhtar, Annaba
Examinateurs :	M HOUHAMDI M.	Professeur	Université 8 mai 1945, Guelma
	M NASRI H.	Professeur	Université d'El-Taref
	M Khanchoul K.	Professeur	Université Badji-Mokhtar, Annaba
	M BENOUARETH D.E.	Professeur	Université 8 mai 1945, Guelma

Année 2016

Liste des figures

Figure 3 : Valeurs moyennes mensuelles de la vitesse du vent au cours de la période d'étude, de Janvier 2008–Décembre 2009. D'après la station météorologique des salines, Annaba...**18**

Figure 5 : Localisation des stations prospectées (Janvier 2008-Décembre 2009) dans le bassin de Seybouse.(OE: Embouchure, UE: Meboudja, G : Guelma, B: Bouhemdene, C: Charef)...**37**

Figure 7: Variations saisonnières des teneurs de l'azote dissous (µM) aux stations rivières (G: Guelma; B: Bouhemdene; C: Charef), Janvier 2008-Décembre 2009......**51**

Figure 8: Variations saisonnières des teneurs du phosphore dissous et des silicates (µM) aux stations rivières (G: Guelma; B: Bouhamdane; C: Charef), Janvier 2008-Décembre 2009....53

Figure 9: Variations saisonnières du débit (m³s⁻¹) au niveau de l'embouchure de l'estuaire (station OE), Janvier 2008-Décembre 2009......**56**

Figure 13: Variations des ratios de Redfield NID/PO₄; Si(OH)₄/NID; Si(OH)₄/PO₄ au niveau de l'estuaire de la Seybouse durant la période de Janvier 2008-Décembre 2009......66

Liste des tableaux

 Tableau 1 : Températures moyennes annuelles dans la région d'Annaba pendant la période

 d'étude (2008-2009) (http://www.tutiempo.net/en/Climate/).....16

 Tableau 2 : Précipitations moyennes annuelles dans la région d'Annaba pendant la période

 d'étude (2008-2009) (http://www.tutiempo.net/en/Climate/)......17

Tableau 3 : résumé des méthodes d'analyse des éléments chimiques et biochimiques. 1:Parsons et al. (1989); 2 : Aminot et Chaussepied (1983); 3: Rodier (1996).....40

Tableau 4 : Evolution spatio-temporelle de la salinité des eaux de surface (psu) au niveau desdifférentes stations rivières prospectées dans la Seybouse (G : Guelma ; B : Bouhemdene ; C :Charef) pour la période de Janvier 2008-Décembre 2009. (Les maxima stationnels sontprésentés en gras et les minima en italiques).**48**

Tableau 9: Variations saisonnières des salinités de surface et de fond (psu) au niveau desstations estuariennes (OE, UE), Janvier 2008-Décembre 2009.**58**

Tableau 11 : Evolution spatio-temporelle du carbone organique particulaire (COP mg l⁻¹) au niveau des stations estuariennes prospectées dans la Seybouse, pour la période de Janvier 2008-Décembre 2009.

 60

 Tableau 12: Evolution spatio-temporelle de l'azote dissous au niveau des stations estuariennes prospectées dans la Seybouse pour la période de Janvier 2008-Décembre 2009.

 62

Tableau 14: Flux de l'eau douce, des nutriments, du COP et de MES à l'embouchure de laSeybouse pendant la période de Janvier 2008-Décembre 2009. Les flux spécifiques (kg km⁻²an⁻¹) sont donnés entre parenthèses.65

 Tableau 15: Valeurs calculées des ratios molaires de Redfield DIN:PO4:SiO4.

 66

Tableau 17: Volume des érosions (Source : ANRH, 2013)**.....71**

A ma mère et mon père A mon mari et mes enfants A ma sœur et mes frères A mon oncle El-Ghani A ma belle-famille

Pour leur amour, leur patience, leurs encouragements et leur soutien

Il pleut rarement sur la plaine de l'Est Algérien, mais a torrent ; la Seybouse, miraculeusement engrossée s'y délivre, en averses intempestives de fleuve à l'agonie, vomi par les rivages ingrats qu'il a nourris ; extatique, d'un seul et vaste remous, la mer assombrie mord insensiblement dans le fleuve, agonisant jaloux de ses sources, liquéfié dans son lit, capable à jamais de cet ondoiement désespéré qui signifie la passion d'un pays avare d'eau, en qui la rencontre de la Seybouse et de la méditerranée tient du mirage.

> Kateb Yacine Dans son immense œuvre littéraire NEDJMA.

Avant-propos

- Au terme de ces longues années de travail, je tiens à exprimer ici mes remerciements et ma plus profonde gratitude à tous ceux qui, par leur aide ou simplement la sympathie qu'ils m'ont témoignée, ont contribué à l'élaboration de ce travail. Pour m'aider dans ce travail, certains sont intervenus de multiples fois d'autres plus ponctuellement, je les en remercie en conséquence, et que les oubliés me pardonnent par avance.
- Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur M. OUNISSI, Professeur à l'Université Badji Mokhtar-Annaba (UBMA), pour son encadrement de grande qualité, sa haute compétence scientifique en géoscience. Son aide, sa patience, sa disponibilité et ses conseils scientifiques ont représenté un soutien précieux et enrichissant et ont contribué à alimenter ma réflexion. J'en suis très reconnaissante pour m'avoir accueilli dans son Laboratoire d'Analyses Biogéochimiques et Ecologiques des Environnements Aquatiques (ABEEA), mais aussi pour m'avoir permis de réaliser ce travail dans les meilleures conditions. Encore merci pour la confiance et l'aide précieuse que vous m'avez accordé.
- Je souhaite également exprimer ma gratitude aux membres du Jury :
- Je suis très reconnaissante envers le professeur H. FREHI, j'ai toujours bénéficié de son appui moral, sa disponibilité, ses remarques pertinentes, ses fructueuses discussions et ses conseils qu'il m'a toujours prodigués. Il me fait le grand plaisir d'avoir accepté de présider ce jury.
- Je suis également très reconnaissante envers le professeur M. HOUHAMDI, pour sa participation en tant qu'examinateur. Qu'il soit assuré de mon profond respect et toute ma gratitude d'avoir accepté avec gentillesse de participer à mon jury de thèse.
- Tous mes remerciements à Monsieur le Professeur H. NASRI, d'avoir accepté avec amabilité d'examiner mon travail de recherche et me faire part de ses critiques. Je le prie de bien croire à mon profond respect et toute ma gratitude.
- Je suis également très honorée par la présence dans le jury de Monsieur le professeur K. KHANCHOUL, qui me fait l'honneur de porter jugement sur mon travail de recherche. Qu'il soit assuré de mon profond respect et toute ma gratitude d'avoir accepté avec gentillesse de participer à mon jury de thèse.
- Mes remerciements les plus vifs vont également à Monsieur D.E. BENOUARETH, qui me fait l'honneur d'accepter de juger ce travail. Ces remarques seront certainement un plus pour ce travail. Qu'il trouve ici tout mon respect.
- Toute ma gratitude et respect à Madame Meriem KHELIFI-TOUHAMI, enseignante au Département des sciences de la mer, UBMA, J'ai toujours bénéficié de son appui moral, sa disponibilité, sa modestie, les éclaircissements apportés et les encouragements qu'elle m'a accordés durant ces années. Ses conseils ont permis de mener à bien cette

thèse. Je garderais toujours un bon souvenir très vif de son dynamisme et ses grandes qualités humaines.

- Je remercier également le Docteur Ahcène HARIDI, enseignant au Département des Sciences de la mer, UBMA, qui a suivi toutes les étapes de mon travail. Je lui dois mes remerciements les plus vifs pour l'intérêt et l'effort qu'il a consacré à mes débuts dans la recherche. Sa disponibilité tout au long de mon parcourt doctoral, son soutien moral, ses efforts continus, ses qualités humaines, ses directives et ses conseils judicieux m'ont été d'un grand intérêt pour mener à bien ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.
- Rendre à César ce qui appartient à César.
- Le bon déroulement de cette étude a été grandement facilité par un travail d'équipe efficace au sein du laboratoire d'Analyses Biogéochimiques et Ecologiques des Environnements Aquatiques (ABEEA). Je remercie toutes les personnes de l'(ABEEA): elles ont réellement été formidables et m'ont été d'un soutien permanent durant toutes ces années. Je remercie particulièrement:
- Monsieur Ziouch Omar-Ramzi, Cette recherche a été possible grâce à son aide, à son soutien et à sa disponibilité et surtout les nombreuses sorties sur terrain qu'il a réalisé quels que soient les aléas climatiques et les contraintes du terrain, son sérieux et sa bonne humeur ont contribué à rendre ces missions sur le terrain plus faciles qu'elles ne le paraissaient. Je souhaite également le remercier ici pour son aide irremplaçable.
- Je suis infiniment reconnaissante à mon amie Madame Radia BENDJEDID pour sa gentillesse, sa disponibilité, merci pour m'avoir appris la réalisation des tableaux Excel et les méthodes d'analyses chimiques dès mon arrivée au laboratoire. Merci Radia pour m'avoir apporté l'aide dont j'avais besoin.
- J'ai eu la chance de bénéficier pendant ma thèse de l'aide de trois " frères" : ZAIDI Raouf, KEBABSSA Rafik et LEJDEL Nedjmeddine qui m'ont apporté chacun à sa manière une aide inestimable et m'ont ainsi permis de travailler dans les meilleures conditions. Leur disponibilité et surtout leur bonne humeur quels que soient les difficultés ont contribué à rendre le travail au laboratoire plus amusant. Je souhaite également les remercier ici pour leur aide irremplaçable dans les traitements des échantillons et pour les nombreuses filtrations qu'ils m'ont aidée à réaliser. Je ne saurais assez les remercier pour leur aide, leur gentillesse, leur dynamisme et leur bonne humeur. A vous tous, bonne chance pour la suite !!

Résumé

La rivière Seybouse est parmi les plus grandes rivières côtières algériennes, elle reçoit les eaux usées de plusieurs villes et villages et des terres agricoles irriguées avant d'atteindre la mer. Les teneurs et les flux de l'azote total dissous (NTD), l'azote inorganique dissous (NID), les phosphate (PO₄), les silicates (SiO₄), les matières organiques (azote organique dissous: NOD; phosphore organique dissous: POD et le carbone organique particulaire: COP) et les matières en suspension (MES) ont été mesurés deux fois par mois au niveau de trois stations fluviales et deux stations estuariennes de la rivière estuaire Seybouse en 2008-2009. La partie estuarienne est fortement enrichit en NID et PO₄, mais appauvrit en SiO₄, par rapport à la partie rivière. L'estuaire décharge de grandes masses de NID (3748 t an⁻¹) et de NOD (375 t an⁻¹). Toutefois, les flux de Si-SiO₄ étaient faibles (4 865 t an⁻¹). Les flux du POD forment le 1/3du phosphore total dissous (PTD) et le flux en P-PO₄ atteint jusqu'à 74 t an⁻¹. Les décharges de MES sont élevées (131 406 tonnes par an⁻¹), indiquant une forte altération du bassin de la Seybouse, atteignant plus de 20 t km⁻² an⁻¹. A la partie estuaire de la Seybouse, la haute productivité est exprimée par les quantités des flux du COP, qui ont atteint 4021 tonnes par an⁻¹, soit une perte de carbone (et donc de fertilité des terres) de 650 kg km⁻² an⁻¹. Le bassin de la Seybouse peut être considéré parmi les rivières les plus perturbées de la Méditerranée, en particulier en raison de sa pollution par les ions PO₄ et NH₄ mais aussi par les faibles teneurs en SiO₄. Les rapports de Redfield étaient en effet fortement perturbés dans la quasi-totalité des échantillons : Si/N souvent <1; N/P souvent > 30. Toutes ces caractéristiques auraient de sévères répercussions sur la productivité, la morphologie et le fonctionnement écologique de la côte adjacente, la Baie d'Annaba.

Mots-clés : MES, Azote, Phosphore, Silicium, Rivière, estuaire, Bassin de la Seybouse

Abstract

The Seybouse River is among the largest Algerian coastal rivers, which receives wastewater from several cities and villages and from irrigated agricultural land before reaching the sea. Levels and fluxes of total dissolved nitrogen (TDN), dissolved inorganic nitrogen (DIN), phosphate (PO4), silicates (SiO4) and organic matter (dissolved organic nitrogen: DON; dissolved organic phosphorus: DOP and particulate organic carbon: POC), and suspended particulate matter (SPM), were measured two times a month at three riverine sites and two estuarine sites of the Seybouse River estuary, over 2008-2009. The estuarine part was highly enriched with DIN and PO4, but impoverished in SiO4, when compared to the reverine part values. The estuary delivered large masses of DIN (3 748 t yr⁻¹) and DON (375 t yr⁻¹). However, fluxes of Si-SiO4 were not elevated (4 865 t yr⁻¹). The DOP fluxes form up to third the total dissolved phosphorus (TDP) and P-PO4 fluxes reached up to 74 t yr⁻¹. Loadings of SPM were high (131406 t yr⁻¹), indicating strong weathering on the Seybouse basin, reaching over 20 t km⁻² yr-1. The Seybouse estuary part' high productivity is expressed by the amounts of POC loads, which reached 4 021 t yr⁻¹, that is a loss of carbon (and thus of fertility of lands) of 650 kg km⁻² yr⁻¹. The Seybouse basin can be considered among the most impacted basin in the Mediterranean, particularly regarding to the large masses of PO₄ and NH₄ loads and the lowering of SiO₄ deliveries. The Redfield ratios were disturbed in major samples: Si:N was often <1, while N:P was > 30. All these features would have serious repercussions on productivity, morphology and the ecological functioning of the adjacent coast, the Annaba bay.

Keywords: SPM, Nitrogen, Phosphorus, Silicon, River, Estuary, Seybouse estuary

ملخص

وادي سيبوس هو من بين أكبر الأنهار الساحلية الجزائرية، التي تستقبل مياه الصرف الصحي من عدة مدن وقرى والأراضي الزراعية المروية قبل الوصول إلى البحر. مستويات وتدفقات النيتروجين الكلي المذاب (NTD)، النتروجين غير العضوي المذاب (NTD)، والفوسفات (PO4)، السيليكات (SiO4) والمادة العضوية (النيتروجين العضوي المذاب : غير العضوي المذاب (NTD) والفوسفات (PO4)، السيليكات (SiO4) والمادة العضوية (النيتروجين العضوي المذاب : NOD والمرا العضوي المذاب : (OC9 وحسيمات الكربون العضوي: COP)، والمواد الصلبة العالفة (MES)، تم قياسها مرتين في الشهر في ثلاثة مواقع نهرية وموقعين في مصب وادي سيبوس، خلال 2008-2009. مصب النهر كان قياسها مرتين في الشهر في ثلاثة مواقع نهرية وموقعين في مصب وادي سيبوس، خلال 2008-2009. مصب النهر كان عالي التخصيب خاصة OND ولكره، ولكن SiO4 كان ضعيفا ، بالمقارنة مع النسب في الجزء العلوي للنهر. تصريفات سيبوس كانت عالية خاصة OND ولكن SiO4 ولكن معيفا ، بالمقارنة مع النسب في الجزء العلوي للنهر. تصريفات سيبوس كانت عالية خاصة OND ولكن SiO4 ملى/سنة) و ONO (275 طن/سنة). ومع ذلك، كانت تدفقات SiO4 منيفات وليوس كانت عالية خاصة OND ولكن ADN ولكن ON (275 طن/سنة). ومع ذلك، كانت تدفقات ADN سيبوس كانت عالية خاصة OND تشكل ما يصل إلى الثلث من مجموع الفسفور المذاب (OP) و تدفقات PO-9 تصل الى الثلث من مجموع الفسفور المذاب (OP) و تدفقات PO-9 تصل الى الثر من 20 طن/سنة). مشيرا إلى تغيير قوي في حوض سيبوس، تصل إلى اكثر من 20 طن/سنة. تدفق OPS كان عاليا (OND اللسنة)، مشيرا إلى تغيير قوي في حوض سيبوس، تصل إلى الكثر من 20 طن كم²/السنة. في مصب سيبوس، الإنتاجية العالية تتمثل في كمية تدفق OPO و P-10 لي الثلث من مجموع الفسفور المذاب (OP) و تدفقات PO-9 ويمكن اعتبار حوض سيبوس، تصل إلى الكثر من 20 طن كم²/السنة. في مصب سيبوس، الإنتاجية العالية تتمثل في كمية تدفق OPO و P-10 لي ويمكن اعتبار حوض سيبوس الكثر تأثرا في البحر المتوسط، ولا سيما فيما يتعاب العام البنية. وولغاض تدفق SiO4، سيبوس الكثر تأثرا في البحر الأبيض المتوسط، ولا سيما فيما يتعاق SiO4 من/سنة. وولمكن اعتبار حوض سيبوس، الإنتاجية، المور فولوجيا ولا معالي النها، الى SiO4 ولكن من كان SiO4 ولكن SiO4 ولكنة من منون كانبا حاء مي الخلي مالمورا بليح وانخفاض تدفن مو من يدفن SiO4، خلي قل المحاف المور، خ

الكلمات المفتاحية: المواد الصلبة العالقة، نيتروجين ، فسفور ، سليكون، نهر ، مصب، حوض سيبوس

TABLE DES MATIERES

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Avant-propos	
Résumé	1
Table des matières	4

CHAPITRE I

PRESENTATION DU BASSIN VERSANT DE LA SEYBOUSE ET DES MATIERES CHIMIQUES ET PARTICULAIRES OBJETS D'ETUDE

1- Le système estuarien de la Seybouse	14
1-2-Zone d'étude	14
2-Caractéristiques climatologiques et hydrologiques	16
2-1-Climatologie	16
2-1-1-Température de l'air	16
2-1-2-Pluviométrie	16
2-1-3-Vents	
2-2-Hydrologie de surface	
2-2-1-Morphologie de l'oued	
3- Problèmes environnementaux caractérisant Oued Seybouse	19
3-1-les rejets d'eaux usées	
3-2-Agriculture et barrages	20
4. Les nutriments : définition et importances biologique et écologique	23
4.1. L'azote dissous	
4.2. Le phosphore dissous	
4.3. Le silicium dissous	25
5. La matière organique	26
5.1. L'azote organique dissous (NOD)	
5.2. Le phosphore organique dissous (POD)	
5.3. Le carbone organique particulaire (COP)	
6- Les matières en suspension	28

CHAPITRE II MATERIEL ET METHODES

1-Choix des stations étudiées	
1.1-Les stations rivières	36
1.2- Les stations estuariennes	37
2 Polovás hydrologiquos et opolysos biogáoshimiquos	20
2-Releves nyurologiques et analyses blogeochninques	
2.1-Paramètres hydrologiques	38
2.1.1-Salinité	38
2.1.2-Débit à l'embouchure	38
2.2. Paramètres biogéochimiques	38
2.2.1-Sels nutritifs : azote minéral, phosphore minéral et silicium dissous	40
2.2.2-Matière organique dissoute azotée (NOD) et phosphorée (POD)	44
2.2.3-Carbone organique particulaire (COP) et Matières en suspension (MES)	45

CHAPITRE III HYDROLOGIE ET BIOGEOCHIMIE AUX STATIONS RIVIERES

1- Les paramètres hydrologiques (Salinité, MES, COP)	47
2- L'azote dissous	.50
3- Le phosphore et le silicium dissous	.52
4- conclusion	.54

CHAPITRE IV HYDROLOGIE ET BIOGEOCHIMIE AUX STATIONS ESTUARIENNES

1- Les paramètres hydrologiques (Salinité, MES, COP)56
2- L'azote dissous60
3- Le phosphore et le silicium dissous62
4- Flux des matières minérales, organiques et particulaire à l'embouchure65
5- conclusion
DISCUSSION68

CONCLUSION GENERALE......76

Introduction générale

Introduction générale

Les apports de nutriments dissous (azote: N ; phosphore: P et silicium: Si) de basins côtiers à la mer ont augmenté de façon spectaculaire à la suite de l'intensification du développement urbain, de l'agriculture, et l'industrialisation (Levin et al., 2015; Durrieu de Madron et al., 2011; Ludwing et al., 2009). La plupart des zones altérées sont à l'embouchure des bassins hydrographiques où l'on pratique une agriculture intensive (Passy et al., 2013), une densité élevée de population et un traitement inapproprié des eaux urbaines résiduaires. De par le rôle hydrologique clé qu'elles ont occupé, les rivières sont également connues pour jouer un rôle particulier dans le soutien de la production de la Méditerranée où les zones de production sont limitées aux côtes adjacentes (Bosc et al., 2004).

La Méditerranée est la plus oligotrophe des mers dans le monde (Krom et al., 2004; Pitta et al., 2005). Le littoral méditerranéen est soumis à une forte pression démographique (Voarino, 2006). Plus de 80% de la population des pays riverains de cette mer semi-fermée vivent dans des villes côtières, là où les activités humaines sont nombreuses et diversifiées (Olsen, 1993). L'urbanisation, l'industrie et l'agriculture représentent la principale source de pollution des eaux de surface et de la mer Méditerranée, cependant que leur contribution respective et les polluants qu'elles génèrent restent encore peu précisées (EEA, 1999; Margat et Vallée, 1999). Dans le cas des pollutions urbaine et industrielle, le problème principal correspond à l'augmentation rapide de la population le long des côtes sud de la Méditerranée, où les moyens légaux et les investissements dans l'infrastructure environnementale sont moindres (Margat, 1992). La dynamique de ses populations marines déjà fragilisées, tend à entraîner une perturbation écologique de cette mer (Turley, 1999; Voarino, 2006). L'augmentation des forces productives en agriculture a suscité de graves modifications de l'environnement tant au niveau de la qualité des sols qu'au niveau de la qualité des eaux de surface et des eaux marines.

D'après (Konovalov, 1995), les apports en sels nutritifs à la Méditerranée sont de l'ordre de 0,5 Million de tonne de phosphore par an et de 1-2 millions de tonnes d'azote par an. En Italie par exemple, le Pô charrie 100 000 tonnes par an d'azote inorganique et 6000 tonnes par an de phosphore inorganique et contribue à la majeure partie de la charge totale d'éléments nutritifs du bassin nord de l'Adriatique (Marchetti, 1990). L'ensemble de ces polluants

entraînés aux eaux continentales ou marines occasionnent de graves problèmes d'environnement : eutrophisation, hypoxie, réduction de la biodiversité, des stocks de pêches, dégradation de la qualité de l'eau, déséquilibre des écosystèmes (Guillaud et Aminot, 1991;Menesguen, 1991; Ounissi et al., 1999).

Les flux en N et P des rivières méditerranéennes ont 5 fois augmenté par suite des apports anthropiques, tandis que le silicium (Si) a parallèlement diminué (Ludwig et al., 2009).Les apports en Si sont en grande partie contrôlés par le débit d'eau des rivières et par la construction de barrages sur les rivières. Par ailleurs, la construction des barrages sur les rivières et les prélèvements d'eau pour l'irrigation ont évolué depuis les années 1960 et ont largement réduit le débit des rivières d'au moins 20% ce qui a profondément modifié le fonctionnement naturel des cours d'eau méditerranéens (Humburg et al., 2008; Ludwig et al., 2009).Dans le Nil et le Danube, les teneurs en Si ont été réduites à moins de la moitié après la construction des barrages (Humburg et al., 2000).(Dynesius & Nilsson, 1994; Petts, 1984; Vörösmarty et al.,1997*b*; Nilsson & Berggren, 2000) ont démontré que la construction de réservoirs est sans aucun doute l'un des plus grands changements qui ont affecté les systèmes aquatiques continentaux au cours des 100 dernières années.

La diminution des apports en Si aux eaux côtières a dû modifier la composition du phytoplancton en avantageant les espèces non exigeantes (dinophycées souvent nuisibles) au détriment des espèces de diatomées (Ittekkot et al., 2000).La relation entre la biomasse algale et la charge en éléments nutritifs est maintenant bien établi pour les estuaires et les écosystèmes d'eau douce(Howarth and Marino., 2006; Perran et al., 2009).Conjointement à la réduction des débits d'eau et du Si retenu en grandes proportions dans les barrages, les flux en N et en P ont augmenté de 3 à 5 fois (Dürr et al., 2009; Ludwig et al., 2009; Meybeck., 2003) et les rapports Si/N/P sont ainsi modifiés. (Ludwig et al., 2009)ont rapporté que la diminution du flux de Si des rivières à la Méditerranée est plutôt reliée à la réduction des débits des rivières à la régulation par les barrages.

Les apports des rivières en nutriments jouent un rôle décisif pour la productivité et le fonctionnement des eaux côtières. Ces modifications biogéochimiques sont responsables de nombreux impacts négatifs: perte d'habitat et de la biodiversité, augmentation de la prolifération d'espèces phytoplanctoniques nuisibles, eutrophisation, hypoxie (Billen et Garnier, 2007; Cloern et al., 2001; Howarth et al., 1996; Rabalais et Turner, 2001; Rabalais,

2002; Ragueneau et al., 2006; Turner et al., 2003). Dans le même contexte, (Turner et al., 2003) rapportent que la diminution du rapport Si/N occasionne de sévères modifications du réseau trophique côtier y compris les ressources halieutiques.

La construction de barrages et autres structures d'eau pour répondre aux besoins de l'homme aura un impact négatif sur la diversité et la productivité des eaux marines côtières (Conley et al., 2000; Nixon et al., 2004). (Humborg et al., 1997) ont observé un lien direct entre la construction de barrages, les ratios des nutriments et la structure de l'écosystème côtier dans le Danube-mer Noire. Ils ont également conclu qu'un changement radical dans les charges d'éléments nutritifs et la composition des ratios (Si: N: P) entrant dans les mers côtières aura de profondes répercussions sur les écosystèmes côtiers. Dans le même contexte (Turner et al., 1998)ont décrit comment les écosystèmes marins et d'eaux douces peuvent subir de profondes modifications dans les chaines alimentaires aquatiques comme la croissance des diatomées est compromise lorsque le ratio Si: DIN est en dessous de 1:1. En outre, les données sur le flux de nutriments des rivières méditerranéennes sont également limitées et manquent cruellement dans les pays d'Afrique du Nord (EEA., 2005; Ibanez et

Prat., 2008; Ludwig et al., 2009; Milliman, 2007).

Les bassins hydrographiques algériens sont mal connus, et le peu de données publiées sur les niveaux d'éléments nutritifs et les décharges à la mer sont très limités dans le temps et l'espace et ne concernent que la répartition des éléments nutritifs dans quatre bassins versants côtiers (Khélifi-Touhami et al., 2006; Ounissi and Bouchareb., 2013; Ounissi et al., 2014). Malgré l'importance économique et écologique de la Seybouse, très peu est connu au sujet de l'hydrologie et la distribution des substances nutritives.La Seybouse est considérée parmi les plus importantes rivières en Algérie (Ounissi et al., 2014). Elle reçoit les eaux usées de plusieurs grandes villes et villages, avec plus de 1,5 millions d'habitant et de grandes terres agricoles irriguées. L'utilisation des terres dans le bassin hydrographique de la Seybouse a rapidement évolué en activités agricoles intensives, malgré certaines industries lourdes qui sont principalement situés dans la Seybouse maritime. Les études antérieures montrent clairement que l'environnement côtier et ces peuplements sont fortement déséquilibrés par suite des apports continentaux enrichis et pollués (Ounissi et al., 1998; 1999).

Les objectifs de ce travail étaient de déterminer la qualité de l'eau du bassin versant de la Seybouse et d'estimer les flux d'eau douce, des éléments nutritifs et des matières organiques

et particulaires de l'estuaire de la Seybouse apportés à la mer. La présente étude s'insère dans le cadre d'un programme de surveillance environnementale portant sur le transfert de matières des bassins Seybouse et Mafragh au littoral (projets de recherche : F3101/04/05 MESRS ; F01120070008 MESRS). Elle se focalise sur l'hydrologie et l'importance des apports des estuaires dans le fonctionnement de l'interaction du système terre-mer et leur répercussion sur le fonctionnement et la productivité du littoral récepteur, en particulier les charges en éléments nutritifs dans la baie d'Annaba.

Pour atteindre ces objectifs, le manuscrit est structuré en quatre chapitres après une introduction générale.

- Chapitre I: « Présentation du bassin versant de la Seybouse et des matières chimiques et particulaires objets d'étude» strictement documentaire qui définit et donne une présentation générale sur le bassin versant de la Seybouse et fourni une synthèse sur les caractéristiques climatiques et hydrologiques mettant l'accent sur les problèmes environnementaux caractérisant Oued Seybouse et la biogéochimie des éléments nutritifs (N, P, Si), la matière organique et les matières en suspension.
- Chapitre II : *«Matériel et méthodes»* expose les différentes méthodologies d'échantillonnage, de collecte et de traitement de données ainsi que les caractéristiques hydrologiques et chimiques des stations étudiées.
- Chapitre III : «*Hydrologie et biogéochimie aux stations rivières*» présente les résultats d'hydrologie et les nutriments au niveau des stations rivières.
- Chapitre IV : *«Hydrologie et biogéochimieaux stations estuariennes»* présente les résultats d'hydrologie et les nutriments au niveau des stations estuariennes ainsi que les flux des matières minérales, organiques et particulaires à l'embouchure.

La thèse se poursuit par une discussion générale qui fournit les résultats fondamentaux essentiels, pondère et situe l'ensemble des résultats dans l'esprit de la problématique de départ. Le travail se termine, par une conclusion générale récapitulant les résultats les plus importants.

References

- **Billen, G., Garnier, J., 2007.** River basin nutrient delivery to the coastal sea: assessing its potential to sustain New production of non-siliceous algae. Mar. Chem. 106, 148–160.
- Bosc, E., Bricaud, A., Antoine, D., 2004. Seasonal and inter-annual variability in algal biomass and primary production in the Mediterranean Sea, as derived from 4 years of Sea WiFS observations. Glob. Biogeochem. Cy. 18 (1).
- Cloern , J.E., 2001. Our evolving conceptual model of the coastal eutrophication problem. Mar. Ecol. Progr. Ser. 210: 223–353.
- Conley, D.J., Stalnacke, P., Pitkanen, H., Wilander, A., 2000. The transport and retention of dissolved silicate by rivers in Sweden and Finland. Limnol. Oceanogr. 45 (8), 850–853.
- Dürr, H.H., Meybeck, M., Hartmann, J., Laruelle, G.G., Roubeix, G.G., 2009. Global spatial distribution of natural riverine silica inputs to the coastal zone. Biogeosc.Discuss., 6: 345-401.
- **Durrieu de Madron X., Guieu C., Sempéré R. et al., 2011.** Marine ecosystems' responses to climatic and anthropogenic forcings in the Mediterranean, Prog. Oceanog., 91(2):97-166.
- **Dynesius, M. & Nilsson, C., 1994.** Fragmentation and flow regulation of river systems in the northern third of the world. *Science* **266**, 753–762.
- **European Environment Agency (EEA)., 1999.** State and Pressures of the Marine and Coastal Mediterranean Environment. Environmental Assessment Series, vol. 5, Office for Official Publications/EE, L-2985 Luxembourg, p. 137.
- **European EnvironmentalAgency (EEA)., 2005.** Source appointment of nitrogen and phosphorus inputs into the aquatic environment.Copenhagen, Denmark.48 pp.
- Guillaud J. F., Aminot A., 1991. Devenir des éléments nutritifs en zones littorales. Bendor, 13-15 juin 1990. In: la mer et les rejets urbains. IFREMER. Actes de colloques 11: 27-34.
- Howarth, R.W., G. Billen, D., Swaney, A., Townsend ,N.,Jaworski , K., Lajtha et al., 1996. Regional nitrogen budgets and riverine N & P fluxes for the drainages to the North Atlantic Ocean: Natural and human influences. Biogeochemistry 35: 75–139.
- Howarth, RW., Marino R., 2006. Nitrogen as the limiting nutrient for eutrophication in coastal marine ecosystems: evolving views over three decades. LimnolOceanogr 51: 364–376.

- Humborg, C., Conley, D.J., Rahm, L., Wulff F., Cociasu, A. and Ittekkot, V., 2000. Silicon retention in river basins: far-reaching effects on biogeochemistry and aquatic food webs in coastal marine environments. Ambio 29: 45–50.
- Humborg, C., Ittekot, V., Cociasu, A., von Bodungen, B., 1997. Effect of Danube river dam on Black Sea biogeochemistry and ecosystem structure. *Nature*, 386: 385-388.
- Humborg, C., Rahm, L., Conley, D.J., Tamminen, T., Bodungen, V.o.n., 2008. Silicon and the Baltic Sea. Long-term Si decrease in the Baltic Sea-A conceivable ecological risk? J. Mar. Syst., 73: 221- 222.
- Ibáñez, C., Prat, N., Duran, C., Pardos, M., Munne, A., Andreu, R., Caiola, N., Cid, N., Hampel, H., Sanchez, R., Trobajo, R., 2008. Changes in dissolved nutrients in the lower Ebro River: causes and consequences. Limnetica 27 (1), 131–142.
- Ittekkot, V., Humborg, C., Schäfer, P., 2000. Hydrological alterations and marine biogeochemistry: A silicate Issue *?BioScience*, 50: 776-782. Cycles, 16(4), 1121.
- Khelifi-Touhami, M., Ounissi, M., Haridi, A., Saker, I., Djorfi, S., Abdenour, C., 2006. The hydrology of Mafrage estuary (Algeria): Transport of inorganique nitrogen and phosphorus to the adjacent coast. J. Food Agric. Environ. 4(2), 340-346.
- Konovalove, S. M., 1995. Anthropogenic impact and ecosystems of the black sea, Bulletin de l'institut oceanographique, Monaco, n° spécial, 15: 53-83.
- Krom, M.D., Herut, B., and Mantoura, R.F.C., 2004. Nutrient budget for the Eastern Mediterranean.Implications for phosphorus limitation.Limnol. Oceanogr., 49: 1582–1592. Le Gal, Y., 1989. Biochimie marine. Ed. Masson, Paris, 222p.
- Levin, L.A., K.-K. Liu, K.-C. Emeis, D.L. Breitburg, J. Cloern, C. Deutsch, M. Giani, A. Goffart, E.E. Hofmann, Z. Lachkar, and others., 2015. Comparative biogeochemistry-ecosystem-human interactions on dynamic continental margins. *Journal of Marine Systems* 141:3–17.
- Ludwig, W., Dumont, E., Meybeck, M., Heussner, S., 2009. River discharges of water and nutrients to the Mediterranean and Black Sea: major drivers for ecosystem changes during past and future decades. Prog. Oceanogr. 80, 199–217
- Marchetti, R., 1990. Algal blooms and gel production in the Adriatic Sea. Proc. Workshop "Eutrophication-related phenomena in the Adriatic Sea and in other Mediterranean coastal zones", Rep.16, Roma, 28-30 May. Water Poll. Res.: 21-42.
- Margat, J., 1992. L'eau dans le basin méditerranéen: situation et prospective. Les fascicules du Plan Bleu. Supplément. 6. UNEP-RAC/BP, Diffusion Economica, Paris, 188p.
- Margat, J., Vallée, D., 1999. Ressources en eau et utilisations dans les pays méditerranéens : Repères et statistiques, ed. Plan bleu. 200p.
- Menesguen, A., 1991. Présentation du phénomène d'eutrophisation littorale. Bender, 13-15 juin 1990. In : La mer et les rejets urbains. IFRMER. Actes de colloques 11 : 35-52.

- Meybeck, M., 2003. Global analysis of river systems: from Earth system controls to Anthropocene controls., Phil. Trans. Royal Acad. London B, 358(1440) :1935-1955.
- Milliman, J.D., 2007. Impact of Human Activities on Present-Day Mediterranean Rivers. Rapp. CIESM, p. 38.
- Nilsson, C. & Berggren, K., 2000. Alterations of riparian ecosystems caused by river regulation. *Bioscience* 50, 783–798.
- Nixon, S.W., S. B. Olsen, E. Buckley, R. Fulweiler., 2004. Lost to the Tide. The Importance Of Freshwater Flow To Estuaries. Final Report submitted to the Coastal Resources Center. Narragansett, RI: University of Rhode Island, Graduate School of Oceanography. <u>http://www.crc.uri.edu</u>
- **Olsen, S., 1993.** Will integrated coastal management programs be sustainable: the constituency problem. **Ocean and Coastal Management** 21(1-3): 201-225.
- **Ounissi, M., Bouchareb, N., 2013.** Nutrient distribution and fluxes from three Mediterranean coastal rivers (NE Algeria) under large damming. C. R. Geoscience 345, 81–92.
- **Ounissi,M., Frehi, H., 1999.**Variability of microphytoplankton and Tintinnida (ciliated protozoa) in an eutrophic sector of the Annaba Gulf (S.W. Mediterranean). Cah. Biol. Mar. 40 (2), 141–153.
- **Ounissi M., Fréhi H., Khélifi-Touhami M., 1998.** Composition et abondance du zooplancton en situation d'eutrophisation dans un secteur côtier du golf d'Annaba (Algérie). Analyse de l'institut océanographique, Paris, 73(1): 53-67
- **Ounissi, M., Ziouch, O-R., Aounallah, O., 2014.** Variability in the dissolved nutient (N, P, Si) concentrations in the Bay of Annaba in relation to the inputs of the Seybose and Mafrag estuaries. Marine Pollution Bulletin. 80, 234-244.
- Passy, P., Gypens, N., Billen, G., Garnier, J., Thieu, V., Rousseau , V., Callens, J., Parent, J.-Y., Lancelot, C., 2013. A model reconstruction of riverine nutrient fluxes and eutrophication in the Belgian Coastal Zone since 1984. Journal of Marine Systems.MARSYS-02375; No of Pages 17.
- **Petts, G. E. 1984.** *Impounded rivers, perspectives for ecological management.* Chichester, UK: John Wiley.
- Perran, L., Cook, M., Aldridge, K. T., Lamontagne, S., Brookes, J. D., 2009. Retention of nitrogen, phosphorus and silicon in a large semi-arid riverine lake system_ Springer Science+Business Media B.V. Biogeochemistry (2010) 99:49–63.
- Pitta, P., Stambler, N., Tanaka, T., Zohary, T., Tselepides, A., Rassoulzadegan, F., 2005. Biological response to P addition in the Eastern Mediterranean Sea: the microbial race against time, Deep-Sea Res. Part II, 52: 2961–2974.

Rabalais, N.N., 2002. Nitrogen in aquatic ecosystems. Ambio, 31: 102-112.

- Rabalais, N.N., Turner, R.E., 2001.Coastal hypoxia.Coastal Estuary Studies 52. Washington DC: American Geophysical Union.
- Ragueneau, O., Conley, D.J., Leynaert, A., Longphuirt, S.N., Slomp, C.P., 2006. Responses of coastal ecosystems to anthropogenic perturbations of silicon cycling. In: Unger, D., Humborg, C., Tac Ad, N., Ittekkot, V. (Eds.), The silicon cycle. Human Perturbations, Impacts on aquatic systems. SCOPE Series 66, p. 296.
- Turner, R. E., Rabalais, N.N., Justic, D., Dortch, Q., 2003. Global patterns of dissolved N, P and Si in large rivers. Biogeochemistry.64 :297-317.
- Turner, R.E., Qureshi, N.A., Rabalais, N.N., Dortch, Q., Justic, D., Shaw, R., Cope, J., 1998. Fluctuating silicate:nitrate ratios and coastal plankton food webs. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 95, 13048–13051.
- Turley, C. M., 1999. The changing Mediterranean Sea- a sensitive ecosystem? Progr. Oceanog. 44, 387-400.
- Voarino L., 2006. Analyse temporelle du zooplancton méditerranéen dans la rade de Villefranche-sur-mer. Influences des facteurs environnementaux. *Mastère, Lab. Océanologique deVille-franche-sur-mer (LOV) UMR7093.* 31p.
- Vörösmarty, C. J., Sharma, K., Fekete, B., Copeland, A. H., Holden, J., Marble, J. & Lough, J. A. 1997b. The storage and aging of continental run-off in large reservoir systems of theworld. *Ambio* 26, 210–219.

CHAPITRE I

Présentation du bassin versant de la Seybouse et des matières chimiques et particulaires: Objets d'étude

1- Le système estuarien de la Seybouse

1-2- Zone d'étude

Le bassin versant de Seybouse occupe une superficie de 6500 km² (ABH, 2002), hébergeant près de 1,5 million d'habitants. Il prend naissance dans les hautes plaines de l'Atlas Tellien et se jette au sud-est de la baie d'Annaba après avoir parcouru une distance de 160 km (Figure 1). Le bassin est occupé par des terres agricoles intensives (environ 100 000 ha de superficie irriguée), alors que les activités industrielles sont limitées au bas bassin versant (plus de 70 usines). Selon (ABH, 2002), le réseau d'assainissement est de 1 200 km avec un taux de raccordement de 80 %.



Figure 1: Carte du bassin versant de Seybouse montrant les deux barrages construits sur Oued Charef et Oued Bouhamdane. Les grandes agglomérations et villes dans le bassin versant sont également représentées.

Le bassin versant de la Seybouse est aménagé par deux importants barrages avec une capacité de 400 millions de m³ et plusieurs retenues collinaires qui maintiennent environ 7,5 millions de m³.Ces constructions hydrauliques retiennent environ la moitié du ruissellement annuel total.

Au cours de son parcours, la Seybouse reçoit un certain nombre de tributaires, mais seulement Bouhamdane et Charef sont permanents. La partie estuarienne varie selon l'importance de l'écoulement de l'eau douce, et peut s'étendre jusqu'à plusieurs km à l'intérieur du continent (Ounissi et al., 2014).

Comme décrit par (Ounissi et al., 2014), la Seybouse est un estuaire à marée, avec de grandes fluctuations saisonnières dans ses intrusions d'eau marine. Le débit de la rivière Seybouse varie grandement selon les précipitations, qui varient de 350 à 750 mm.an⁻¹, en fonction des sous-bassins. Selon (LCHF, 1976) le débit annuel moyen était d'environ 15 m³s⁻¹.

Les données de 2003 montrent des débits exceptionnellement élevés (Figure 2).



Figure 2: Variations du débit mensuel moyen de oued Seybouse durant l'année 2003 (d'après Ounissiet al., 2008).

L'estuaire de la Seybouse présente de l'aval vers l'amont deux zones clairement identifiées: la zone d'influence marine ou partie estuarienne qui comprend la partie inférieure du bassin versant (jusqu'à 8 km de l'embouchure de l'estuaire) et la partie fluviale qui occupe le haut et le moyen bassin. Etant donné la configuration géographique de ce cours d'eau, la zone d'influence marine se déplace en fait vers l'amont ou l'aval au rythme des saisons et des apports d'eau douce. Au cours de la période de sécheresse, lorsque le débit de l'estuaire s'affaiblit, on assiste à la formation de coin salé où l'intrusion marine envahit l'ensemble de

l'estuaire. Le coin salé estuarien qui survient dans les années sèches cause de fortes stratifications, où la couche d'eau douce occupe moins de 20 % de l'ensemble de la colonne d'eau.

2- Caractéristiques climatologiques et hydrologiques

2-1-Climatologie

2-1-1-Température de l'air

La zone d'étude est soumise à un climat méditerranéen, caractérisé par la présence de deux périodes distinctes. Une période humide qui s'étend de septembre à avril et l'autre sèche entre mai et août. Ce type de climat encouragé par une forte pente du relief et une mauvaise couverture végétale en région méditerranéenne ont une influence importante sur le régime hydrologique des eaux de surface (Loup, 1974; Margat et Treyer, 2004). La température annuelle moyenne dans la région est de l'ordre de 17,7 °C en 2008 et de 17,8 °C en 2009 (Tableau1).

Tableau 1 : Températures moyennes annuelles dans la région d'Annaba pendant la période d'étude(2008-2009) (http://www.tutiempo.net/en/Climate/).

	Température annuelle °C	Température maximale	Température minimale
2008	17,7	23,5	12,1
2009	17,8	23,6	12,5

2-1-2-Pluviométrie

Les bassins versants de la Baie d'Annaba sont parmi les plus humides au pays (500 à 900 mm). Les précipitations pendant la saison humide favorisent un excès d'eau, tandis qu'au cours des mois les plus secs (juillet et août), la région a un déficit d'eau considérable. Un tel contraste aura une incidence sur le bilan de l'eau et le régime d'écoulement des eaux de surface (Ziouch, 2014).

Les données pluviométriques des deux années de suivi montrent la présence d'un minimum de précipitation (1 mm) en juillet et en août 2008. Une telle variation d'amplitude reflète le régime pluviométrique méditerranéen caractérisé essentiellement par l'irrégularité et la torrentialité des pluies. Une moyenne de 418,11 mm/an a été relevé en 2008 et 935,48 mm/an a été relevé en 2009 (Tableau 2).

Tableau 2 : Précipitations moyennes annuelles dans la région d'Annaba pendant la période d'étude (2008-2009) (http://www.tutiempo.net/en/Climate/).

	Precipitation (mm)	Nombre de jours pluvieux	Humidité (%)
2008	418.11	92	74.5
2009	935.48	133	75.2

L'humidité relative est élevée durant les deux cycles annuels avec une moyenne annuelle de l'ordre de 74,5 à 75,2% (Tableau 2).

2-1-3-Vents

Les vents ont une action double sur la température des eaux de l'estuaire, et la régulation du mélange ou stratification. En effet, les eaux se refroidissent en hiver sous l'action des vents du Nord (Mistral et Tramontane), et se réchauffent en été par l'influence du vent du sud (Sirocco). La vitesse du vent est de 12,6 km/h pour les deux années de l'étude (Figure 3) avec une moyenne de 9,9 m s⁻¹ (http://www.tutiempo.net/en/Climate/).



Figure 3 : Valeurs moyennes mensuelles de la vitesse du vent au cours de la période d'étude, de Janvier 2008 – Décembre 2009. D'après la station météorologique des salines, Annaba.

Il s'agit en fait d'action de deux masses d'air contrastées : (1) l'Oscillation Nord Atlantique (NOA) responsable en hiver de vents froids et de pluies ou de neiges et l'autre (2) l'Oscillation Sud d'El-Nino (ENSO) se manifestant en particulier au printemps et en automne (Mariotti et al., 2002).

2-2-Hydrologie de surface

2-2-1-Morphologie de l'oued

Le bassin de l'oued Seybouse est l'un des plus grands bassins hydrographiques en Algérie, sa superficie est de 6471 km². L'oued prend naissance dans les hautes plaines del'Haracta et de Sallaoua au niveau de Aïn Abid et Sedrata et se déverse en mer à Annaba, après un parcours de 160 km. La Seybouse prend naissance à partir de jonction de l'oued Bouhamdane et de Oued Charef mais reçoit plus à l'aval d'autres petits ruisseaux plutôt temporaires (Oued El Mellah à Bouchegouf) et Méboudja à 6 km de l'embouchure. Méboudja qui reçoit les écoulements depuis les monts de Ain Berda, véhicule aussi les rejets du complexe sidérurgique d'El Hadjar et les rejets de plusieurs villages de la plaine Ouest d'Annaba et plus des excès d'eau du lac Fetzara.

Les variations du débit des eaux de surface ont des répercussions considérables sur la qualité de l'eau. Lorsque les débits baissent alors que les rejets et les prélèvements restent constants, les polluants se concentrent et la qualité de l'eau diminue. Le débit de la Seybouse

varie en fonction des précipitations sur le bassin versant qui reçoit 450 à 735 mm/an, dépendant des sous-bassins. Le (LCHF 1976) a estimé un débit annuel moyen de l'ordre de 15 m³ s⁻¹.

3- Problèmes environnementaux caractérisant Oued Seybouse

3-1-les rejets d'eaux usées

Les rejets des eaux usées urbaines sont liés aux rejets des agglomérations d'El-Bouni, Sidi-Amar, El-Hadjar, Dréan, Chbaita, Bouchegouf et Guelma, qui rejettent leurs eaux usées directement dans l'oued par les réseaux d'assainissement. Ces apports sont caractérisés par de fortes teneurs en ammonium et en phosphate.

La zone côtière du golfe d'Annaba reçoit en effet les apports continentaux de l'Oued Seybouse principalement et les rejets urbains et industriels d'une ville fortement industrialisée et urbanisée. L'Oued Seybouse entraîne à lui seul à la mer $500.10^6 - 3000.10^6$ m³ par an (LCHF, 1976). Ce volume recèle d'importantes quantités de polluants chimiques.

D'autre part, le courant résiduel se déployant dans l'intérieur du golfe ne crée qu'un faible hydrodynamique local qui ne semble pas assurer un renouvellement suffisant, susceptible de faire face à l'eutrophisation et ses incidences sur le fonctionnement écologique du proche littoral (Ounissi et al, 1998; 1999). La Seybouse décharge à la mer près de 6000 tonnes d'azote et 1 100 tonnes de phosphates auxquels il faut ajouter 26 000 tonnes de DBO et 68 000 tonnes de production primaire potentielle. Les données de (Fréhi, 1995), (Ounissi et al., 1998) et (Ounissi et Fréhi, 1999) montrent clairement que l'environnement côtier et ces peuplements sont fortement déséquilibrés par suite des apports continentaux enrichis et pollués parvenant de Seybouse en particulier. L'industrie est remarquable dans la région, 86 unités industrielles importantes, elle se positionne surtout en bordure de l'oued Meboudja. L'industrie de la basse plaine de la Seybouse comprend 5 ensembles industriels, 3 implantés au niveau de l'oued Meboudja et 2 au niveau de l'oued Seybouse (Figure 4).

Trois catégories d'industries sont observées :

- industries lourdes avec SIDER (Société Nationale de Sidérurgie) ;

- industrie chimique avec le complexe des engrais phosphatés et azotés (ASMIDAL) ;

- industrie agro-alimentaire présentée par de petites entreprises.

-Levurerie Bouchegouf (rejets d'eau noire : déversement dans l'oued Mellah-affluent de la Seybouse.

- Onalait : Oued Meboudja en confluence avec Oued Seybouse.
- Carrelage a Guelma : rejets d'eaux minéralisées.
- Sucrerie Guelma : Eaux riches en matières organiques en suspension.

L'ensemble des rejets urbains et industriels se jettent directement dans les oueds, sauf ASMIDAL, qui diverse ces rejets directement au niveau de la mer.



Figure 4: Carte des principales unités industrielles du bassin versant de la Seybouse (INECO, ABHCSM).

3-2- Agriculture et barrages

En raison de la morphologie spécifique du bassin de la Seybouse, l'activité agricole est pratiquée de façon intensive observée sur l'ensemble de la plaine, avec une très grande variété

Chapitre I: Présentation du bassin versant de la Seybouse et des matières chimiques et particulaires: Objets d'étude

de cultures céréalières, maraîchères et arboricoles. Le rôle de l'agriculture dans les modifications de l'environnement côtier est plus indirect que direct et affecte en premier lieu la dynamique de zones plus étendues (deux grands périmètres d'irrigation : Guelma-Bouchegouf : 12900 ha et Bounamoussa 4500 ha). Dans la plupart des pays, tous les types de pratiques agricoles et d'utilisation des terres sont traités comme des sources diffuses de pollution aquatique. Les terres agricoles constituent l'une des ressources où les pressions du développement sont les plus fortes. Son influence apparaît par l'effet de l'utilisation intensive des produits fertilisants (chimiques ou organiques) sur les terrains perméables, ce dernier permettant une infiltration directe de la forme azotée (nitrate) vers la nappe. Plusieurs cas de contamination ont été observés au niveau de la nappe superficielle par des concentrations élevées en nitrates qui atteignent dans certains endroits 550 mg. l⁻¹ (Débiéche, 2002).

Les cours d'eau, les bassins versants et les écosystèmes aquatiques sont sources de vie et constituent des moyens de subsistance pour les populations locales. Les avantages considérables offerts par les barrages doivent donc être comparés aux conséquences négatives de ces structures qui transforment le paysage environnant et affectent les écosystèmes.

Les barrages représentent un moyen d'améliorer durablement le bien être humain: la prospérité économique résultant des cultures irriguées, l'électrification des zones rurales et le développement des infrastructures physiques et sociales telles que les routes et les écoles.

Aujourd'hui, sur l'ensemble du globe, environ 40 % des barrages servent à l'irrigation et 40 % à la production d'électricité; un homme sur dix à travers le monde doit sa survie à leur existence. Mais les bénéfices escomptés de ces ouvrages parfois grandioses ne sont pas toujours au rendez-vous en raison de leurs effets néfastes sur les régimes hydrauliques des rivières, sur la qualité de leurs eaux et sur le fonctionnement des écosystèmes aquatiques. Certains d'entre eux sont même considérés aujourd'hui comme des échecs patents. C'est le cas par exemple des deux barrages aux conséquences funestes construits sur le fleuve Sénégal : aujourd'hui le fleuve se meurt au cœur d'une région qui se désertifie.

Voici quelques effets induits par ces aménagements sur l'environnement :

- Ils condamnent la flore et la faune de toute la région submergée par le lac de retenue.
- Ils transforment un système d'eau courante en un système d'eau dormante, modifiant la composition des peuplements végétaux et animaux du cours d'eau. Certaines espèces de poissons migrateurs notamment disparaissent, leur route vers les frayères étant coupée.

- Ils perturbent fortement le régime hydrologique du cours d'eau en aval de la retenue, ils suppriment totalement les crues et les zones humides.
- Ils sont à l'origine d'importantes pertes d'eau par évaporation, surtout en milieu tropical. Ainsi, le lac Nasser (barrage d'Assouan) perd chaque année 10 milliards de mètres cubes d'eau par évaporation. Ils retiennent les limons dans les lacs de retenue, ce qui a d'importantes conséquences tant en amont qu'en aval. L'accumulation progressive des limons en amont induit une eutrophisation de la retenue et donc une dégradation de la qualité de l'eau. En aval, en revanche, l'eau n'est plus naturellement enrichie par ces limons : en Égypte, par exemple, la construction du barrage d'Assouan a supprimé l'apport des limons qui fertilisaient les terres agricoles bordant la vallée du Nil et des engrais artificiels ont dû être substitués à ces engrais naturels. Toujours en aval, le lit du cours d'eau s'enfonce car les sédiments continuent à être charriés plus loin encore sans être remplacés. Enfin, à l'embouchure du cours d'eau, l'arrêt des apports de sédiments conduit au non-remplacement des sables et des limons emportés par les courants marins ce qui diminue la productivité biologique des milieux côtiers. Pour finir, les barrages peuvent aussi entraîner une salinisation des nappes phréatiques côtières en empêchant les apports d'eau douce et en favorisant ainsi les intrusions d'eau de mer. (Chapitre 1 Eau, Développement et Grands Barrages)

Selon (Bouchareb, 2013), Le rôle des barrages semble crucial dans les transformations biogéochimiques des éléments nutritifs. Ces effets sont largement exprimés par :

- La rétention des nutriments inorganiques dissous ;
- La production des matières organiques dissoutes ;
- La modification de l'équilibre des rapports de Redfield (N/P/Si) ;
- L'oxydation de NH₄ en NO₃ (nitrification) ;
- La modification des cycles biogéochimiques de N, P et Si ;
- La limitation des flux à la mer de N, P et Si ;
- La rétention de sels et de sédiments provenant des hauts des bassins.

La Seybouse est aménagée par deux grands barrages d'une capacité totale de 400 Millions m³ (qui retiennent plus de la moitié des précipitations) et 64 retenues collinaires (7,5 Millions m³).

• Le barrage de Hammam Debagh sur Oued Bouhamdane d'une capacité de 220 HM³, fournit à la région de Guelma 14 millions de m³ d'eau potable. Il est destiné à

l'irrigation du périmètre irrigué de Guelma–Bouchegouf (12 900 ha) et l'alimentation en eau potable de l'agglomération de Guelma et des centres urbains avoisinants.

 Le barrage de Medjez Beggar (Ain-Makhlouf) d'une capacité de 2,786 HM³ est destiné à : L'irrigation de 317 ha

4. Les nutriments : définition et importances biologique

4.1. L'azote dissous

L'azote en milieu aquatique se présente sous trois formes : L'azote inorganique dissous (NID), l'azote organique particulaire et détritique (ou seston). Le NID est formé par l'ammonium (NH_4^+), les nitrates (NO_3^-) et les nitrites (NO_2^-). Au sein du NID, l'azote ammoniacal (NH_4) dans les eaux superficielles provient principalement des rejets domestiques et agricoles, et dans une moindre mesure des rejets industriels. En milieu faiblement oxygéné l' NH_4 domine par suite de la réduction des nitrates. Les conditions de réductions et d'hypoxie sont le signe d'une pollution.

Les nitrates représentent la forme la plus oxygénée de l'azote, c'est une forme très soluble. Sa présence dans les eaux souterraines est liée à l'utilisation intensive des engrais chimiques. Les nitrates constituent le stade final de l'oxydation de l'azote.

Ils proviennent du lessivage des terres agricoles et des rejets urbains et industriels. Les nitrates sont l'un des éléments nutritifs majeurs des végétaux. Leur présence associée aux autres éléments nutritifs, stimule le développement de la flore aquatique. Le développement excessif des végétaux aquatiques s'observe au-delà de 2 à 5 mg/l. Des concentrations trop élevées de nitrites-nitrates peuvent être toxiques pour la faune aquatique.

Puisque les nitrates sont très solubles et qu'ils ne se lient pas aux particules de sol, ils sont lessivés des sols par les eaux de percolation et le réseau de drainage souterrain pour finalement se retrouver dans le réseau hydrique. Le ruissellement de surface et le transport sédimentaire ne sont donc pas des voies de transport significatives des nitrates vers les cours d'eau. C'est pourquoi les eaux souterraines contiennent généralement plus de nitrates que les eaux de surface. En effet, les eaux de surfaces contiennent rarement plus de 5 mg/L de nitrates, et souvent moins de 1 mg/L, tandis que les eaux souterraines peuvent en contenir jusqu'à 1 000 mg/L dans les régions où les engrais inorganiques azotés sont utilisés (McNeely et al., 1980).

Les nitrites (NO_2) , quant à eux, sont une espèce chimique de l'azote très instable en présence d'oxygène et ne sont donc habituellement retrouvés qu'en très petite quantité dans les eaux de surface, soit habituellement de l'ordre de 0,001 mg/L (McNeely et al., 1980). Ils constituent une espèce intermédiaire entre l'ammoniaque et les nitrates (nitrification) ou entre les nitrates et l'azote gazeux (dénitrification) (Roche, 2011).

Les nitrites présentent souvent de faibles teneurs dans les eaux naturelles, représentant une fraction du NID de l'ordre de 10% (Aminot et chaussepied, 1984). Les nitrites sont transformés en nitrates par des bactéries appelées Nitrobacter consommatrices elles aussi de l'oxygène dissous dans l'eau.

La nitrification nécessite la présence dans l'eau de l'oxygène nécessaire à la "respiration" des bactéries. (Inversement, en cas d'appauvrissement des eaux en oxygène dissous, les bactéries qui ne peuvent plus consommer d'oxygène, "respirent" les nitrites ou les nitrates pour produire de l'ammonium. Le processus de nitrification est donc « réversible ».

Les formes assimilables pour les producteurs primaires comme le phytoplancton et d'autres organismes photosynthétiques sont les NO₃, NH₄ mais aussi le NOD. Cependant, l'ammonium est la forme préférentielle pour le phytoplancton car énergétiquement moins coûteux et directement convertit en acides aminés à l'aide de l'enzyme glutamate déshydrogénase (Bougis, 1974). Or l'assimilation des NO₃ nécessite leurs conversion en NO₂ puis en NH₄ ce qui exige l'intervention de deux enzymes (nitrate réductase et nitrite réductase).

4.2. Le phosphore dissous

Le phosphore est un élément essentiel à toute forme vivante, il est très largement utilisé en agriculture, dans les activités domestiques et devient souvent excessivement abondant dans les milieux aquatiques. L'apport exagéré dans les écosystèmes aquatiques occasionne le phénomène d'eutrophisation.

Le phosphore est présent dans des molécules essentielles au déroulement de nos processus vitaux majeurs tels que la respiration, le transfert d'énergie (ATP) et la reproduction (ADN). Dans les milieux naturels, le phosphore est peu abondant et constitue souvent le premier des facteurs limitant de la production végétale. Cependant, son abondance naturelle a été quasiment modifiée par l'homme, par son essor industriel et son système de production agricole (Conley et al., 2000; Miller, 1983; Sierra et al., 2002) devenu de plus en plus intensif. Le phosphore est un élément non métallique qui peut être présent sous de nombreuses formes organiques et inorganiques, autant dissoutes que particulaires (McNeely et al., 1980). Dans les

eaux douces, le phosphore est généralement l'élément limitant la production primaire. Ainsi, tout apport de ce nutriment dans les cours d'eau ou les plans d'eau est susceptible de stimuler la croissance des plantes et des algues dans ceux-ci. Les roches ignées et la matière organique en décomposition sont deux sources naturelles de phosphore. Les eaux domestiques (eaux usées sanitaires, détergents, etc.), les effluents industriels et les eaux de drainage des champs fertilisés par des engrais enrichissent également les eaux en phosphore (McNeely et al., 1980).

La migration du phosphore des champs agricoles vers les plans d'eau est influencée par plusieurs processus physiques, chimiques et biologiques (MDDEP, 2005). Le phosphore biodisponible est sous forme d'ions orthophosphates dissous tandis que les phosphates adsorbés aux particules de sol sont généralement associés à des cations, à des oxydes ou à des hydroxydes de fer (Fe) et d'aluminium (Al) (IRDA, 2008).

Selon (IRDA, 2008), la période de temps s'écoulant entre l'épandage et le transport du phosphore lors d'une pluie revêt une importance cruciale puisque le phosphore des engrais organiques nécessite du temps pour se fixer aux particules de sols. En raison de nos conditions agro-climatiques, les périodes d'épandage printanier et automnal sont relativement vulnérables à la production de ruissellement puisqu'elles coïncident souvent avec les périodes de pointes hydrologiques (IRDA, 2008).

La principale conséquence d'un excès de phosphore biodisponible est l'eutrophisation des eaux douces où cet élément est très limitant (Correll, 1998). Les eaux marines et estuariennes préservées sont moins limitées par le phosphore. En revanche, dans les eaux côtières enrichies en azote anthropique, la production peut devenir limitée par le phosphore, comme c'est le cas par exemple à l'embouchure de la Gironde (Herbland et al.,1998).

4.3. Le silicium dissous

Le silicium représente, après l'oxygène, l'élément le plus abondant de la lithosphère (27% en poids). Dans le cycle biogéochimique du silicium (Meunier et al., 2001), les mécanismes d'altération des silicates fournissent le silicium dans les eaux du sol, puis des rivières pour alimenter les océans (Tréguer et al., 1995). Les teneurs en silicium dissous mesurées dans les cours d'eaux peuvent être utilisées pour quantifier les taux d'altération chimique (Meunier, 2003). Le silicium est présent dans l'eau sous forme d'acide silicique. Si(OH)₄ \leftrightarrow SiO(OH)⁻₃ + H⁺ \leftrightarrow SiO₂(OH)₂²⁻ + 2H⁺

Contrairement à l'azote, DSi apparaît dans les eaux de surface en raison de l'altération des roches sédimentaires et des roches cristallines (Wollast and Mackenzie, 1986).
L'eutrophisation et la construction des lacs artificiels, toutefois, ont conduit à une diminution des apports de silicate à la mer (Bennekom&Salomons, 1981; Egge, Aksnes, 1992). En outre, l'azote et le phosphore sont recyclés plus rapidement dans la colonne d'eau que le silicium.

Le plus important groupe d'algues qui exigent le Si sont les diatomées qui ont besoin de grandes quantités de Si pour la construction de leur paroi cellulaire (Muylaert et al., 2009).D'après des études récentes (Humborg et al., 2000; Ittekkot et al., 2000), les flux de silicium des rivières sont en diminution et de sévères conséquences sur l'environnement sont à craindre. Le silicium des rivières constitue la source majeure de nutriments pour les diatomées marines qui jouent deux rôles environnementaux fondamentaux : premièrement, comme puits de carbone, et deuxièmement, comme éléments majeurs dans la chaîne alimentaire. Cette baisse du silicium dissous dans les rivières serait la conséquence de la construction de barrages. Plusieurs mécanismes sont proposés : (1) l'eutrophisation qui retient les nutriments dans les lacs artificiels et provoque des blooms de diatomées d'eaux douces consommatrices de silicium (Humborg et al., 1997), (2) la submersion des surfaces, préalablement recouvertes par les sols et la végétation, qui serait responsable d'une baisse des taux de silicium dissous issu de l'altération chimique (Humborg et al., 2002).

Les variations des flux de Si des rivières à la mer sont dépondant de la lithologie, du taux d'érosion, du climat et de la production des diatomées (Conley, 1997).

5. La matière organique

Dans les eaux du sol et les eaux de surface, la matière organique est principalement d'origine photosynthétique (Thurman, 1985). Dans les eaux de surface (rivière, lacs, étangs,...) cette matière organique peut être soit allochtone, soit autochtone.

- Allochtone, il s'agit de la matière organique issue de la dégradation des végétaux supérieurs qui est apportée aux environnements aquatiques par les eaux de nappe et les eaux de ruissellement. Ce compartiment comprend également les apports de matière organique anthropique provenant des déjections animales (fumier, lisier), des résidus urbains et/ou industriels (boues de station d'épuration, hydrocarbures) ou encore de l'utilisation de produits phytosanitaires.
- Autochtone, il s'agit de la matière organique produite au sein des environnements aquatiques proprement dits, soit du fait du développement et de l'activité des

organismes photoeutotrophes (phytoplancton, macrophytes,...), soit du fait de la dégradation de ces mêmes organismes par les organismes brouteurs et les bactéries (PetitJean et al., 2004).

L'importance des MOD en tant que source d'énergie et de nutriments pour les bactéries fluviales est de plus en plus largement reconnue (Servais et al., 1987; Seitzinger& Sanders,1997). Les sources de MOD aux rivières incluent les apports terrestres et atmosphériques, ainsi que la production autochtone (Wiegner et al., 2006).

5.1. L'azote organique dissous (NOD)

Le NOD est une importante source d'azote pour les bactéries hétérotrophes dans les rivières (Carlsson et al., 1993, 1999; Seitzinger& Sanders, 1997; Stepanauskas et al., 2000, 2002). L'azote organique dissous (NOD) est composé essentiellement de l'urée, les acides aminés dissous libres, les acides aminés dissous complexes, les protéines, les acides nucléiques et leurs dérivés, les enzymes et les acides humiques (Le Gal, 1989).

Il est utilisé par les bactéries comme source d'azote et régénéré sous forme minérale (NID) assimilable par les végétaux.

Des études antérieures ont trouvé que la biodisponibilité du NOD fluvial est généralement plus élevée en été qu'en hiver (Stepanauskas et al., 1999, 2002), ce qui suggère que son impact sur la communauté microbienne et sa contribution à l'eutrophisation, peuvent être plus importants pendant cette période.

Les formes particulaires sont considérés comme moins réactifs et sont séquestrés dans les sédiments après sédimentation (Pennock et al., 1999). L'azote inorganique dissous (NID) est facilement utilisable par les producteurs primaires, et souvent limite la productivité primaire dans les estuaires (Howarth, 1988). L'azote organique dissous (NOD) représente une importante fraction de l'azote dissous dans l'eau douce et de l'apport d'azote pour les océans côtiers (Meybeck, 1993; Mortazavi et al., 2001).

Une fraction du NOD fluvial peut être utilisée par la communauté bactérienne estuarienne et régénérées en NID pour soutenir la production de phytoplancton (Seitzinger& Sanders, 1997; Jørgensen et al., 1999), tandis que le reste est disponible pour l'exportation vers la mer limitrophes (Ittekkot, 1988). L'utilisation préférentielle du NOD comme source d'azote a été impliquée dans l'évolution de la prolifération des algues nuisibles (Berg et al., 1997; Laroche et al., 1997).

5.2. Le phosphore organique dissous (POD)

Si le phosphate est le substrat préféré des microorganismes comme cela a été démontré en milieu dulcicole (Berman, 1988; Cotner&Wetzel, 1992) et en milieu côtier (Björkman& Karl, 1994), le POD peut constituer une source potentielle de phosphore pour ces microorganismes en condition de déficience en phosphate (Taft et al., 1977; Cembella et al., 1984a; Bentzen& Taylor, 1991; Björkman& Karl, 1994).

Sur un autre plan biogéochimique, l'azote organique dissous (NOD) et le phosphore organique dissous (POD), même s'ils sont des composants importants des apports fluviaux et atmosphériques et des bassins versants côtiers (Paerl et al., 1998; Paerl et al., 2002; Purvina et al., 2010; Seitzinger et Sandres, 1997; Weigner et al., 2006), ils sont curieusement rarement pris en compte dans l'évaluation des flux de nutriments à la mer.

5.3. Le carbone organique particulaire (COP)

COP ou Carbone Organique Particulaire (POC en anglais). Carbone lié aux molécules ayant une taille supérieure au seuil de coupure du filtre utilisé pour séparer le filtrat de la phase particulaire (le plus souvent > $0.22 \ \mu m$ et $0.45 \ \mu m$) (PetitJean et al., 2004).

La définition usuelle de la matière organique particulaire (MOP) repose sur l'opération de filtration qui permet de l'isoler. La MOP couvre le domaine de toutes les particules, vivantes ou inertes, présentant du carbone organique et dont la taille est supérieure à 0.45 µm (Gourlay, 2005).

La matière organique particulaire des milieux aquatiques est formée par l'ensemble des matières en suspension qui ne sont pas totalement minérales. On y trouve par exemple des colloïdes de polymères organiques, des bactéries, et l'ensemble du phytoplancton.

6- Les matières en suspension

Les matières en suspension (MES) dans l'eau sont toutes les particules solides et insolubles présentes dans l'eau. Elles sont constituées d'un mélange de particules de limons, d'argile, de matière organique et de microorganismes qui sont maintenus en suspension dans la colonne d'eau par la turbulence de l'eau (Roche, 2011). Plus l'eau en contient, plus elle est turbide.

La quantité de MES dans l'eau dépend de l'érosion naturelle, du ruissellement et de la prolifération des algues (McNeely et al., 1980). Les activités anthropiques peuvent influencer

ces processus naturels, soit en accélérant l'érosion des sols (coupes forestières, agriculture, etc.), soit en rejetant des effluents industriels ou municipaux directement dans le milieu hydrique (Roche, 2011).

Dans les rivières, les barrages ou les zones côtières, les MES jouent le rôle de modulateurs des matières transportées (polluants, nutriments) sous forme dissoute ou particulaire. Elles régulent, la transparence des eaux, la profondeur de la zone photique et régulent ainsi la production primaire et secondaire. Elles régulent aussi la production du bactérioplancton (auquel il s'attache) et donc influence la minéralisation et la consommation de la teneur d'oxygène (Håkanso, 2006).

L'érosion due au ruissellement de l'eau constitue ainsi une grave menace pour les sols méditerranéens (PNUE/PB, 2003). Lorsque l'action de l'eau se concentre dans les ravines et les rivières, la charge solide devient importante (5 à 130 g/l) et l'érosion devient significative (Roose, 1991). La fertilité d'un sol est à la fois sa fertilité en sels, biologique et physique. Elle exprime la capacité qu'a le sol à fournir également un bon ancrage, de l'eau et de l'oxygène aux racines des plantes ; elle dépend de sa texture, de sa structure, de sa composition, de sa perméabilité, de sa porosité, de sa profondeur, de sa capacité de réserve en eau (Roose, 1991). Lorsque certains éléments chimiques sont lessivés et exportés, ceci entraine un épuisement des sols en sels (N, P, K en particulier) ou à l'inverse, deviennent surabondants ce qui conduit à la salinisation, acidification, eutrophisation ou pollution par des substances toxiques. Le rapport (PNUE/PB, 2003) démontre qu'il suffit d'une perte de MES de 12 à 15 t/ha/an pour dépasser la vitesse moyenne d'altération des roches, ce qui déséquilibre le rapport morphogenèse et pédogenèse des sols.

Références

- Agence de Bassins hydrographiques Seybouse-Mellag-constantinois (ABH)., 2002. Bassin de la seybouse. Actualisation. Les cahiers de l'agence, 7 : 32p. Barroin G., 1991. La réhabilitation des plans d'eaux, la Recherche, 238(22) : 1412-1422.
- Aminot, A., Chausspied, M., 1984. Manuel des analyses chimiques en milieu marin, 395p.
- Bennekom&Salomons., 1981.Pathways of nutrients and organic matter from land through rivers. In: SCOR Working Group No. 46, Proc. of Review Workshop. kver inputs to ocean systems. United Nations, New York, p. 33-51.
- Berg, G.M., Gilbert, P.M., Lomas, M.W., and Burford, M.A., 1997. Organic nitrogen uptake and growth by the chrysophyte *Aureococcusanophageffrens* during a brown tide event. *Marine Biology*, 129, 377–387.
- Bentzen, E., Taylor, W.D., 1991. Estimating organic P utilization by freshwater plankton using[32P]ATP. J. Plankton Res. 13:1223-1238.
- Berman, T., 1988.Differential uptake of orthophosphate and organic phosphorus substrates by bacteria and algae in Lake Kinneret. J. Plankton Res. 10:1239-1249.
- **Björkman, K., Karl, DM., 1994.** Bioavailability of inorganic and organic phosphorus compounds to natural assemblages of microorganisms in Hawaiian coastal waters. Mar. Ecol. Prog. Ser.111:265-273.
- Bouchareb, N., 2013. Transfert et géochimie de l'azote, du phosphore et du silicium des bassins des oueds Kébir-Rhumel, Kebir Ouest et Saf-Saf au littoral. Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, Algérie, 91 p.
- **Bougis, P., 1974**. Ecologie du plancton marin, Tome I le phytoplancton. Masson & Cie, Paris, 192p.
- **Carlsson, P., Granéli, E., Segatto, A.Z., 1999.**Cycling of biologically available nitrogen in riverine humic substances between marine bacteria, a heterotrophic nanoflagellate and a photosynthetic dinoflagellate. Aquat Microb Ecol.18:23–36
- Carlsson, P., Segatto, A.Z., Granéli, E., 1993. Nitrogen bound to humic matter of terrestrial origin—a nitrogen pool forcoastal phytoplankton? Mar Ecol Prog Ser 97:105–116.
- Cembella, A.D., Antia, N.J., Harrison, P.J., 1984a. The utilization of inorganic and organic phosphorus compounds as nutrients by eukaryotic microalgae: a multidisciplinary perspective : Part 1. CRC Crit. Rev. in Microb. 10:317-391.
- **Correll, D.L., 1998.** The role of phosphorus in the eutrophication of receiving waters: a review. Journal of Environmental Quality; 27.

Chapitre 1 Eau, Développement et Grands Barrages. http://www.unep.org/dams/WCD/report/WCD/report_Barrages/et/A9veloppement_Chapitre%1.pdf.

- Conley, D. J., 1997. Riverine contribution of biogenic silica to the oceanic silica budget. Limnol. Oceanogr., 42: 774-777.
- Conley, D. J., Kaas, H., Møhlenberg, H., Rasmussen; F. B. &Windolf, J., 2000. Characteristics of Danish estuaries. *Estuaries*, 23: 820–837.
- **Correll, D.L., 1998.** The role of phosphorus in the eutrophication of receiving waters: a review. Journal of Environmental Quality; 27.
- Cotner, J.B., Wetzel, R.G., 1992. Uptake of dissolved inorganic and organic phosphorus compounds by phytoplankton and bacterioplankton. Limnol. Oceanogr. 37:232-243.
- **Débiéche, T.H., 2002.** Évolution 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 Nord-Est Algérien. Thèse de doctorat, Université de Constantine.
- Egge, J.K. and Aksnes, D.L., 1992. Silicate as a regulating nutrient in Phytoplankton competition. Mar. Ecol. Prog. Ser., 83: 281-289.
- **Fréhi, H., 1995.** Etude de la structure et du fonctionnement du système phytoplanctonique dans un écosystème marin côtier : Eutrophisation de la Baie d'Annaba. Thèse de Magister, Université Badji Mokhtar-Annaba, Algérie, 160p.
- Gourlay, C., Tusseau-Vuillemin, M.H et al., 2005. "The ability of DOM to influence benoz[a]pyrene bioavailability increases with DOM mineralization." Ecotoxicology and Environmental Safety 61: 74- 82.
- Håkanson, L., 2006. A dynamic model for suspended particulate matter (SPM) in rivers. Global. Ecol. Biogeogr., 15: 93-107.
- Herbland A, Delmas D, Laborde P, Sautour B, Artigas F., 1998. Phytoplankton spring bloom of the Gironde plume waters in the Bay of Biscay: early phosphorus limitation and food-web consequences. Oceanologica Acta; 21: 279-291.
- Howarth, R., 1988. Nutrient limitation of net primary production in marine ecosystems. Annu Rev EcolSyst 19:89–110.
- Humborg, C., Blomqvist, S., Avsan, E., Bergensund, Y., Smedberg, E., 2002. Hydrological alterations with river damming in northern Sweden: implications for weathering and river biogeochemistry, Global Biogeochem. Cycles 16 (3). 12-1–12-13.
- Humborg, C., Conley, D.J., Rahm, L., Wulff F., Cociasu, A. and Ittekkot V., 2000. Silicon retention in river basins: far-reaching effects on biogeochemistry and aquatic food webs in coastal marine environments. Ambio 29: 45–50.
- Humborg, C., Ittekot, V., Cociasu, A., von Bodungen, B., 1997. Effect of Danube river dam on Black Sea biogeochemistry and ecosystem structure. *Nature*, 386: 385-388.

- **INECO, ABHCSM., 2008.** Instruments alternatifs pour améliorer la gestion de l'eau dans le bassin méditerranéen, cas de l'oued Seybouse-Algérie, Tunis 15&16Juillet 2008.
- **IRDA** (Institut de recherche et de développement en agroenvironnement)., 2008. Les sources, les formes et la gestion du phosphore en milieu agricole. IRDA Centre de référence en agriculture et agroalimentaire du Québec. Fiche technique No. 2 12 pp.
- Ittekkot, V., Rahm, L., Swaney, D.P., Humborg, C., 2000. Perturbed silicon cycle discussed, EOS Trans., AGU 81, 198.
- Ittekkot,V., 1988. Global trends in the nature of organic matter in river suspensions. *Nature* 332, 436-38.
- Jørgensen, N.O.G., Tranvik, L. J., Berg, G.M., 1999. Occurrence and bacterial cycling of dissolved nitrogen in the Gulf of Riga, the Baltic Sea. Mar Ecol Prog Ser 191:1–18.
- Laboratoire Central d'Hydraulique de France (LCHF)., 1976. Extension du port d'Annaba: synthèse de l'étude générale des conditions naturelles dans le golfe d'Annaba. LCHF, Maisons-Alfort, 50p.
- Laroche, J., Nuzzi, R., Waters, R., Wyman, K., Falkowski, P.G., Wallace, D.W.R., 1997. Brown tide blooms in Long Island'scoastal waters linked to interannual variability in ground water flow. Glob Change Biol 3:397–410.
- Le Gal, Y., 1989. Biochimie marine. Ed. Masson, Paris, 222p.
- Loup J., 1974. Les eaux terrestres (hydrologie continentale). Masson et Cie (Ed). Paris: 171pp.
- Margat, J., Treyer, S., 2004. L'eau des Méditerranéens: situation et perspectives. MAP Technical Report Series No. 158, 366 pp. Available from: http://www.unepmap.org/>.
- Mariotti, A., Struglia, M.V., Zeng, N., Lau, K.M., 2002. The hydrological cycle in the Mediterranean region and implications for the water budget of the Mediterranean Sea. J. Climate 15: 1674-1690.
- McNeely, R.N., Neimanis, V.P et Dwyer, L., 1980. Guide des paramètres de la qualité des eaux. Direction générale des eaux intérieures, Direction de la qualité des eaux. Ottawa. 137 p.
- MDDEP (Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs)., 2005. Capacité de support des activités agricoles par les rivières : le cas du phosphore total. Direction des politiques en milieu terrestre. Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs. Québec. 28 pages.
- Meunier, J. D., Alexandre, A., Colin, F., Braun, J. J., 2001. Intérêt de l'étude du cycle biogéochimique du silicium pour interpréter la dynamique des sols tropicaux, Bull. Soc. géol. France 172 (5) (2001) 533–538.

- Meunier, J. D., 2003. Le rôle des plantes dans le transfert du silicium à la surface des continents. C. R. Geoscience 335 (2003) 1199–1206.
- Meybeck, M., 1993. C, N, P and S in rivers: from sources to global inputs. Interactions of C, N, P and S biogeochemical cycles and global change. Springer-Verlag, Berlin, p 163–193.
- Miller A. R., 1983. The Mediterranean Sea, A. Physical aspects. In: *Ecosystems of the word*. *Estuaries and enclosed seas*. B. H. Ketchum (ed.), 26: 219-239.
- Mortazavi, B., Iverson, R.L., Huang, W., 2001. Dissolved organic nitrogen and nitrate in Apalachicola Bay, Florida: spatial distributions and monthly budgets. Mar Ecol Prog Ser. Vol. 214: 79–91.
- Muylaert, K., Sanchez-Pérez, JM., Teissier, S., Sauvage, S., Dauta, A., and Philippe Vervier., 2009. Eutrophication and its effect on dissolved Si concentrations in the Garonne River (France). J. Limnol. 68(2) : 368-374.
- **Ounissi, M., Fréhi, H., Khélifi-Touhami, M., 1998.** Composition et abondance du zooplancton en situation d'eutrophisation dans un secteur côtier du golf d'Annaba (Algérie). Analyse de l'institut océanographique, Paris, 73(1): 53-67.
- **Ounissi,M., Frehi, H., 1999.** Variability of microphytoplankton and Tintinnida (ciliated protozoa) in an eutrophic sector of the Annaba Gulf (S.W. Mediterranean). Cah. Biol. Mar. 40 (2), 141–153.
- Ounissi, M., Khammar, H., Ziouch, O., Saker, I., Haridi, A., Khelifi-Touhami, M., Abdenour, C., 2008. Apports d'azote et de phosphate au littoral d'Annaba par les effluents urbains, industriels et par la rivière Seybouse (Algérie). In: Chouikhi, A., Zibdah, A., Khalaf, A. (Eds.), International Conference on Rapid Urbanisation and Land Use Conflicts in Coastal Cities, vol. 13. INOC, Izmir, Turkey, pp. 181–186.
- **Ounissi, M., Ziouch, O-R., Aounallah, O., 2014.** Variability in the dissolved nutrient (N, P, Si) concentrations in the Bay of Annaba in relation to the inputs of the Seybouse and Mafrag estuaries. Marine Pollution Bulletin. 80, 234-244.
- Paerl, H.W., Dennis Robin, L., David, R.W., 2002. Atmospheric deposition of nitrogen. Implications for Nutrient over-enrichment of coastal waters. Estuaries 25(4b): 677-693.
- Paerl, H.W., Pinckney, J.L., Fear, J.M., Peierls, B.L., 1998. Ecosystem responses to internal and watershed organic matter loading: consequences for hypoxia in the eutrophying Neuse River Estuary, North Carolina, USA. Mar. Ecol. Prog. Ser. 166: 17-25.
- Pennock, J.R., Boyer, J.N., Herrera-Silveira, J.A., Iverson, R.L., Whitledge, T.E., Mortazavi, B., Comin, F.A., 1999. Nutrient behavior and phytoplankton production in Gulf of Mexico estuaries. In: Bianchi TS, Pennock JR, Twilley RR (eds) Biogeochemistry of Gulf of Mexico estuaries. John Wiley & Sons, New York, p 109– 162.

- PetitJean, P., Henin, O., Gruau, G., 2004. Dosage du carbone organique dissous dans les eaux naturelles Intérêt, Principe, Mise en Œuvre et Précautions Opératoires Collection : Cahiers techniques de Géosciences Rennes, n° 3 : <u>http://www.geosciences.univ</u>rennes1.fr/biblio/edition/CTGR-3.htm <u>http://tel.ccsd.cnrs.fr</u>.
- **PNUE/ P.B., 2003.** Les menaces sur les sols dans les pays méditerranéens. Sophia Antipolis, Plan Bleu, ISBN: 2-912081-13-0. 70p.
- Purvina, S., Béchemin, C., Balode, M., Verite, C., Arnaud, C., Maestrini, S.Y., 2010. Release of available nitrogen from river discharged dissolved organic matter by heterotrophic bacteria associated with the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. Est. J. Ecol. 59(3): 184-196.
- **Roche., 2011.** Suivi de la qualité de l'eau (2005-2010) de la rivière du Cap Rouge. Rapport d'interprétation. Version finale. Février 2011. Rapport présenté au Conseil de bassin de la rivière du Cap Rouge et à la Ville de Québec. 73 pages + annexes.
- Roose, E.O., 1991. Conservation des sols en zones méditerranéennes. Synthèse et proposition d'une nouvelle stratégie de lutte antiérosive : la GCES-Cahiers ORSTOM, Série Pédologie, 24 : 145-181.
- Seirra, J. P., Sánchez-Arcilla A., González Del Río J., Flos J., Movellán E., Mösso C., Martínez R., Rodilla M., Falco S., & Romero I., 2002. Spatial distribution of nutrients in the Ebro estuary and plume. *Continental Shelf Research*, 22: 361-378.
- Seitzinger, S.P., Sanders, R.W., 1997. Contribution of dissolved organic nitrogen from rivers to estuarine eutrophication. Mar. Ecol. Prog. Ser., 159: 1-12.
- Servais, P., Billen, G., Hascoët, M. C., 1987. Determination of the biodegradable fraction of dissolved organic matter in waters. Water Res 21:445–450.
- Stepanauskas, R., Jørgensen, N.O.G., Eigaard, O. R., Zvikas, A., Tranvik, L. J., Leonardson, L., 2002. Summer inputs of riverine nutrients to the Baltic Sea: bioavailability and eutrophication relevance. EcolMonogr 72:579–597.
- Stepanauskas, R., Laudon, H., Jørgensen, NO.G., 2000. High DON bioavailability in boreal streams during a spring flood.LimnolOceanogr 45:1298–1307.
- Stepanauskas, R., Leonardson, L., and Tranvik, L. J., 1999 a. Bioavailability of wetlandderived DON to freshwater and marine bacterioplankton, Limnol. Oceanogr., 44, 1477– 1485.
- Stepanauskas, R., Edling, H., Tranvik, L. J., 1999 b. Differential dissolved organic nitrogen availability and bacterial aminopeptidase activity in limnic and marine waters. Microbial Ecology 38:264-272.
- Taft, J.L., Loftus, M.E., Taylor, W.R., 1977. Phosphate uptake from phosphomonoesters by

phytoplankton in the Chesapeake Bay. Limnol.Oceanogr. 22:1012-1021.

- Thurman, E. M., 1985. Orgtanic geochemistry of natural waters.MartinusNijhoff/Dr.W.Junk Publishrers, Dordrecht.
- Tréguer, P., Nelson, D. M., van Bennekom, A. J., DeMaster, D. J., Leynaert, A., Quéguiner, B., 1995. The silica balance in the world ocean: a reestimate. Science, 268: 375-379.
- Wiegner, T. N., Seitzinger, S, P., Glibert, P. M., Bronk, D. A., 2006. Bioavailability of dissolved organic nitrogen and carbon from nine rivers in the eastern United States. Vol. 43: 277–287, AQUATIC MICROBIAL ECOLOGY.
- Wollast, R and Mackenzie, F.T., 1986. The global cycle of silica. In: Ashton S.R. (ed.), Silicon Geochemistry and Biogeochemistry. Academic Press, London, pp. 39–76.
- Ziouch, O. R., 2014. Nutrient distribution in the Bay of Annaba under the influence of the Seybouse and the Mafragh estuaries inputs (South-Western Mediterranean). Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba.

CHAPITRE II

Matériel et Méthodes

1- Choix des stations étudiées

Les stations d'échantillonnage ont été choisies de manière à nous permettre de répondre à l'objectif de notre étude. Ainsi en nous référant aux travaux antécédents (Ounissi *et al.*, 1998; Ounissi et Fréhi, 1999; Gouiez, 2006; Aounallah, 2007; Guettaf, 2007; Ounissi *et al.*, 2014) et en prenant en considération la représentativité de l'estuaire pour le bien cerner spatialement. Nous avons choisis 5 stations de prélèvements suivies 2 fois par mois. Les programmes de surveillance de l'environnement suggèrent en effet un contrôle bimensuel des eaux pour obtenir des données statistiquement exploitables en particulier lors des traitements de séries temporelles. Cette étude a été menée afin de comprendre :

- l'état actuel de la chimie des eaux, son évolution dans le temps, dans l'espace selon la variation des paramètres physicochimiques de l'eau ;
- évaluer les teneurs et les flux des sels nutritifs, du silicium, de la matière organique et des matières en suspension introduits au littoral d'Annaba par oued Seybouse.

Un plan de travail a été adopté pour atteindre ces buts, il consiste au début à réaliser un suivi bimensuel des eaux, au cours des cycles annuels 2008 & 2009, de 5 stations dont 3 d'entre elles se situent dans la partie rivière (B : Bouhemdene, C : Charef et G : Guelma) et 2 stations estuariennes couvrant la partie estuarienne de la Seybouse (Figure 5) dont la station Meboudja occupe le haut estuaire, environ 6 km de l'embouchure (UE : upper estuary) et l'autre se situe juste à l'embouchure (OE: outlet estuary).

1.1- Les stations rivières (Figure 5)

• Station Guelma (G)

La station Guelma se situe à environ 5 Km de la ville de Guelma au point de confluence de Bouhemdene et du Charef. Cette station est située dans une zone à vocation agricole.

• Station Bouhemdene (B)

La station Bouhemdene se situe sur oued Bouhemdene, à Medjez Amar, environ 100 m de sa confluence avec oued Charef.

• Station Charef (C)

La station Charef se situe sur oued Charef à Medjez Amar, environ 100 m de sa confluence avec oued Bouhemdene. La faible profondeur de la rivière amont surtout en saison estivale,

s'oppose en effet, à l'établissement d'une stratification verticale. C'est ainsi que nous nous sommes limité aux prélèvements d'eaux superficielles.

1.2- Les stations estuariennes (Figure 5)

• Station embouchure (OE : Outlet of the Estuary)

Représente l'embouchure de l'estuaire, située à environ 30 m du niveau du rivage. C'est une station marine avec une profondeur de 2-10 m ne recevant aucun rejet polluant direct. Cette station se caractérise par des courants de marée.

• Station Meboudja (UE : Upper Estuary)

Localisée à environ 6 km de l'embouchure, cette station estuarienne est sujette à une pollution diversifiée et permanente provenant principalement de la zone industrielle de Meboudja et du complexe sidérurgique d'El Hadjar. Elle est soumise aux rejets d'eaux usées domestiques provenant des agglomérations de Sidi Amar, d'El Hadjar et de Chaîba comme elle reçoit également les eaux de vidange du lac Fetzara.



Figure 5:Localisation des stations prospectées (Janvier 2008-Décembre 2009) dans le bassin de Seybouse. OE : Embouchure, UE: Meboudja, G: Guelma, B: Bouhemdene, C: Charef.

2-Relevés hydrologiques et analyses biogéochimiques

Les paramètres hydrologiques et biogéochimiques ont été mesurés bimensuellement de Janvier 2008 à Décembre 2009 dans cinq stations au niveau de l'estuaire de la Seybouse (B, C, G, UE et OE).

2.1-Paramètres hydrologiques

2.1.1-Salinité

La salinité de l'eau est mesurée avec un multi-paramètre probe, WTW 197i. Les précisions de la salinité sont respectivement \pm 0,1 pss. La partie estuarienne varie en fonction des saisons de 0 à 7 km dans l'estuaire de la Seybouse.

2.1.2-Débit à l'embouchure

Les vitesses d'écoulement de l'eau aux points de relevés, au moment des prélèvements de la masse d'eau même, ont été mesurées avec un courantomètre type CM-2 (Toho Dentan Co. Ltd, Tokyo), lorsque la profondeur le permet en période humide. En saison d'étiage, étant donné la faible profondeur, la vitesse du courant est approximée en suivant plusieurs fois un objet lâché sur un trajet de 100 m.

Le débit $(m^3 s^{-1})$ a été calculé en multipliant la vitesse de l'eau $(m s^{-1})$ par la surface totale (m^2) de la section mouillée à l'embouchure de l'estuaire.

2.2. Paramètres biogéochimiques

Les principaux sels sont les anions nitrate (NO₃⁻), nitrite (NO₂⁻), phosphates (H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, PO₄³⁻), silicates (SiO₄⁻), et le cation ammonium (NH₄⁺). Les échantillons de d'eau de surface ont été prélevés en immergeant directement une bouteille à environ 10 cm de la surface.

Les échantillons d'eaux destinés aux différents dosages et mesures, ont été placés dans des flacons en verre bien propres et préalablement rincés à l'eau à analyser. Pour limiter toute modification d'origine biologique, sauf pour le silicium qui a nécessité l'usage de flacons en polyéthylène. Le dosage et la mesure de ces éléments, couvrant donc une période de 24 mois, ont été effectués au Laboratoires d'Analyses Biogéochimiques et Ecologiques des Environnements Aquatiques de l'Université d'Annaba. La filtration des échantillons

s'effectue le jour même du prélèvement et les analyses chimiques se font dans les deux jours qui suivent.

Au laboratoire, après filtration des échantillons avec des filtres en verre (Whatman GF/C de porosité 0,5 μ m), les nutriments inorganiques et organiques ont été déterminés selon les méthodes standards colorimétriques décrites dans les différents manuels d'analyses des eaux (Tableau 3).L'azote inorganique dissous NID (NH₄, NO₃, NO₂), l'azote organique dissous(NOD), silicates (SiO₄), phosphore total dissous (PTD), polyphosphate (P₂O₅), phosphore organique dissous (POD), le carbone organique particulaire(COP) et les matières en suspension (MES) ont été mesurés selon les méthodes standards de (Parsons et al., 1989), (Aminot et Chaussepied, 1983) et (Rodier, 1996) avec une précision de: \pm 3 % (PO₄), 5% (NH₄), 3 % (NO₃), 2.5 % (NO₂), 2.5 % (Si(OH)₄).

Les flux instantanés de nutriments, de la matière organique, de MES (mg l⁻¹) et du COP (mg l⁻¹) ont été calculés en multipliant leurs concentrations par les débits des rivières. Les flux annuels de nutriments ont été estimés en utilisant la méthode de la moyenne des flux instantanés (Preston et al., 1989) :

$$F = K \sum_{i=1}^{n} \frac{ciQi}{n}$$

où *F* est le flux annuel (tonnes par an), *Ci* est la concentration de nutriments (μ M ou micromole par litre, converti en kg m⁻³), *Qi* est le débit concomitant instantané (m³ s⁻¹) convertis en m³ jour⁻¹), *n* est le nombre de jours des données de concentrations et *K* est le facteur de conversion considérant la période (365 jours) et l'unité de l'estimation.

Les méthodes d'analyse de ces éléments sont succinctement résumées dans le tableau x

Eléments	Références	
Azote ammoniacal (NH3 + NH4) Nitrates (NO3)	Dosage spectophot. : $\Box \Box = 630 \text{ nm}$ Dosage spectrophot. : $\Box \Box = 543 \text{ nm}$	1
Nitrites (NO2)	Réduction des NO3 en NO2 et dosage spectrophot des nitrites : $\Box \Box = 543$ nm)	1
Azote Organique Dissous (NOD)	Minéralisation en milieu basique et dosage indirecte spectrophoto. de l'équivalent en NO3. Dosage : 543 nm	1
Phosphate (PO ₄)	Dosage spectrophoto. : $\Box \Box = 885 \text{ nm}$	3
Polyphosphates(P ₂ O ₅)	Dosage spectrophoto. : $\Box \Box = 885 \text{ nm}$	3
Phosphore total dissous (PTD)	Dosage spectrophoto. : $\Box \Box = 885 \text{ nm}$	3
Phosphore organique dissous	Déduit à partir de la différence entre PTD et PID:	3
(POD)	POD = PTD- (PO4+ P2O5).	
Orthosilicates Si(OH) ₄ ou SiO ₄	Dosagespectrophoto. : $\Box \Box = 8 \ 1 \ 0 \ n \ m + \Box \Box$	2
Matières en suspension (MES)	Pesées différentielles	2
Carbone organique particulaire (COP)	Dosage volumétrique	2

Tableau 3 : résumé des méthodes d'analyse des éléments chimiques et biochimiques. 1 : Parsons et al. (1989) ; 2 : Aminot et Chaussepied (1983) ; 3 : Rodier (1996).

2.2.1-Sels nutritifs : azote minéral, phosphore minéral et silicium dissous

• Dosage de l'azote ammoniacal (NH₄⁺ + NH₃)

Principe

En milieu légèrement basique, l'ammonium forme une monochloramine avec l'acide dichloroisocyanurique. Cette dernière réagit avec le phénol pour former un composé de couleur bleu d'indophénol dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en ammonium. La réaction est accélérée par le nitroprussiate. Cette technique de mesure a été appliquée pour le dosage des faibles concentrations où l'erreur reste inférieure à 5%.

Réactifs

- Réactif 1: Solution de phénol-nitroprussiate

Dissoudre à froid : 3,5 g de phénol et 40 mg de nitroprussiate de sodium dans 100 ml d'eau distillé ; ce réactif n'est stable qu'après quelques semaines au frais et à l'abri de la lumière.

- Réactif 2: Solution de dichloroisocyanurate

Dissoudre à froid : 28 g de citrate trisodique, 500 mg de dichloroisicyanurate et 1,4g de soude dans 100 ml d'eau distillée. Ce réactif se conserve au frais pendant 1 à 2 mois.

Dosage

Une gamme d'étalonnage doit être réalisée au préalable puis on ajoute dans une cuve de spectrophotomètre :

- 2 ml de réactif 1,
- $100 \text{ ml} \pm 1 \text{ ml} \text{ d'échantillon ou d'étalon},$
- 2 ml de réactif 2,

Après 8h d'attente à l'obscurité, l'absorbance est lue avec un spectrophotomètre à 630 nm.

Les concentrations sont déterminées à l'aide de la courbe d'étalonnage, ayant pour équation linéaire :

DO = aC + b ou *DO* est la densité optique ; *C* la concentration ; *a* est la pente = 0,0166 ; *b* l'ordonné à l'origine= 0,0223 et *R2* (0,9982) le coefficient de détermination mesurant la qualité de l'ajustement de la droite au nuage des couples de points DO et C.

• Dosage du Nitrates (NO3)

Principe

L'échantillon, tamponné par une solution de chlorure d'ammonium, passe dans une colonne de cadmium traitée au cuivre qui sert à réduire les nitrates en nitrites. C'est donc la somme des nitrites présents dans l'échantillon plus ceux formés par la réduction des nitrates qui est mesurée à l'aide des mêmes réactifs que ceux indiqués dans le dosage des nitrites. Le pourcentage d'erreur avec cette méthode est inférieur à 10%.

Réactifs

- Réactif 1 : Solution de sulfanilamide

Dissoudre à froid : 2,5 g de sulfanilamide avec 13 ml de HCl concentré et 250 ml d'eau distillé

- Réactif 2 : Solution de N-Naphtyl-1-éthylène diamine

Dissoudre à froid : autant de milligrammes de N-Naphtyl-1-éthylène diamine que de millilitres d'eau distillée.

Cette solution est instable et ne peut pas être conservée longtemps.

- Solution de chlorure d'ammonium

Dissoudre à froid : 10 g de NH4Cl dans 1 L d'eau distillée

Dosage

Une gamme d'étalonnage doit être réalisée au préalable. L'échantillon ou l'étalon est injecté dans une boucle, préalablement rincée par l'échantillon ou l'étalon, et qui connectée au circuit via un système de valves.

L'absorbance est mesurée en continu par un spectrophotomètre à la longueur d'onde 543nm.

Les absorbances maximales sont relevées et les concentrations sont déterminées à l'aide de la courbe d'étalonnage, l'équation linaire **DO** = aC + b dont a= 0,0429, b= 0,022 et R2=0,9992.

• Dosage du Nitrites (NO2)

Principe

En milieu acide (pH<2), les ions nitrites forment de l'acide nitreux HNO2 qui réagit avec de la sulfanilamide pour former un complexe diazoïque. En présence de N-Naphtyl-1-éthylène diamine, il se forme un complexe rose dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en nitrites. Le pourcentage d'erreur avec cette méthode est inférieur à 5%.

Réactifs

- Réactif 1: Solution de sulfanilamide

Dissoudre à froid: 2,5 g de sulfanilamide avec 13 ml de HCl concentré et 250 ml d'eau distillé

- Réactif 2: Solution de N-Naphtyl-1-éthylène diamine

Dissoudre à froid: autant de milligrammes de N-Naphtyl-1-éthylène diamine que de millilitres d'eau distillée.

Cette solution est instable et ne peut pas être conservée longtemps.

Dosage

Une gamme d'étalonnage doit être réalisée au préalable. Puis, dans une cuve pour spectrophotomètre, on ajoute:

- 1 ml de réactif 1,
- 50 ml d'échantillon ou d'étalon,

8 minutes d'attente,

• 1 ml de réactif 2,

Après 15 minutes d'attente, l'absorbance est lue avec un spectrophotomètre à 543 nm.

Les concentrations sont déterminées à l'aide de la courbe d'étalonnage, l'équation linaire DO = aC + b dont a=0,0421, b= 0,0237 et R2=0,9959.

• **Dosage des phosphates (PO4³⁻)**

La température des échantillons doit être comprise entre 15 et 30C°.

On procède comme suit :

- Préparer le mélange-réactif.
- Mesurer 50 ml d'échantillon.
- Ajouter 5 ml de mélange-réactif et homogénéiser aussitôt.

- Attendre 5 min et mesurer l'absorbance à 885 nm en cuves de 3 cm de trajet optique, par apport à l'eau distillée.

Les concentrations des phosphates sont déterminées à l'aide de la courbe d'étalonnage, l'équation linaire

DO = *aC* + *b* dont a= 0,0227, b= 0,013 et R2=0,9974.

• Dosage des poly-phosphates (P2O5)

Réactifs

- Solution d'acide sulfurique 20%(v/v)
- Le mélange-réactif
- Solution d'hydroxyde de sodium NaOH (40 g dans un 500 ml d'eau distillée).

Mode opératoire

- Prélever 50 ml d'eau (eau de mer ou eau résiduaire).
- Ajouter 5 ml d'acide sulfurique.
- Chauffer 30 min à ébullition.
- Laisser refroidir.
- Amener le pH à 2 avec NaOH.
- Ramener s'il faut le volume à 50 ml avec l'eau distillée.
- Puis effectuer la détermination des polyphosphates sur la solution ainsi obtenue selon la méthode suivante :
- Mesurer 50 ml d'échantillon.
- -Ajouter 5 ml du mélange-réactif.
- Attendre 5 min et mesurer l'absorbance à 885 nm.
- Les concentrations des phosphates sont déterminées à l'aide de la courbe d'étalonnage, l'équation linéaire

DO = *aC* + *b* dont a= 0,0227, b= 0,013 et R2=0,9974.

• Dosage du phosphore total dissous (PTD)

Principe

Les ions phosphates réagissent avec le molybdate d'ammonium, en milieu acide et en présence d'antimoine, pour former un complexe que l'on réduit par l'acide ascorbique en complexe bleu. L'intensité du bleu formé est proportionnelle à la concentration en phosphates et peut donc être mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre.

Le pourcentage d'erreur avec cette méthode est inférieur à 5%.

Réactifs

- Acide perchlorique d=1,67 ou acide sulfurique
- Acide ascorbique 5% (5 g dans un 100 ml d'eau distillée).
- Acide chlorhydrique d=1,16.
- Le mélange-réactif : mélanger les réactifs ci- dessus dans les proportions suivantes
- * 50 ml de solution d'oxyde tartrate de potassium et d'antimoine (0,068 g dans un 50 ml d'eau distillée).

- * 100 ml de solution de molybdate d'ammonium (3 g dans un 100 ml d'eau distillée).
- * 250 ml d'acide sulfurique 2,5 mol.1-1.
- * 100 ml de solution d'acide ascorbique (10.5 g dans un 100 ml d'eau distillée).
- Solution d'hydroxyde de sodium NaOH (40 g dans un 500 ml d'eau distillée).

Mode opératoire

- Introduire 50 ml d'eau dans une fiole (eau de mer ou eau résiduaires),
- Puis 3 ml acide perchlorique,
- Chauffer (apparition des fumées blanches),
- Placer un verre de montre,
- Chauffer 5 à 10 min,
- Retirer la fiole,
- Ajouter 1 ml d'acide ascorbique,
- Ajouter 3 ml acide chlorhydrique,
- Remettre sur la plaque,
- Laisser refroidir,
- Amener le pH à 7 avec NaOH (N),
- Ajuster le volume à 50 ml par l'eau distillée,
- Puis effectuer la détermination de phosphore total sur la solution ainsi obtenue selon la méthode suivante :
 - Mesurer 50 ml d'échantillon,
 - Ajouter 5 ml du mélange-réactif,
 - Attendre 5 min et mesurer l'absorbance à 885 nm en cuve de 3 cm de trajet optique.

Les concentrations des phosphates sont déterminées à l'aide de la courbe d'étalonnage, l'équation linéaire **DO** = aC + b dont a= 0,0227, b= 0,013 et R2=0,9974.

• Silicium Si(OH)₄

La silice dans la nature se trouve sous forme SiO_2 , d'origine essentiellement naturelle, liée aux formations silicatées (argiles, formations métamorphiques) ou à l'origine industrielle liée à l'industrie du verre, du mica, de la porcelaine et du ciment. Dans les eaux, on retrouve la silice sous une forme soluble (ionique) et colloïdale.

La Silice subit un dosage spectrophotométrique ($\lambda = 885$ nm) selon la méthode de (Parsons et al., 1989).

• Dosage des silicates Si(OH)4 ou SiO4

Principe

La solution d'heptamolybdate forme avec la silice dissoute (acide silicique) un complexe silicomolybdique qui donne, après réduction, une coloration bleue intense. Le pourcentage d'erreur en analyse flux continu est inférieur à 1%.

Réactifs

Solution de molybdate d'ammonium

Dissoudre à chaud (50°C): 20 g de molybdate d'ammonium (NH4)6Mo7O24, 4H2O dans 500 ml d'eau distillé.

A conserver à l'abri de la lumière.

Solution d'acide sulfurique à 4,5 M.

R1 : Mélanger 12 ml de (2) et 120 ml de (1) et compléter à 500 ml avec de l'eau distillé
Ce réactif doit être préparé chaque jour.
R2 : Solution d'acides oxalique et sulfurique
Introduire 800 ml d'eau distillé dans une fiole, ajouter avec précaution 100 ml d'acide sulfurique concentré.
Ajouter 30 g d'acide oxalique ((COOH)2, 2H2O) et compléter à 1L.
Ce réactif est stable 1 mois à température ambiante
Solution d'acide ascorbique
Dissoudre à froid: 7,5 g d'acide ascorbique C6H8O6 dans 250 ml d'eau distillé
La dérive du signal dans un gradient de salinité est de -4 % entre l'eau douce et l'eau de mer.

Les concentrations des silicates sont déterminées à l'aide de la courbe d'étalonnage, l'équation linaire

DO = *aC* + *b* dont a= 0,0097, b= 0,008 et R2=0,9986.

2.2.2-Matière organique dissoute azotée (NOD) et phosphorée (POD)

L'abondance et la répartition des matières organiques particulaires ou dissoutes jouent un rôle important dans les cycles biogéochimiques. Les matières organiques rejetées au milieu naturel sont dégradées par la faune présente dans le milieu aquatique. Cette dégradation est le fruit d'une oxydation des matières organiques par l'oxygène dissous contenu dans l'eau. La richesse organique reflète la productivité des milieux ainsi que le degré de conversion de la matière minérale.

• Azote organique dissous (NOD)

L'azote organique dissous est dosé suivant la méthode de solarzano et Sharp (Parsons et al., 1989). La méthode consiste à une double technique répartit en deux étapes, l'une chimique et l'autre spectrophotométrique. La première étape est une minéralisation chimique par le persulfate de sodium ($K_2S_2O_8$) en milieu basique (NaOH), la deuxième est spectrophotométrique consiste à lire indirectement l'équivalent d'azote sous forme de nitrates.

• Dosage de l'azote organique dissous (NOD)

Réactifs

Solution tampon

- 75 g de NH4Cl dans 400 ml d'eau distillé,
- Ajusté le PH avec NH4OH jusqu'a 8,5,
- Compléter avec l'eau distillée jusqu'a à 500 ml.

Solution de l'oxydant

- 120 g NaOH dans 2L d'eau distillé (A).

- Ajouter 6 g de K2S2O8 pour chaque 100 ml de la solution (A) pour obtenir l'oxydant.

- 40 ml ED +6 ml oxydant puis le titrer par l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que le pH atteint la valeur entre 2,6 et 3,2. Le volume d'acide chlorhydrique ajouté c'est le X ml.

NTD= NOD+NID avec NID = NO3+ NO2+ NH4

Dosage

- 4 ml de l'échantillon + 36 ED + 6 ml oxydant et chauffé 30 min et en plus laisse refroidir
- On fait le titrage (on ajoute X ml (200 ml HCl dans 1,7L ED).
- On ajoute 3 ml de la solution tampon.
- Faire passe par al colonne et récupéré 25 ml.
- On ajoute 0,5 sulfanilamide et 0,5 de NED.
- Spectrophotomètre (543 nm).

Les concentrations de l'azote organique dissous sont déterminées à l'aide de la courbe d'étalonnage, l'équation linéaire **DO** = aC + b dont a= 0,0429, b= 0,022 et R2=0,9992.

Phosphore organique dissous (POD)
 -Les composés phosphorés d'origine organique dans l'échantillon total et dans la phase soluble sont obtenus
 -par différence entre le phosphore total et la somme du phosphore des orthophosphates et des polyphosphates
 -: POD = PTD – PID avec PID = PO4 + P2O5.

2.2.3-Carbone organique particulaire (COP) et Matières en suspension (MES)

• *Carbone organique particulaire (COP)*

La matière organique particulaire est dosée selon la méthode de le Corre (Aminot et Chaussepied, 1983). La méthode consiste a une oxydation de la matière organique déposée sur filtre par un mélange sulfo-chromique. L'oxydant en excès est dosé en retour par une solution de fer ferreux (sel de mohr). L'étalonnage est réalisé à partir d'une solution de glucose. On obtient alors la quantité de la matière organique exprimée en équivalents carbone de glucose.

• Matières en suspension (MES)

La détermination de la charge des matières en suspension dans l'eau a été effectuée selon la méthode de pesée différentielle (Aminot et Chaussepied, 1983). Les prises d'eau ont été effectuées avec des bouteilles en polyéthylène d'1 litre de volume. Les matières en suspension se mesurent par filtration de ce volume sur des filtres Wattman millipores GF/C (0,5 μ m de porosité), afin de retenir toutes les particules de taille supérieures de 0,5-1 μ m, le filtre est séché et pesé avant et après filtration. La concentration en MES est le résultat du rapport entre la différence de poids des filtres pour le volume filtré correspondant. La formule ci-dessous permet la détermination des matières en suspension exprimées en mg.l⁻¹.

$$MES = \frac{M1-M2}{V}$$

Avec :

- MES : quantité des matières en suspension exprimée en mg par litre d'eau filtrée.
- M1 : masse du filtre avant filtration exprimée en mg.

V : volume d'eau filtrée (V = 1 litre).

M2 : masse du filtre après filtration exprimée en mg.

Références

Aminot, A., Chausspied, M., 1983. Manuel des analyses chimiques en milieu marin. 395p.

- Aounallah, O., 2007. Caractéres chimiques des apports chimiques de oued Seybouse au littoral d'Annaba. Sels nutritifs et matiéres organiques. Thése de magister, Université Badji Mokhtar-Annaba, Algérie, 38p.
- **Gouiez 2006 Gouiez, H. 2006.** Apport en sels nutritifs et en Matières organiques oxydables au littoral d'Annaba par Oued Seybouse et l'estuaire de la Mafrag. Mémoire de Magister, Université d'Annaba. 30p.
- **Guettaf, M. 2007.** Aspects chimiques de Oued Seybouse : apports en sels nutritifs et en matières organiques. Mémoire Magister, Université d'Annaba, 48 p.
- **Ounissi M., Fréhi H., Khélifi-Touhami M., 1998.** Composition et abondance du zooplancton en situation d'eutrophisation dans un secteur côtier du golf d'Annaba (Algérie). Analyse de l'institut océanographique, Paris, 73(1): 53-67
- **Ounissi,M., Frehi, H., 1999.**Variability of microphytoplankton and Tintinnida (ciliated protozoa) in an eutrophic sector of the Annaba Gulf (S.W. Mediterranean). Cah. Biol. Mar. 40 (2), 141–153.
- **Ounissi, M., Ziouch, O-R., Aounallah, O., 2014.** Variability in the dissolved nutient (N, P, Si) concentrations in the Bay of Annaba in relation to the inputs of the Seybose and Mafrag estuaries. Marine Pollution Bulletin. 80, 234-244.
- Parsons, T.R., Maita, Y., Lalli, C.M., 1989. A Manual of Chemical and Biological Methods for Sea Water Analysis. Pergamon Press, Oxford.
- Preston, S.D., Bierman, J.R.V.J., Silliman, S.E., 1989. An evaluation of methods for the estimation of tributary mass loads. Water Resour. Res. 25 (6), 1379–1389.
- Rodier, J., 1996. L'analyse de l'eau: eaux naturelles : eaux résiduaires, eaux de mer. Dunod, Paris.

CHAPITRE III

Hydrologie et biogéochimie aux

Stations rivières

1- Les paramètres hydrologiques (Salinité, MES, COP)

La salinité moyenne des eaux de surface dans la Seybouse au niveau des stations rivières a été très faible et peu variable (Figure 6).



Figure 6: Variations saisonnières de la salinité (psu), des matières en suspension (MES mg l⁻¹) et du carbone organique particulaire (COP mg l⁻¹) au niveau des stations rivières de la Seybouse (G: Guelma; B: Bouhemdene; C: Charef) pour la période de Janvier 2008-Décembre 2009.

Les valeurs de la salinité au niveau de la station (C), contrairement aux stations (B) et (G) étaient légèrement élevées particulièrement en saisons sèches où les moyennes annuelles variaient entre 0.35- 0.49 psu au niveau de la station (G), 0.33-0.54 psu au niveau de la station (B) et 0.54-0.88 psu au niveau de la station (C) en fonction de l'année (Tableau 4).

Salinité (psu)	G	В	С	Ecart spatial
2008	surf	surf	surf	
Hiver	0.68	1.48	0.88	<u>0.8</u>
Printemps	0.60	0.32	0.63	0.32
Eté	0.22	0.10	0.90	<u>0.80</u>
Automne	0.47	0.27	1.12	<u>0.85</u>
Ecart saisonnier	<u>0.46</u>	<u>1.38</u>	0.48	
Moyennes annuelles	0.49	0.54	0.88	
2009	G	В	С	Ecart spatial
Hiver	0.37	0.42	0,42	0.05
Printemps	0.37	0.50	0,33	0.17
Eté	0.33	0.08	0,80	0.47

0.32

0.17

0.35

Automne

Ecart saisonnier

movennes annuelles

Tableau 4 : Evolution spatio-temporelle de la salinité des eaux de surface (psu) au niveau des différentes stations rivières prospectées dans la Seybouse (G : Guelma ; B : Bouhemdene ; C : Charef) pour la période de Janvier 2008-Décembre 2009.

L'écart halin saisonnier, a varié entre un minimum de 0.48 psu (C) et un maximum de 1.38 psu (B) en 2008 et un minimum de 0.17 psu (G) et un maximum de 0.55 psu (C) en 2009 (Tableau 4). Cependant la variation temporelle interannuelle n'a pas été très prononcée sauf pour la station (C).

0.30

0.46

0.33

0,60

0.55

0.54

0.30

Durant les campagnes d'échantillonnage, les teneurs de MES ont montré d'importantes fluctuations au plan spatio-temporel où les concentrations de MES variaient de 4 à 749 mgl⁻¹ Comme on peut le voir dans la (Figure 6). Un minimum de 9.6 mg l⁻¹ a été enregistré en 2008 (B) et 4 mg l⁻¹ en été et en automne 2009 (C) (Tableau 5). La station (G) a été caractérisée par des valeurs maximales de MES au printemps 2008 (238 mg l⁻¹), un pic exceptionnel (749 mg l⁻¹) a été observé pendant la crue de l'automne 2009 ainsi qu'au niveau de la station (C) (721 mg l⁻¹). Les moyennes totales annuelles les plus élevées, hautement et significativement différentes par rapport aux autres stations sont observées au niveau de la station (G) 104 mg l⁻¹ en 2008 et (139.40mg l⁻¹) en 2009 au niveau de la station (C).

MES (mg l ⁻¹)	2008	G	В	С	Ecart spatial
Hiver		77.01	69.17	69.67	<u>7.84</u>
Printemps		150.18	80.24	82.09	<u>69.94</u>
Eté		105.53	46.91	115.95	69.04
Automne		83.62	70.38	92.29	<u>21.91</u>
Ecart saisonnier		73.17	<u>33.33</u>	46.28	
Moyennes annuelles		104.09	66.68	90	
	2009	G	В	С	Ecart spatial
Hiver		68.93	56.1	56.73	<u>12.83</u>
Printemps		130.04	72.44	151.47	<u>79.03</u>
Eté		71.6	71.33	95.5	24.17
Automne		193.23	61.13	253.9	192.77
Foort soisonnier					
Ecart saisonnie		<u>124.3</u>	16.34	<u>197.17</u>	

Tableau 5 : Evolution spatio-temporelle des matières en suspension (MES mg l^{-1}) des eaux au niveau des différentes stations rivières prospectées dans la Seybouse (G : Guelma ; B : Bouhemdene ; C : Charef) pour la période de janvier 2008-décembre 2009.

Oued Seybouse parait plus riche en matière organique particulaire (Figure 6). Les teneurs stationnelles en COP ont eu tendance à atteindre des maxima en été et en automne où elles ont atteint respectivement un maximum de 12.6-20.8 mg l^{-1} au niveau de la station (G); 10.7-19.4 mg l^{-1} au niveau de la station (B) et 11.4-20.12 mg l^{-1} au niveau de la station (C) (Tableau 6).

Les minima sont enregistrés en octobre 2008 $(0.1 \text{ mg } l^{-1})$ et en mai 2009 $(0.38 \text{ mg } l^{-1})$ au niveau de la station G, en mars 2008 $(0.3 \text{ mg } l^{-1})$ et en septembre 2009 $(0.23 \text{ mg } l^{-1})$ au niveau de la station B contre $(0.5 \text{ mg } l^{-1})$ en mars 2008 et $(0.07 \text{ mg } l^{-1})$ en septembre 2009 au niveau de la station C (Tableau 6).

COP $(mg l^{-1})$	2008	G	В	С	Ecart spatial
Hiver		5.97	2.44	1.58	<u>4.39</u>
Printemps		5.61	3.3	1.58	<u>4.03</u>
Eté		8.94	7.91	7.79	<u>1.15</u>
Automne		7.27	6.61	8.19	<u>1.58</u>
Ecart saisonnier		<u>3.33</u>	<u>5.47</u>	<u>6.61</u>	
Movennes annuelles		6.95	5.07	4.79	
	2009	G	В	С	Ecart spatial
Hiver	2009	G 3.10	B 1.96	C 2.62	Ecart spatial
Hiver Printemps	2009	G 3.10 2.29	B 1.96 3.56	C 2.62 2.83	Ecart spatial <u> 1.14</u> <u> 1.27</u>
Hiver Printemps Eté	2009	G 3.10 2.29 9.78	B 1.96 3.56 3.46	C 2.62 2.83 4.58	Ecart spatial <u>1.14</u> <u>1.27</u> <u>6.32</u>
Hiver Printemps Eté Automne	2009	G 3.10 2.29 9.78 7.02	B 1.96 3.56 3.46 7.80	C 2.62 2.83 4.58 7.88	Ecart spatial <u>1.14</u> <u>1.27</u> <u>6.32</u> <u>0.86</u>
Hiver Printemps Eté Automne Ecart saisonnier	2009	G 3.10 2.29 9.78 7.02 7.49	B 1.96 3.56 3.46 7.80 5.84	C 2.62 2.83 4.58 7.88 5.26	Ecart spatial <u>1.14</u> <u>1.27</u> <u>6.32</u> <u>0.86</u>

Tableau 6 : Evolution spatio-temporelle du carbone organique particulaire (COP mg l^{-1}) des eaux au niveau des différentes stations rivières prospectées dans la Seybouse (G : Guelma ; B : Bouhemdene ; C : Charef) pour la période de Janvier 2008-Décembre 2009.

2- L'azote dissous

La Seybouse amont (stations rivières) reçoit des concentrations assez élevées d'azote total dissous (NTD) (Figure 7), composées principalement de NID (91 %). L'ammonium (NH₄) était la forme dominante avec des valeurs exceptionnellement élevées durant l'année 2009 atteignant (53-266 μ M). Les concentrations de NO₃ et NO₂ étaient faibles comparativement à l'NH₄ (Figure 7). L'azote organique dissous (NOD) forme une fraction de plus de 10% de NTD, avec une moyenne de (10.2-20 μ M) au niveau de la station G, (9.5-16 à 0.8 μ M) au niveau de la station B et (8.7-9.3 μ M) au niveau de la station C.



Figure 7: Variations saisonnières des teneurs de l'azote dissous (μM) aux stations rivières (G: Guelma; B: Bouhemdene; C: Charef), Janvier 2008-Décembre 2009.

Au plan spatial, la moyenne saisonnière minimale en NH₄ a été de $(9,3 \ \mu\text{M})$ en hiver 2008 et $(8,8 \ \mu\text{M})$ en été 2009 au niveau de la station C, alors que la moyenne maximale a été de $(77,2 \ \mu\text{M})$ en hiver 2008 et $(58,5 \ \mu\text{M})$ au printemps 2009 au niveau de la station G, ces teneurs élevées sont en relation semble-t-il avec la fertilisation des terrains agricoles pour les cultures de légumes d'été (Tableau 7).

Les valeurs des NO₃ fluctuantes au plan spatio-temporel, ont varié entre un minimum de 11,95 μ M au niveau de la station B (automne 2009) et un maximum de 47.31 μ M au niveau de la station B (hiver 2008). Les plus fortes concentrations étaient relevées en hiver et au printemps, Durant les autres saisons, les teneurs en nitrates ont été moins importantes.

	2008					2009						
	NH4	NO2	NO3	NID	NOD	NTD	NH4	NO2	NO3	NID	NOD	NTD
<u>Hiver</u>												
G	77.2	11.21	47.7	135.7	15.21	150.9	77.2	11.21	47.7	135.7	15.21	150.9
В	38.7	12.12	34.5	85.3	13.80	99.1	38.7	12.12	34.5	85.3	13.80	99.1
С	9.3	3.96	32.4	45.7	10.59	56.3	9.3	3.96	32.4	45.7	10.59	56.3
<u>Printemps</u>												
G	36.9	7.24	32.1	76.3	6.66	83	36.9	7.24	32.1	76.3	6.66	83
В	23	9.51	38.4	71	3.97	74.9	23	9.51	38.4	71	3.97	74.9
С	12	4.29	26.5	42.8	5.91	48.7	12	4.29	26.5	42.8	5.91	48.7
<u>Eté</u>												
G	24.4	3.23	16.8	44.4	13.53	58	24.4	3.23	16.8	44.4	13.53	58
В	9.4	1.21	13.9	24.4	9.77	34.2	9.4	1.21	13.9	24.4	9.77	34.2
С	9.7	1.63	25.3	36.7	12.14	48.8	9.7	1.63	25.3	36.7	12.14	48.8
<u>Automne</u>												
G	40.4	4.72	22.5	67.7	5.57	73.2	40.4	4.72	22.5	67.7	5.57	73.2
В	15.5	4.87	13.1	33.5	10.70	44.2	15.5	4.87	13.1	33.5	10.70	44.2
С	16.2	3.09	23.2	42	634	48.8	16.2	3.09	23.2	42	6.34	48.8
<u>Moyennes</u>												
<u>annuelles</u>												
G	44.7	6.60	29.68	81.00	10.24	91.26	36.5	5.00	28.15	69.7	19.99	89.7
В	21.6	6.92	24.97	53.5	9.56	63.11	18.3	5.42	23.84	47.6	16.87	64.4
С	11.8	3.24	26.86	41.9	8.74	50.64	15.0	3.35	32.42	50.8	9.31	60.1

Tableau 7 : Evolution spatio-temporelle de l'azote dissous (μ M) au niveau des différentes stations rivières prospectées dans la Sebouse pour la période de Janvier 2008-Décembre 2009.

L'évolution saisonnière des nitrites NO_2 varie contrairement à celle des nitrates NO_3 toutes saisons et toutes stations confondues en 2008 comme en 2009 (Figure 7). Ainsi, leurs moyennes saisonnières en 2008, ont variés entre un minimum de 1.21 μ M été et un maximum de 12.12 μ M en hiver (B) (Tableau 7). Au plan stationnel, les concentrations hivernales, assez élevées, ont été comprises entre 3.96 μ M (C) et 12.12 μ M (B). En revanche, les concentrations estivales ont été dans l'ensemble plus faibles par rapport aux autres saisons. En 2009 les concentrations étaient plus faibles qu'en 2008 avec un minimum de 2.20 μ M (C) contre un maximum de 9,73 μ M en hiver (B) (Tableau 7). Les concentrations hivernales étaient toujours les plus importantes.

3- Le phosphore et le silicium dissous

Au niveau des stations rivières les teneurs de PO₄ étaient élevées, avec une moyenne de (2-2.1 μ M) à la station G; (1.53-1.84 μ M) à la station B et (0.68-1.04 μ M) à la station C, selon l'année (Tableau 8).Les moyennes minimales toutes saisons confondues ont été enregistrés au niveau de la station (C) entre (0.38 μ M et 1.40 μ M). En 2009, les moyennes stationnelles les plus importantes toutes saisons confondues, ont varié entre 2.70 μ M au printemps au niveau de la station B et 3 μ M en hiver au niveau de la station G.Les teneurs du phosphore organique dissous (POD) ont varié autour de 4 μ M dans les stations rivières, mais les valeurs élevées ont été enregistrés en été. Les teneurs des polyphosphates (P₂O₅) ont été abondantes le long de l'année avec une moyenne ne dépassant pas 2 μ M (Tableau 8), mais étaient moins abondantes à la station C (< 1 μ M). Les fluctuations annuelles ne sont pas claires et ne reflètent aucune tendance saisonnière. Les teneurs moyennes du phosphore total dissous (PTD) variaient de 5.8-8.0 μ M, mais les teneurs maximales ont été enregistrées au printemps, comme on peut le voir dans la (Figure 8).



Figure 8: Variations saisonnières des teneurs du phosphore dissous et des silicates (µM) aux stations rivières (G: Guelma; B: Bouhemdene; C: Charef), Janvier 2008-Décembre 2009.

L'évolution saisonnière des SiO₄ est marquée par une augmentation des concentrations pendant la saison humide, due au lessivage des roches, où on a pu enregistrer une moyenne de (65-88 μ M) à la station G; (112-121 μ M) à la station B et (65-101 μ M) à la station C, selon l'année (Figure 8). Un pic de 361.8 μ M a été enregistré au niveau de la station B en février, contre un pic en 2009 au niveau de la station C en mars de 358.73 μ M (Tableau 8).

Tableau 8 : Evolution spatio-temporelle du phosphore dissous (μ M) et des silicates (Si(OH)₄ μ M) au niveau des différentes stations rivières prospectées dans la Seybouse pour la période de Janvier 2008-Décembre 2009.

	2008					2009						
	PO_4	P_2O_5	PID	POD	PTD	Si(OH) ₄	PO_4	P_2O_5	PID	POD	PTD	$Si(OH)_4$
Hiver												
G	3.15	2.03	5.81	1.11	6.28	91.04	3.00	1.70	4.70	2.82	7.52	119.92
В	3.82	1.55	5.37	1.79	7.16	233.13	2.43	1.49	3.93	4.93	8.85	184.81
С	1.40	0.54	1.94	2.25	4.18	53.37	1.10	0.97	2.07	4.37	6.44	129.13
<u>Printemps</u>												
G	2.90	3.07	5.98	3.69	9.66	80.02	2.46	0.87	3.32	5.92	9.24	66.78
В	1.42	3.32	4.74	4.66	9.39	107.77	2.70	1.24	3.95	4.99	8.94	88.41
С	0.49	1.48	1.96	2.72	4.69	72.48	0.96	0.93	1.89	5.43	7.32	104.42
<u>Eté</u>												
G	1.26	1.15	2.41	3.93	6.34	49.99	1.13	0.72	1.85	4.5	6.33	82.22
В	0.47	0.74	1.20	7.99	9.20	55.46	1.18	0.94	2.12	4.4	6.48	75.30
С	0.45	0.46	0.91	4.28	5.19	63.89	0.73	0.71	1.44	5.5	6.94	70.03
<u>Automne</u>												
G	1.06	0.60	1.66	4.83	6.49	37.04	1.49	0.75	2.23	4.53	6.77	84.63
В	0.43	0.34	0.77	7.00	7.76	52.19	1.03	0.68	1.71	4.39	6.10	134.80
С	0.38	0.21	0.59	5.26	5.85	71.26	1.37	0.51	1.88	3.94	5.82	101.50
<u>Moyennes</u>												
<u>annuelles</u>	• • •		• • • •									
G	2.09	1.71	3.81	3.39	7.20	64.52	2.02	1.01	3.03	4.44	7.46	88.39
B	1.53	1.49	3.02	5.36	8.38	112.14	1.84	1.09	2.92	4.46	1.59	120.83
C	0.68	0.67	1.35	3.63	4.98	65.25	1.04	0.78	1.82	4.81	6.63	101.27

C'est en 2009 qu'on a enregistré les plus fortes concentrations (Figure 8). Les moyennes totales annuelles les plus élevées et significativement différentes par rapport aux autres stations sont observées au niveau de la station B (120.83 μ M) en 2009 comme en 2008 (112.14 μ M) indiquant la forte présence de la silice dans les eaux de l'oued bouhamdene (Tableau 8).

4- conclusions

- Au niveau des stations rivières la salinité a été très faible et peu variable. La salinité au niveau de la station C, était légèrement élevée particulièrement en saisons sèches.
- La station (G) a été caractérisée par des valeurs maximales de MES au printemps 2008.
 Les moyennes totales annuelles les plus élevées, hautement et significativement

différentes par rapport aux autres stations sont observées au niveau de la station (G) en 2008 et en 2009 au niveau de la station (C).

- Oued Seybouse parait plus riche en matière organique particulaire (COP) surtout en été et en automne.
- Les eaux de la Seybouse amont sont hautement chargées en azote total dissous (NTD), composée principalement de NID (91 %).
- L'ammonium (NH₄) était la forme dominante avec des valeurs exceptionnellement élevées durant l'année 2009.
- Les concentrations de NO₃ et NO₂ étaient faibles comparativement à l'NH₄. L'azote organique dissous (NOD) forme une fraction de 10% de NTD.
- Au niveau des stations rivières les teneurs de PO₄ étaient élevées. Les teneurs élevées du phosphore organique dissous (POD) ont été enregistrées en été.
- L'évolution saisonnière des SiO₄ est marquée par une augmentation des concentrations pendant la saison humide. Les moyennes annuelles les plus élevées et significativement différentes par rapport aux autres stations sont observées au niveau de la station B indiquant la forte présence de la silice dans les eaux de l'oued bouhamdane.

CHAPITRE IV

Hydrologie et biogéochimie aux

Stations estuariennes

1- Les paramètres hydrologiques (Salinité, MES, COP)

Le débit de l'eau à l'embouchure de la Seybouse était très faible et peu variable, avec un débit moyen de 6 m³ s⁻¹ en 2008, 6 fois inférieur au débit enregistré en 2009 (Figure 9).



Figure 9: Variations saisonnières du débit (m³s⁻¹) au niveau de l'embouchure de l'estuaire (station OE), Janvier 2008-Décembre 2009.

Au niveau des stations estuariennes de la Seybouse (OE) et (UE), la salinité est influencée par la marée, la saison et les conditions environnementales locales. L'estuaire de la Seybouse est un estuaire partiellement mélangé avec un système à deux couches. Les stations OE et UE représentent les zones de mélange. Les gradients verticaux ont été observés à la station OE alors que la différence des valeurs de la salinité entre la surface et le fond augmente vers l'aval, donnant lieu à la stratification verticale. Une telle augmentation de la salinité avec la profondeur démontre l'intrusion de l'eau marine jusqu'à l'estuaire.

En 2009, la salinité était très élevée qu'en 2008 dans les deux stations. Les salinités de surface ont atteint un maximum de 30 psu en août 2009 à la station embouchure (OE) et 28 psu à la station (UE) sur oued Meboudja (Figure 10).

Au cours de la période pluvieuse, quand les apports continentaux dominent tout l'estuaire, la salinité chute d'une façon très considérable au niveau des stations OE et UE qui atteignent alors leurs minima de 0,5-1 psu.



Figure 10: Variations saisonnières de la Salinité de surface (A) et de fond (B) (psu), des matières en suspension (MES mg l⁻¹) et du carbone organique particulaire (COP mg l⁻¹) au niveau des stations estuariennes (OE, UE), Janvier 2008-Décembre 2009. : \downarrow salinité des eaux du fond non échantillonnée.

Pendant la saison sèche, lorsque le débit de la rivière s'affaiblit, résultat des températures élevées, d'une forte évaporation en absence de toute précipitation, les eaux du fond avaient des salinités élevées atteignant un maximum de 36 psu selon la phase de marée, ce qui reflète les grandes intrusions marines. La marée montante renforce l'effet de la saison estivale sur la salinité des stations OE et UE.

A la station UE, la salinité des eaux du fond était plus élevée toute au long de l'année et atteint un maximum de 36 psu en Juillet 2009, ce qui est comparable à celle de la côte adjacente.

L'écart halin saisonnier pour les eaux de surface a varié entre (2.23-11.53) au niveau de la station OE et (0.77- 4.43) au niveau de la station UE (Tableau 9). L'écart halin pour les eaux du fond a été plus important que pour les eaux de surface et fluctue entre (14.65-25.92) au niveau de la station OE et (24.46-21.17) au niveau de la station UE.

Salinité (pss)	()Е	U	Е	Ecart spatial		
2008	surf	fond	surf	fond	surf	fond	
Hiver	1,34	7,73	1,08	25,83	0,26	18,1	
Printemps	3,37	18,83	1,52	21,77	<u>1,85</u>	<u>2,94</u>	
Eté	1,65	17,58	0,77	22,78	0,88	<u>5,2</u>	
Automne	1,13	14,48	0,75	27,47	0,38	<u>12,99</u>	
Ecart saisonnier	2,23	<u>11,1</u>	<u>0,77</u>	<u>5,7</u>			
Moyennes annuelles	1,87	14.65	1,03	24.46			
	()E	U	UE		Ecart spatial	
2009	surf	fond	surf	fond	surf	fond	
Hiver	2,7	29,47	0,62	13,85	2,08	15,62	
Printemps	2,83	15,70	0,68	13,76	2,15	<u>1,94</u>	
Eté	14,23	33,25	11,45	32,90	<u>2,78</u>	<u>0,35</u>	
Automne	5,81	25,27	4,95	24,17	0,86	<u>1,1</u>	
Ecart saisonnier	<u>11,53</u>	17,55	10,83	<u>19,14</u>			
movennes annuelles	6.40	25.92	4.43	21.17			

Tableau 9: Variations saisonnières des salinités de surface et de fond (psu) au niveau des stations estuariennes (OE, UE), Janvier 2008-Décembre 2009.

Cest au niveau des stations estuariennes que l'on rencontre les plus faibles teneurs en MES toute saison confondue par rapport aux stations rivières de l'estuaire amont (Figure10). L'évolution saisonnière de MES est marquée par une augmentation des concentrations pendant la saison humide.

Les concentrations en MES ont montrés d'importantes fluctuations au plan spatio-temporel avec des moyennes annuelles de (53-96 mg l^{-1})à l'embouchure (OE) et (54-69 mg l^{-1})à la station (UE) (Tableau10).

Les teneurs oscillent dans une large fourchette, variant entre 20 et 126 mg l⁻¹ en 2008 contre (18-264 mg l⁻¹) en 2009 (OE) et (18-127 mg l⁻¹)en 2008 contre (14-234 mg l⁻¹)en 2009 (UE). Un pic de 564 mg l⁻¹ a été enregistré en octobre 2009 au niveau de la station (UE).
MES $(mg l^{-1})$	2008	OE	UE	Ecart spatial
Hiver		74,96	69,96	<u>5</u>
Printemps		65,38	61,62	<u>3,76</u>
Eté		35,47	33,98	<u>1,49</u>
Automne		37,33	50,8	13,47
Ecart saisonnier		<u>39,49</u>	<u>35,98</u>	
Moyennes annuelles		53,28	54,09	
	2009	OE	UE	Ecart spatial
Hiver		72,9	62,93	<u>9,97</u>
Printemps		112,47	132,53	20,06
Eté		42,63	41,77	<u>0,86</u>
A (10.00	140.2	08 /7
Automne		49,83	148,5	<u> 70,47</u>
Ecart saisonnier		49,83 <u>69,84</u>	<u>148,3</u> <u>106,53</u>	<u>20,47</u>

Tableau 10 : Evolution spatio-temporelle des matières en suspension (MES mg.l⁻¹) au niveau des stations estuariennes prospectées dans la Seybouse pour la période de Janvier 2008-Décembre 2009.

Oued Seybouse parait plus riche en matière organique particulaire. Les teneurs stationnelles en COP ont eu tendance à atteindre des maxima en période estivale (11.4-11.5 mg I^{-1}) en 2008 et (21.6-24.5 mg I^{-1}) en 2009 (Tableau11).

Durant les autres saisons, les teneurs en COP ont été moins importantes; les minima sont enregistrées en mars et en octobre $2008(0.2-0.68 \text{ mg l}^{-1})$ au niveau de la station embouchure (OE) et (0.3-0.23 mg l⁻¹) en juillet et en décembre 2009 au niveau de la station UE.

En effet, les moyennes saisonnières en 2008 ont fluctués entre un maximum de $(7.98-9.55 \text{ mgl}^{-1})$ et $(10.83-9.59 \text{ mg} \text{ l}^{-1})$ en 2009 respectivement pour les deux stations.

Ces fluctuations ont été marquées par des différences hautement significatives entre les teneurs de la station OE, et celles des autres stations prospectées.

C'est en été et en automne que la Seybouse paraît plus productive, spécialement au niveau des deux stations estuariennes avec des moyennes totales annuelles de $(6.31-7 \text{ mg l}^{-1})$ en 2008 et $(5.71-5.77 \text{ mg l}^{-1})$ en 2009.

Tableau 11 : Evolution spatio-temporelle du carbone organique particulaire (COP mg l^{-1}) au niveau des stations estuariennes prospectées dans la Seybouse, pour la période de Janvier 2008-Décembre 2009.

COP (mg l^{-1}) 2008	OE	UE	Ecart spatial
Hiver	6,17	4,31	<u>1,86</u>
Printemps	6,14	4,46	<u>1,68</u>
Eté	7,69	9,55	<u>1,86</u>
Automne	7,98	6,93	1,05
Ecart saisonnier	<u>1,84</u>	<u>5,24</u>	<u>3,4</u>
Moyennes annuelles	7	6.31	0.69
-			
2009	OE	UE	Ecart spatial
2009 Hiver	OE 2,19	UE 3,21	Ecart spatial <u>1,02</u>
2009 Hiver Printemps	OE 2,19 3,65	UE 3,21 2,37	Ecart spatial <u>1,02</u> <u>1,28</u>
2009 Hiver Printemps Eté	OE 2,19 3,65 10,83	UE 3,21 2,37 9,59	Ecart spatial <u>1.02</u> <u>1.28</u> <u>1.24</u>
2009 Hiver Printemps Eté Automne	OE 2,19 3,65 10,83 6,42	UE 3,21 2,37 9,59 7,65	Ecart spatial <u>1.02</u> <u>1.28</u> <u>1.24</u> <u>1.23</u>
2009 Hiver Printemps Eté Automne Ecart saisonnier	OE 2,19 3,65 10,83 6,42 <u>8,64</u>	UE 3,21 2,37 9,59 7,65 7,22	Ecart spatial <u>1.02</u> <u>1.28</u> <u>1.24</u> <u>1.23</u> <u>1.42</u>

2- L'azote dissous

C'est au niveau des stations estuariennes que l'on rencontre les plus fortes concentrations de tous les nutriments, spécialement au niveau de la station embouchure (OE), où les concentrations sont les plus élevées.

La Seybouse est très riche en ammonium, elle décharge l'essentiel de l'azote dans le littoral. Les concentrations peuvent atteindre des maxima de (256-234 μ M) en 2008. En 2009 le débit est plus important, les concentrations sont anormalement élevées, de l'ordre de (345-415 μ M).

L'NH4 domine (>80%) au sein du NID, avec des valeurs moyennes variant entre (149-183 μ M) au niveau de la station (OE) et (87-121 μ M) au niveau de la station (UE). La forme oxydée du NID (NO₃ et NO₂) représente une faible fraction (Figure 11). C'est au niveau de la station OE que la différence a été hautement significative toutes saisons et toutes stations confondues, où les plus fortes teneurs ont été enregistrées durant les deux cycles annuels, La moyenne la plus élevée a été enregistrée en automne (193-152 μ M) en 2008, contre (250-150.4 μ M) en été 2009 (Tableau 12).

Durant notre période de prospection, la moyenne annuelle des nitrates a varié entre 16.42-35.49 μ M(OE) et 22.97-37 μ M(UE) durant les deux cycles annuels. En 2009 les moyennes annuelles ont été plus élevées toutes saisons confondues. Les teneurs stationnelles en nitrates ont eu tendance à atteindre des maxima durant l'hiver et le printemps (55.9-7.11 μ M) en 2008 contre (79.4-108.56 μ M) en 2009 (Tableau 12). Ces valeurs généralement élevées indiquent l'enrichissement du milieu en matières nutritives.

Les concentrations en nitrites NO₃ représentent 12% du stock annuel en azote inorganique dissous (NID). L'évolution saisonnière des nitrites NO₂ varie contrairement à celle des nitrates NO₃ toutes saisons et toutes stations confondues pendant les deux cycles annuels. Les fluctuations spatiales et temporelles des teneurs des eaux en nitrites ont été également relativement importantes (Figure11). Ainsi, leurs moyennes saisonnières ont variées entre (12.53-7.51 μ M) en automne et au printemps 2008 et (14.44-6.82 μ M) en été et en hiver 2009.



Figure 11: Variations saisonnières de l'azote dissous au niveau des stations estuariennes prospectées dans la Seybouse pour la période de Janvier 2008-Décembre 2009 (OE: Embouchure, UE: Meboudja).

Au plan stationnel, les concentrations maximales, ont été comprises entre 23.5-59.07 μ M (OE) et 17.1-11.7 μ M (UE). En revanche, les concentrations estivales en 2008 ont été dans l'ensemble plus faibles par rapport aux autres saisons; par contre en 2009 celles-ci ont été

enregistrées en automne. Les concentrations en nitrites NO₂ représentent 6 % du stock annuel en azote inorganique dissous (NID).

Comme illustré dans la (Figure 11), les teneurs de l'azote total dissous NTD ont été très élevées en automne et au printemps 2008 avec une moyenne annuelle de 190 μ M à la station OE et 129 μ M à la station UE.

En hiver 2009, les teneurs de NTD ont remarquablement augmentées de 258 μ M à la station OE et 158 μ M à la station UE (Figure 11).

Au sein de NTD, le NOD en représente environ 10 %, et est maximal à la station OE, atteignant une moyenne de 16 μ M en 2008 et 30 μ M en 2009 (Tableau 12). Dans la station UE, les concentrations du NOD variaient entre une moyenne de 13 μ M en 2008 contre 21 μ M en 2009.

Tableau 12: Evolution spatio-temporelle de l'azote dissous au niveau des stations estuariennesprospectées dans la Seybouse pour la période de Janvier 2008-Décembre 2009.

			2008						2009			
	NH4	NO ₂	NO ₃	NID	NOD	NTD	NH4	NO ₂	NO ₃	NID	NOD	NTD
Hiver												
OE UE	109.3 80.7	10.05 7.6	17.5 28.1	136.8 116.2	25.39 15,52	162.2 131.7	129.4 72,9	7.28 6,82	35.43 38,88	172.1 118,6	23.07 14,43	195.1 133,1
Printemps					,	,		,	,	,	,	,
OE UE Eté	159.9 54.5	8.27 7.51	28.5 32.3	196.7 94.3	8,42 11,13	205,1 105,5	188,3 139,6	6,12 6,73	29,81 48,87	224,2 195,2	19,21 17	243,4 212,2
OE UE	132 60.9	7.89 3.84	10.1 11.1	150 75.9	17,41 16,50	167,4 92,4	249,7 150,4	14,44 4,80	32,77 41,62	296,9 196,8	45,59 26,02	342,5 222,9
<u>Automne</u>												
OE UE	192.9 152.2	12.53 5.57	9.6 20.4	215 178.1	11,91 6,90	22,7 18,5	164,1 122,1	5,79 5,16	45,55 18,78	215,4 146,0	33,50 26,93	248,9 173,0
<u>Moyennes</u> annuelles												
OE UE	148,5 87,1	9,68 6,07	16,42 22,97	174.7 116.1	15.78 12.51	190.4 128.6	183 121,3	8,41 5,88	35,89 37,04	227.2 164.2	30.34 21.10	273.1 198.3

3- Le phosphore et le silicium dissous

Les stations estuariennes étaient remarquablement riches en PO₄ (Figure 12), variant de l'ordre de 5 μ M en 2008 et 4 μ M en 2009. Ainsi, les moyennes saisonnières maximales ont variés entre (3.25-2.23 μ M) en été et en hiver 2008 et (2.37-1.91 μ M) au printemps et en hiver 2009 (Tableau 13).

Les concentrations minimales enregistrées au printemps 2008 au niveau des deux stations étaient respectivement de 0.2 μ M contre 0.36 μ M en hiver (OE) et 0.41 μ M (UE) en été 2009.

Au niveau des stations estuariennes, les polyphosphates (P_2O_5) (Figure 12), suivaient également une variation saisonnière marquée relativement par une tendance à l'augmentation en été et à la diminution en automne où on a pu enregistrer en été, une moyenne de (3.59-1.79 μ M) en 2008, contre (2-1.09 μ M) en 2009 (Tableau 13). Les moyennes annuelles étaient (<3 μ M) à la station OE et (< 2 μ M) à la station UE.





Les fluctuations spatiales et temporelles des teneurs des eaux en PID ont été également relativement importantes (Figure 12) spécialement au niveau de la station OE et variaient de (0,5 to 10,4 μ M) avec une moyenne de (5,12-3,30 μ M) en fonction des deux cycles annuels (Tableau 13).Au niveau de la station UE, les concentrations en PID fluctuaient entre (0,6-7,4 μ M) avec une moyenne de 3,43 μ M en 2008 et 2,85 μ M 2009.

Comme pour tous les éléments, les teneurs en POD (Figure 12) étaient très élevées au niveau des stations estuariennes avec une moyenne de 4 μ M en 2008 et 5.1 μ M en 2009 au niveau de la station UE et 3.2 μ M en 2008 contre 4 μ M en 2009. Le tableau 13 résumant les variabilités temporelles et spatiales du phosphore total dissous (PTD) ; met en évidence une nette variabilité entre les teneurs de la station OE et la station UE; ainsi qu'entre les concentrations hivernales et les autres saisons. La distribution de ces dernières a été plus au moins faible en période hivernale et augmente au printemps, en été et en automne, avec une moyenne annuelle de (8.32-7.44 μ M) en 2008 et (7.33-7.98 μ M) en 2009 (Tableau 13).

Tableau 13 : Variations saisonnières du phosphore dissous et des silicates (μ M) au niveau des stations estuariennes prospectées dans la Seybouse pour la période de Janvier 2008-Décembre 2009 (OE: Embouchure, UE: Meboudja).

		2	2008						2	2009		
	<i>PO4</i>	P205	PID	POD	PTD	$Si(OH_{)4}$	<i>PO4</i>	P2O5	PID	POD	PTD	Si(OH) ₄
<u>Hiver</u>												
OE	2,96	2,58	5,54	1,06	6,61	74,32	1,54	1,43	2,17	2,84	5,04	95,54
UE	2,23	1,77	3,99	1,89	4,89	41,62	1,91	1.20	3,42	3,00	6,41	99,35
<u>Printemps</u>												
OE	1,99	1,80	3,79	4,50	8,29	68,48	2,37	2.00	3,80	5,71	9,51	132,87
UE	1,52	1,58	3,09	5,07	8,17	67,33	1,81	1.09	3,01	5,34	8,35	89,32
<u>Eté</u>												
OE	3,25	3,59	6,84	2,27	9,11	46,14	1,87	1.48	3,87	3,3	7,16	85,04
UE	1,81	1,79	3,60	3,97	7,58	58,26	1,14	1.16	2,23	6,3	8,54	45,51
<u>Automne</u>												
OE	2,79	1,51	4,29	4,96	9,26	43,39	1,89	1.48	3,37	4,23	7,60	101,18
UE	1,69	1,34	3,03	5,09	8,12	47,17	1,59	1.16	2,74	5,87	8,61	91,95
<u>Moyenne</u>												
annuelle	0.55	0.07	5.10	0.00	0.00	50.1	1.00	1.00	2.20	4.02	= 00	100 5
OE	2.75	2.37	5.12	3.20	8.32	58.1	1.92	1.39	3.30	4.03	1.33	103.7
UE	1.81	1.62	3.43	4.01	7.44	53.6	1.61	1.24	2.85	5.13	7.98	81.5

Les concentrations en Si(OH)₄, contrairement à celles du NID et du PO₄ étaient faibles au niveau de l'estuaire en particulier en 2008, du fait de la faible pluviométrie (Figure 12), où on a pu enregistrer une moyenne de 56 μ M. En 2009, comme on peut le voir dans la figure 13, les concentrations sont plus importantes (90 μ M) à l'embouchure de l'estuaire (OE). Le minimum est observé au niveau de la station (UE).

Parce que les estuaires jouent le rôle tampon de la dynamique des nutriments; les variations saisonnières à l'embouchure ont été masquées. Les teneurs moyennes de la période humide ont été légèrement plus élevées que celles de la période sèche.

4- Flux des matières minérales, organiques et particulaires à l'embouchure

Les flux (t an⁻¹) en sels nutritifs, en COP et en MES ainsi que les flux spécifiques (kg km-² an⁻¹) à l'embouchure de l'estuaire de la Seybouse (OE) sont donnés dans le tableau 14. Tous les flux des nutriments étaient très variables en fonction des deux cycles annuels, dépendant principalement du débit de la rivière. Ils étaient de 3 à 13 fois plus élevés en 2009 qu'en 2008. Le flux spécifique en NTD enregistré en 2009 était très élevé de l'ordre de (697 kg N Km⁻²an⁻¹). L'estuaire de la Seybouse décharge des flux considérables de NID spécialement en 2009, de l'ordre de (700 kg N Km⁻²an⁻¹) ; où l'N-NH₄ forme une fraction de 84%. Les flux de N-NO₃ étaient très faibles, par rapport aux flux du NID, ils ne représentaient que 12% du NTD. Les flux du NOD étaient faibles comparativement aux flux du NID (Tableau 14) et étaient de l'ordre de 374 tonnes de N an⁻¹.

Les eaux de l'estuaire de la Seybouse étaient également riches en PTD (jusqu'à 291 kg de P an⁻¹), en particulier le PO₄ où le flux spécifique de P-PO₄ a atteint 15 kg P km-²an⁻¹ en 2009. La fraction du POD (2 -11kg P km-²an⁻¹) représente environ 40 % du PTD. Le P₂O₅ était abondant le long de l'année, les flux étaient de l'ordre de (11 kg P km-²an⁻¹).

Les flux de Si-SiO4 étaient remarquablement élevés en 2009 (750 kg Si km⁻² an⁻¹), ce qui implique l'altération du bassin versant de la Seybouse. En revanche, les flux du (POC) n'ont pas augmentés dans les mêmes proportions des autres paramètres biogéochimiques; Les flux du POC étaient de l'ordre de (197-619 kg POC Km⁻² an⁻¹); provenant principalement de la production estuarienne endogène. Comme indiqué dans le tableau 14, les fortes charges en MES ont été déchargées en 2009 comme pour les silicates Si-SiO₄. Les flux de MES en 2009 ont atteint des valeurs exceptionnellement élevées, ce qui explique une importante perte de sédiments et de fertilité. La plupart de ces charges ont eu lieu en hiver coïncidant avec l'amendement des terres agricoles.

Tableau 14: Flux de l'eau douce, des nutriments, du COP et de MES à l'embouchure de la Seybouse pendant la période de Janvier 2008-Décembre 2009. Les flux spécifiques (kg km⁻² an⁻¹) sont donnés entre parenthèses.

	Flux	NH ₄	NO ₂	NO ₃	NID	NOD	NTD	PO ₄	P ₂ O ₅	PID	POD	PTD	SiO ₄	COP	MES
	10°m'an	t an	t an	t an	t an	tan	t an	t an	t an	t an	tan	t an	t an	t an	t an
2008	189	371	26	102	500	42	542	15	16	31	17	48	353	1283	12148
		(57)	(4)	(16)	(77)	(6)	(75)	(2)	(2)	(4)	(3)	(7)	(55)	(197)	(1869)
2009	1176	3510	117	512	4139	375	4514	100	70	170	121	291	4865	4021	131406
		(543)	(18)	(79)	(639	(58)	(697)	(15)	(11)	(22)	(19)	(41)	(752)	(619)	(20216)

Comme le montre la figure 13, Les ratios NID:PO₄ et Si:NID, étaient aussi déséquilibrés et différent des ratios de Redfield. Le ratio NID:PO₄ était au-dessus de 30 et le ratio Si:NID était inférieur à 1. La perturbation est très claire pour l'estuaire de la Seybouse, où NID:PO₄ atteint une moyenne de (92-135) et Si:NID n'a pas dépassé 0,5 (Tableau 15).



Tableau 15: Valeurs calculées des ratios molaires de Redfield DIN:PO4:SiO4.

Figure 13: Variations des ratios de Redfield NID/PO₄ ; Si(OH)₄/NID ; Si(OH)₄/PO₄ au niveau de l'estuaire de la Seybouse durant la période de Janvier 2008-Décembre 2009.

Non seulement les apports d'azote dominent au niveau de l'embouchure de la Seybouse, mais il y avait également une forte diminution de $Si(OH)_4$ en amont du bassin versant, qui était probablement responsable de la forte diminution du rapport $Si(OH)_4$:NID ou l'augmentation du rapport NID:PO₄.

S'agissant des rapports de Redfield (Tableau 15), les rapports connexes sont les suivants: NTD/PTD = (23-35); NO₃/PO₄ = (12-24); NOD/POD = (5-8) et NID/PID = (53-88).

5- CONCLUSIONS

- En 2009 la Seybouse a alimenté le littoral par 1,176 milliard m³ d'eau mais durant l'année sèche en 2008 a fourni seulement 0.189 milliard m³.
- Les flux de MES en 2009 ont atteint des valeurs exceptionnellement élevés, ce qui explique une importante perte de sédiments et de fertilité.
- Oued Seybouse parait plus riche en matière organique particulaire COP, spécialement au niveau des stations estuariennes.
- La Seybouse avale est très riche en NH₄ et en PO₄, indicateur d'une pollution plutôt d'origine domestique.
- Les concentrations en Si(OH)₄, contrairement à celles du NID et du PO₄ étaient faibles au niveau de l'estuaire en particulier en 2008, du fait de la faible pluviométrie.
- Tous les flux de nutriments étaient très variables en fonction des années, dépendant principalement du débit de la rivière. Selon l'élément, l'année 2009 est 3 à 13 fois plus riche qu'en 2008.
- Les ratios N:P et Si:N, étaient déséquilibrées : N:P > 30 et Si:N <1. La perturbation est très claire pour l'estuaire de la Seybouse.

Discussion générale

4- DISCUSSION

Très peu d'informations sont fournies sur l'hydrologie et la chimie des estuaires algériens et leurs côtes adjacentes, excepté quelques travaux sur les apports saisonniers des nutriments (NID et PO₄) de l'estuaire de la Mafragh (Khelifi et al., 2006) en plus des travaux de Ounissi et Fréhi (1999), Fréhi et al. (2007) décrivant les mêmes nutriments au niveau de la Baie de Annaba. Plus récemment, l'estuaire de la Seybouse, de la Mafragh et de la baie de Annaba ont fait l'objet de description plutôt hydrologique (Ounissi et al., 2014). Les matières particulaires (MES et COP), malgré leurs importance biogéochimiques, restent encore négligés.

Les résultats de cette étude suggèrent que la rivière-estuaire de la Seybouse reçoit de grands apports d'éléments nutritifs et de matières organiques. Les apports étaient plus élevés en 2009, en raison de la forte pluviométrie. Les charges spécifiques en NID à l'embouchure étaient élevées, allant de (77 à 640 kg N km⁻² an⁻¹) en fonction de l'année. Ces valeurs peuvent être considérées comme parmi les plus élevées au niveau des rivières méditerranéennes (EEA, 2007; Ludwig et al., 2009; Ounissi et Bouchareb., 2013; Ounissi et al., 2014). Les eaux étaient fortement chargées en NH4 durant toute l'année, avec une moyenne trèsélevéede l'ordre de 200 μ M. A l'embouchure de la Seybouse, les teneurs de l'NH₄ augmentent de 45 % pendant la saison sèche en raison d'apports d'origine urbaine.Cette forme d'azote réduit domine le NID 80%, contrairement aux rivières ou estuaires méditerranéens où l'azote oxydé (NO₃) domine presque toujours. On y rencontre des valeurs de NO₃ allant de 20 à 376 µM, où les ions NH₄ ne dépassent pas 10 % au sein du NID selon (Ibáñez et al., 2008; EEA, 2007). (Ludwig et al., 2009) a également confirmé que les flux spécifiques élevés des NO_3 sont typiques des rivières nord-italiennes. En particulier dans la plaine du fleuve Pô, l'utilisation des terres agricoles est densément développée, et ce fleuve a l'un des plus grands flux spécifiques de nitrate. Mais il est encore faible par rapport à ce qui est couramment signalé pour les grands fleuves européens plus au nord, comme la Seine et le Rhin (Billen et Garnier., 2007; Ludwig et al., 2009).

Dans la partie estuarienne de Seybouse, le NOD forme un stock considérable surtout en été. D'autre part, une augmentation notable en NID contrairement au NOD a été observée dans les eaux de la Seybouse. Toutefois, la charge de NOD qui a été introduite dans les eaux

côtières (375 t an⁻¹) suggère que cette fraction peut contribuer sensiblement à l'eutrophisation marine, comme en témoigne déjà (Seitzinger et Sanders, 1997).La fraction organique joue un rôle écologique important comme nutriment minéral. Dans l'estuaire NOD:NID n'a fluctué qu'entre (0,11 - 0,34) et (0,14 - 0,55) selon l'année, résultant en une perte de matière minérale, l'excédent est cependant transféré à la mer.

L'estuaire se comporte comme un bassin de production de matières organiques. De ce point de vue l'estuaire joue le rôle d'un filtre chimique puisqu'il transforme la matière minérale en matière organique et fournis ainsi une biomasse organique considérable.

La teneur moyenne des PO_4 (4 μ M) est élevée et caractérise plutôt la partie estuarienne sous l'influence des eaux usées domestiques. Même si les concentrations des ions PO_4 étaient importantes à l'embouchure de Seybouse, leur flux spécifique dans le bassin reste faible (2-15 kg P km⁻² an⁻¹) comme le soulignent (Ounissi et al., 2014). Il est admis que la pollution par le phosphore est due aux sources ponctuelles telles que les eaux urbaines résiduaires (Ludwig et al., 2009). Dans l'estuaire, le POD représente 40 %.

Les silicates SiO₄ augmentent de 20 à 40% en saisons humides par rapport aux saisons sèches. (Ounissi et Bouchareb, 2013) ont également observé que le flux de Si-SiO₄ a été soumis à une grande rétention variant de l'ordre de 64-67 %, en fonction du barrage. Les deux estuaires (Seybouse et Mafragh) semblent être appauvri en SiO₄ en raison de l'effet tampon de l'estuaire (Paudel et al., 2015) et la rétention au niveau des barrages (Ounissi et Bouchareb, 2013; Turner et al., 2003). Les teneurs du Si ont été réduites à moins de la moitié de leurs valeurs avant la construction des barrages sur le Danube et le Nil (Ittekkot et al., 2000).

Le ratio Si:N était faible en toutes saisons, et a fluctué en fonction de l'année de (0,25 à 0,5). De plus, Si:N était toujours inférieur aux exigences du phytoplancton dans les eaux de la Seybouse. En plus des importantes charges de nutriments introduites dans la baie, par l'intermédiaire de la Seybouse, les rapports N:P (>30) et Si:N (< 1), étaient aussi déséquilibrés, ce qui agit sur la composition et la croissance du phytoplancton côtier. L'intensification des pratiques agricoles et la récente réduction des phosphates dans les lessives ont contribuées à augmenter considérablement les rapports N:P. Par conséquent, la production côtière de phytoplancton marin serait principalement contrôlée par P, qui est l'élément nutritif limitant à l'embouchure de la rivière (Ounissi and Bouchareb, 2013).

Non seulement SiO₄ diminue, mais les teneurs du NID augmentent suite aux apports anthropiques à l'aval du bassin de la Seybouse. En outre, le rapport molaire N:P était aussi déséquilibré dans tous les échantillons de la Seybouse, avec des valeurs moyennes variant entre 90-135 selon l'année. L'excédent du NID par rapport au PO₄ semble indiquer une influence des rejets agricoles plutôt que les rejets domestiques. D'autre part, les teneurs élevées de NH₄ par rapport à NO₃ suggère plutôt que les rejets domestiques font un impact sur ce milieu estuarien.

La réduction relative de PO₄ comparativement aux teneurs du NID suppose une augmentation dans le rapport N:P. Ce dernier a dépassé les valeurs standards de Redfield, aussi bien dans les stations estuariennes que dans les stations rivières (>16). L'utilisation des engrais azotés dans cet endroit (avec une exploitation agricole intensive) explique le taux élevé du ratio N:P. Selon EEA (1999) des rapports N:P très élevés sont couramment rencontrées dans les embouchures des rivières méditerranéennes : Rhône (33), Ebre (181), Pô (55) et Moulouya (35) (Tableau 16).

Rivières	Rapport	Pays
Rhône	33,53	France
Hérault	63,03	France
Ebre	181,46	Espagne
Pô	55,31	Italie
Tever	12,17	Italie
Axios	1,05	Grèce
Akheloos	0,06	Grèce
Seyhen+	7,18	Turquie
Ceyhen+	58,96	Turquie
Moulouya	35,47	Maroc
Mafrag	10-24	Algerie
Seybouse	90-135	Algerie*

Tableau 16: Valeurs moyennes du rapport N:P dans quelques cours d'eau Méditerranéens (repris et modifié de EEA, 1999).* Présente étude.

La diminution du rapport Si:N particulièrement au niveau de l'embouchure de l'estuaire implique que N a été introduit en excès par rapport à la silice (Si:N <1). Dans le monde, l'altération du ratio Si:N devient problématiques, comme indiqué dans de nombreuses œuvres (Bernard et al., 2010; Ragueneau et al., 2006). Le déséquilibre du rapport Si:N <1 a également été rapporté dans la plupart des rivières mondiales : le Danube (Humborg et al., 2000), le

Mississippi (Turner et Rabalais, 1991, 1994), le Pô (Justicet al., 1995), la baie de Chesapeake(Fisher et al., 1988; Correll et al., 2000).

Les fluctuations de la matière organique dissoute (MOD : DON et DOP) ont été marquées par de grandes différences entre les teneurs de l'embouchure de l'estuaire et les stations rivières.

Les teneurs de MES étaient plus élevées dans les saisons pluvieuses tant pour les stations estuariennes que pour les stations rivières, mais les valeurs annuelles moyennes sont plus faibles aux stations estuariennes. Les faibles valeurs de MES étaient compatibles avec le faible débit observé dans les saisons sèches et en raison de sa rétention par les barrages. (Snoussi et al., 2002; Abdu Rahiman et al., 2008) ont signalé que la construction des barrages a réduit le débit des rivières Sebou et Moulouya, les deux plus grands fleuves au Maroc, de 70 et 47 % respectivement, et leurs flux de sédiments de près de 95 et 93 %.Le bassin versant de la Seybouse fournie une forte charge spécifique de MES atteignant 20,2 t km⁻²an⁻¹ en 2009. Le bassin a fourni à l'embouchure une charge spécifique en MES estimée à 20 216 kg MES km⁻² an⁻¹. La plupart du transfert de MES survient durant les périodes humides. Ces pertes de sédiments des sols de Seybouse restent pourtant faibles relativement à la moyenne des sols agricoles algériens, allant jusqu'à 5000 t km⁻²an⁻¹ selon EEA (1999). Les plus fortes érosions spécifiques des sols sont observées en Italie (80000 t km⁻²an⁻¹) et en Syrie (59 t km⁻²an⁻¹) selon les données de (PNUE/ PAM., 1997).

 Tableau 17: Volume des érosions {Source : ANRH (2013)}

Sous Bassins	Perte de terre en volume M ³ /an	Origine des données
Oued Cherf	966.000	Etude faisabilité Barrage Koudiat Horaicha
Bouhamdan	530.000	Donnée Barrage Bouhamdane
Oued Zenati	8.559	Etude Dar Al Handasah
Moyenne Seybouse	4.951	Etude Dar Al Handasah
Haute Seybouse Oued Cherf	4.363	Etude Dar Al Handasah
Total	1.513.873	-

Le système estuarien de la Seybouse montre une forte production en matière organique particulaire COP, particulièrement en été. L'hiver et le printemps sont les saisons où la fraction particulaire est rare, cette diminution semble avoir une relation directe avec le régime hydrologique en cette époque de l'année. La fraction en COP de MES, n'a jamais dépassé 4 % et était indépendante des concentrations de MES. (Owens et al., 1997; Kormas et al., 2003) ont également constaté une relation de % élevé de COP à de faibles concentrations de MES et

ont suggérés que, à de faibles charges de MES, les teneurs du COP sont élevées puisqu'une plus grande proportion du matériau sera d'origine biogénique, surtout pendant l'été.

Des recherches supplémentaires sont nécessaires pour connaître la contribution de ces nutriments et leur impact sur l'écologie de l'estuaire et la zone côtière de la baie d'Annaba.

Références

- AbduRahiman, K. U., Dwarakish, G. S. andBabita M Kawal., 2008. Changes in Land-Ocean Sediment Flux due to the Interference of Dams. International Journal of Earth Sciences and Engineering (ISSN 0974-5904) issue 17 CAFET-INNOVA Publications.
- **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.
- Bernard, C.Y., Du¨rr, H.H., Heinze, C., Segschneider, J., Maier-Reimer, E., 2010.Contribution of riverine nutrients to the silicon biogeochemistry of the global ocean-a model study.Biogeosci. Discuss 7, 4919–4951, <u>http://dx.doi.org/10.5194/bgd-7-4919-2010</u>.
- **Billen, G., Garnier, J., 2007.** River basin nutrient delivery to the coastal sea: assessing its potential to sustain New production of non-siliceous algae. Mar. Chem. 106, 148–160.
- Correll, D. L., Jordan, T.E. and Weller, D.E., 2000.Dissolved silicate dynamics of the Rhode River watershed and estuary. Estuaries. 23: 188–196.
- European Environment Agency (EEA)., 1999.State and Pressures of the Marine and Coastal Mediterranean Environment. Environmental Assessment Series, vol. 5, Office for Official Publications/EE, L-2985 Luxembourg, p. 137.
- **European Environment Agency (EEA)., 2007.**Waterbase, v7. Available from: http://www.dataservice.eea.europa.eu/dataservice/metadetails.asp?id=984>
- Fisher, T. R., Harding, L.W. Jr., Stanley, D.W. and Ward, L.G., 1988. Phytoplankton nutrients, and turbidity in the Chesapeake, Delaware, and Hudson estuaries. Estuar. CoastalShelfSci. 27: 61–93.
- 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). C. R. Biologie. 330, 615–628.
- Humborg, C., Conley, D.J., Rahm, L., Wulff F., Cociasu, A. and Ittekkot V. 2000. Silicon retention in river basins: far-reaching effects on biogeochemistry and aquatic food webs in coastal marine environments. Ambio 29: 45–50.

- Ibáñez, C., Prat, N., Duran, C., Pardos, M., Munne, A., Andreu, R., Caiola, N., Cid, N., Hampel, H., Sanchez, R., Trobajo, R., 2008. Changes in dissolved nutrients in the lower Ebro River: causes and consequences. Limnetica 27 (1), 131–142.
- Ittekkot, V., Humborg, C., Schäfer, P., 2000. Hydrological alterations and marine biogeochemistry: A silicate Issue *?BioScience*, 50: 776-782. Cycles, 16(4), 1121, doi:10.1029/2002GB001894.
- Justic, D.,Rabalais, N.N., Turner, R.E. and Dortch, Q., 1995. Changes in nutrient structure of river-dominated coastal waters: stoichiometric nutrient balance and its consequences. Estuar.Coast. Shelf Sci. 40: 339–356.
- Khelifi-Touhami, M., Ounissi, M., Haridi, A., Saker, I., Djorfi, S., Abdenour, C., 2006. The hydrology of Mafrag estuary (Algeria): Transport of inorganique nitrogen and phosphorus to the adjacent coast. J. Food Agric. Environ. 4(2), 340-346.
- Kormas, K. AR., Nicolaidou, A. and Thessalou-Legaki, M., 2003. Variability of environmental factors of an eastern Mediterranean Sea river influenced coastal system. Mediterranean Marine Science Vol. 4/1, 2003, 67-77.
- Ludwig, W., Dumont, E., Meybeck, M., Heussner, S., 2009. River discharges of water and nutrients to the Mediterranean and Black Sea: major drivers for ecosystem changes during past and future decades. Prog.Oceanogr. 80, 199–217
- **PNUE/ PAM., 1997**-Plan d'action pour la Méditerranée et Convention sur la protection du milieu-marin et du littoral de la Méditerranée et ses protocoles-Athènes-PAM-168 p.
- **Ounissi,M., Frehi, H., 1999.**Variability of microphytoplankton and Tintinnida (ciliated protozoa) in an eutrophic sector of the Annaba Gulf (S.W. Mediterranean). Cah. Biol. Mar. 40 (2), 141–153.
- **Ounissi, M., Bouchareb, N., 2013.** Nutrient distribution and fluxes from three Mediterranean coastal rivers (NE Algeria) under large damming. C. R. Geoscience 345, 81–92, <<u>http://www.dx.doi.org/10.1016/j.crte.2013.02.002></u>.
- **Ounissi, M., Ziouch, O-R., Aounallah, O., 2014.** Variability in the dissolved nutrient (N, P, Si) concentrations in the Bay of Annaba in relation to the inputs of the Seybouse and Mafrag estuaries. Marine Pollution Bulletin. 80, 234-244.
- **Owens, R.E., Balls, P.W. & Price, N.B., 1997.** Physicochemical processes and their effects on the composition of suspended particulate material in estuaries: implications for monitoring and modelling. Marine Pollution Bulletin, 34: 51-60.

- **Paudel, B., P.A. Montagna, L. Adams, 2015.** Variations in the release of silicate and orthophosphate along a salinity gradient: Do sediment composition and physical forcing have roles? Estuarine, coastal and shelf science, 157: 42-50.
- Ragueneau, O., Conley, D.J., Leynaert, A., Longphuirt, S.N., Slomp, C.P., 2006.Responses of coastal ecosystems to anthropogenic perturbations of silicon cycling. In: Unger, D., Humborg, C., Tac Ad, N., Ittekkot, V. (Eds.), The silicon cycle. Human Perturbations, Impacts on aquatic systems. SCOPE Series 66, p. 296.
- Seitzinger, S.P., Sanders, R.W., 1997. Contribution of dissolved organic nitrogen from rivers to estuarine eutrophication. Mar. Ecol. Prog. Ser. 159, 1–12.
- Snoussi, M., Haida, S. and Imassi, S., 2002. Effects of the construction of dams on the water and sediment fluxes of the Moulouyaand the Sebou rivers, Morocco.Regional Environmental change, 3, 5 12.
- **Turner R. E. and Rabalais N.N., 1991.** Changes in the Mississippi river this century: Implications for coastal food webs. BioScience 41: 140–147.
- Turner R. E. and Rabalais N.N., 1994. Coastal eutrophication near the Mississippi river delta. Nature 368: 619–621.
- Turner, R. E., Rabalais, N.N., Justic, D., Dortch, Q., 2003. Global patterns of dissolved N,P and Si in large rivers. Biogeochemistry.64 :297-317.

Conclusion générale

Conclusion générale

A l'issue de ce travail, on peut retenir les points fondamentaux suivants :

- Les apports de l'estuaire de la Seybouse sont riches en PO₄ et en NH₄, par rapport aux rivières méditerranéennes où les NO₃ généralement dominent. Les charges spécifiques du NID à l'embouchure de l'estuaire peuvent être considérées parmi les plus élevées en Méditerranée.
- Les concentrations en Si(OH)₄ étaient faibles dans l'ensemble du bassin par suite de la rétention par les barrages bien que les valeurs augmentent relativement par année pluvieuse.
- Le rapport Si:N était faible en toutes saisons, dépassant rarement 0,5 et N:P était souvent >30, indiquant une forte perturbation du chimisme des eaux de Seybouse.
- La fraction organique dissoute de l'azote (NOD) et du phosphore (POD) forme un stock important surtout en été et doivent être ainsi largement considérés dans les budgets et les cycles biogéochimiques de ces éléments.
- Le bassin versant de la Seybouse fournie une forte charge spécifique de MES atteignant 20,2 t km⁻²an⁻¹.
- Le système estuarien de la Seybouse montre une forte production en COP spécialement au niveau des stations estuariennes mais le bassin s'appauvrit annuellement à raison de 200 à 600 kg/km².
- Ces changements auraient de sévères répercussions sur les conditions hydrologiques et biogéochimiques de la rivière-estuaire Seybouse et sur le fonctionnement et la productivité du littoral récepteur.

Liste des abréviations

	ABH : Agence des Bassins Hydrauliques
Α	ANRH : Agence National des Ressources Hydriques
B	B : Bouhemdene (aval du barrage a Medjez Amar)
С	 C : Charef (aval du barrage a Medjez Amar) CO₂ : Dioxyde de carbone Ca²⁺ : ion calcium CI[*] : ion chlore COP : Carbone organique particulaire (mg l- 1 ou mg/l)
E	estuary : Exutoire ou débouché de la Rivière à la mer)
G	G : Guelma (confluence entre Oued Bouhemdene et Oued Charef à Medjez Amar)
H	HCO ₃ ⁻ : ion bicarbonate
K	\mathbf{K}^+ : ion potassium
	mg/l : Milligramme par litre
Μ	μM : Micromole par litre ou μmole l-1 ou μatg.
	MES:Matières En Suspension (mg l- 1 ou mg/l)
l I	Mg ²⁺ : ion magnesium
	N : Azote
	\mathbf{NH}_4 : 10n ammonium noté également \mathbf{NH}_4
	NO_3 : 10n nitrate noté également NO_3
N	NO_2^{-1} : ion nitrite noté également NO_2^{-1}
	NID : Azote inorganique dissous
	NOD : Azote organique dissous
	Na^+ : ion sodium

OE : Embouchure de Seybouse (Outlet estuary)

- **O ONEDD :** Observatoire National de l'Environnement et du Développement Durable
 - **P**: Phosphore

PO₄³⁻: ion Phosphate (PO₄)

- P₂O₅ : ion Polyphosphate
- **P PID:** Phosphore inorganique dissous (PO₄+ P₂O₅)

PTD: Phosphore total dissous

POD : Phosphore organique dissous $[PTD - (PO_4 + P_2O_5)]$

 \mathbf{Q} **Q**: Débit : mètre cube par seconde ou m³ s⁻¹ ou m³/s

Si: Silicium

S Si/N/P: Rapport standard de Redfield de la composition atomique de l'eau et des organismes aquatiques

 $Si(OH)_4 = SiO_4$: ion silicium

 SO_4^{2-} : ion sulfate

UE : Embouchure de Meboudja (Upper estuary : Exutoire ou débouché de l'Oued Meboudja)

Articles

Marine Pollution Bulletin 80 (2014) 234-244

Contents lists available at ScienceDirect



Marine Pollution Bulletin

journal homepage: www.elsevier.com/locate/marpolbul

Variability of the dissolved nutrient (N, P, Si) concentrations in the Bay of Annaba in relation to the inputs of the Seybouse and Mafragh estuaries





Makhlouf Ounissi*, Omar-Ramzi Ziouch, Ouafia Aounallah

Department of Marine Science, Badji Mokhtar Annaba University, PO Box 12, Annaba 23000, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords: Nutrients Flux Estuary Coastal water Annaba Bay

ABSTRACT

Dissolved inorganic nitrogen (DIN), phosphate (PO₄) and silicic acid (Si(OH)₄) loads from the Seybouse and the Mafragh estuaries into the Bay of Annaba, Algeria, were assessed at three stations of the Bay over three years. The Seybouse inputs had high levels of DIN and PO₄, in contrast to the Mafragh estuary's near-pristine inputs; Si(OH)₄ levels were low in both estuaries. The DIN:PO₄ molar ratios were over 30 in most samples and the Si(OH)₄:DIN ratio was less than 0.5 in the Seybouse waters, but nearly balanced in the Mafragh. The specific fluxes of Si–Si(OH)₄ (400–540 kg Si km⁻² yr⁻¹) were comparable in the two catchments, but those of DIN were several-fold higher in the Seybouse (373 kg N km⁻² yr⁻¹). The inner Bay affected by the Seybouse inputs had high levels of all nutrients, while the Mafragh plume and the outer marine station were less enriched.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Coastal zones and their resources are important contributors to economic development and quality life. Their exploitation represents a significant source of income for coastal people, through fisheries, agriculture and tourism. Therefore, their preservation is a first-order priority for stable socio-economic development in the Mediterranean region (Turley, 1999). In oligotrophic seas such as the Mediterranean Sea, nutrient from rivers play a critical role in sustaining the marine productivity, and zones of high productivity are mainly limited to the coastal waters that receive major freshwater inputs (Bosc et al., 2004). For rivers that feed the Mediterranean Sea, Ludwig et al. (2009) reported that fluxes of N and P were strongly enhanced by anthropogenic sources and that their total inputs to the Mediterranean Sea may have increased by a factor >5. In contrast, a decrease in dissolved silica (Si) may be expected. It is strongly controlled by water discharge and also potentially reduced by river damming. Humborg et al. (2000) reported that Si limitation may expand in the Mediterranean Rivers over recent decades, and dissolved Si concentrations have been reduced to less than half their pre-dam construction values in the Danube and Nile Rivers. They also concluded that the dramatic changes in nutrient loads and composition (Si:N:P ratios) entering coastal seas will have far-reaching effects on coastal ecosystems. Turner et al. (1998) described how freshwater and marine ecosystems can undergo fundamental aquatic food web changes as diatom growth is compromised when the Si:DIN ratio falls below 1:1.

Therefore, a key topic of coastal research now centers around changes in the ratios and loading of N, P, and Si and their effects on phytoplankton composition (Béthoux et al., 2002; Cloern, 2001; Howarth and Marino, 2006; Justic et al., 1995). However, the study of river syndromes at a global or regional scale is still limited by the available information (Meybeck, 2003) and impacts of some river syndromes on aquatic resources are already considered as a first priority.

Data on river nutrient loading to the Mediterranean basin are scarce and are missing for many eastern and North African countries, so the general picture is biased (Ibáñez et al., 2008; Ludwig et al., 2009; Milliman, 2007). In Algeria, despite the notable lack of data on nutrient loads from river watersheds to the receiving shelf, there has been no research until now on the distribution of dissolved nutrients in coastal areas in relation to river inputs. For the Bay of Annaba, the few published data are very limited in temporal and spatial scales, and they address only the distribution of the inorganic nitrogen and phosphate in the inner sector of the Bay of Annaba (Frehi et al., 2007; Ounissi and Frehi, 1999) and seasonal fluxes of the same nutrients from the Mafragh estuary (Khélifi-Touhami et al., 2006). The Bay of Annaba receives diffuse inputs from the Seybouse and the Mafragh estuaries in addition to direct urban and industrial wastes. The estuary' watersheds cover approximately 10,000 km² and together house over two million people, for whom intense agricultural practices have become the most important economic activity in the last decade. The population increases and its activities and anthropogenic activity have increased inputs from household waste,

^{*} Corresponding author. Tel.: +213 798573037; fax: +213 38871036. E-mail address: Ounissi_mk@yahoo.com (M. Ounissi).

⁰⁰²⁵⁻³²⁶X/\$ - see front matter © 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved. http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.12.030

and a large amount of water is now retained by dams (Ounissi and Bouchareb, 2013) for irrigation. Fertilizer use can also induce changes in the functioning of the adjacent coastal ecosystem. The Seybouse estuary is major contributor of nutrient inputs to the coastal waters. The industrial waste from a large fertilizer factory delivers over 1 million m³ d⁻¹ of water that is heavily loaded with ammonium and phosphate (Ounissi et al., 2008). Moreover, untreated domestic waste delivers approximately 0.3 million m³ of water with heavy ammonium and phosphate loads. Human influences and an irregular hydrological regime are the common features in Mediterranean River systems, which affect both coastal and inland water characteristics.

The objectives of the present study were (1) to estimate nutrient (N, P and Si) fluxes from the Seybouse and Mafragh estuaries and (2) to assess how much that transfer influences the temporal and spatial distribution of nutrient levels and ratios in the Bay of Annaba.

2. Sampling sites and methods

2.1. Sampling sites

In the Bay of Annaba, the Modified Atlantic Water current (MAW) moves eastward from the marine side (Millot and

Taupier-Letage, 2005) and crosses the shelf of Annaba (Fig. 1), which allows some renewing of the outer neritic waters (Ounissi and Frehi, 1999). However, the inner part of the bay mostly influenced by continental inputs from the Seybouse and the Mafragh estuaries (Fig. 1) and urban waste of the roughly one million people in the city of Annaba and its surrounding villages. Moreover, industrial waste from a single large fertilizer factory deposited over a million $m^3 d^{-1}$ heavily loaded with nitrogen and phosphorus compounds.

Except during the winter wet season, when rivers discharge freshwater into the bay, the Seybouse and Mafragh Rivers are tidal estuaries, with large seasonal fluctuations in their salt water intrusion. The Mafragh and Seybouse appear as atypical estuaries with the hydrologic cycle comprising river phase, estuarine core phase and lagoonal phase (Khélifi-Touhami et al., 2006). The duration of each phase may strongly vary with the river input and the duration of dry season (Fig. 2). The Mafragh estuary's mouth might be closed from its tidal connection under extended period of dry years. Following periods of high rainfall (winter and in the beginning of spring) and freshwater runoff, the volume of the estuary is entirely discharged into the sea, and the salt wedge is then retreated to the coast in a few days. From the middle spring to the end of autumn, the estuary is dominated by tidal advection, and



Fig. 1. Map of the Seybouse and Mafragh rivers' catchments and the adjacent coastal area showing the sampling sites at the estuaries' outlets (`), and the Bay of Annaba (B1; B2 and B3).

M. Ounissi et al./Marine Pollution Bulletin 80 (2014) 234-244



Fig. 2. Salinity profiles (pss) for the Mafragh estuary (Kebir western branch) in 2006, from the mouth (M), the confluence (C) of the two tributaries (Kebir western and Bounamoussa) up to 11 km inland (K1–K11). 1: winter, 2: spring, 3: summer, 4: autumn.

expands in a very stratified system, with two layers (Fig. 2), in which the saltwater layer occupies over 80% of the water column. The saltwater wedges in the two rivers reach up 8 and 15 km respectively (Khélifi-Touhami et al., 2006).

The population density in the Seybouse basin (6470 km²) is approximately 220 inhab. km⁻², while the Mafragh basin (3200 km²) is less populated (80 inhab. km⁻²). Intensive agricultural activity has become the primary land use, and the watersheds are now largely regulated by multiple dams that retain approximately one third (Mafragh) to one half (Seybouse) of the total annual runoff. The Mafragh watershed is, however, distinguished by its large virgin wetlands in the lower reaches, which may act as a buffer for contamination and flood events. In contrast, because of high population density, intensive agriculture and industrialization, the Seybouse is one of the most polluted rivers in Algeria.

Sites for spatial data were selected by purposive sampling using maximum variation technique (Scherrer, 1984). On the shelf of Annaba, three sampling stations were chosen according to the importance of external influences (Fig. 1): the coastal area submitted to the Seybouse estuary plume (Inner Bay, station B1, 6 m depth); the coastal area near the Mafragh estuary (inner Bay, station B2, 19 m depth) and the central Bay far from continental influence and mostly subject to the MAW intrusion (outer water, B3, 40 m depth). To assess the influence of estuarine inputs, the Seybouse and the Mafragh estuaries were sampled at their respective outlet stations.

2.2. Analytical methods

As we collected water samples, we also measured the flow velocity from the outlet' stations of the Seybouse and Mafragh estuaries with CM-2 current meter, Toho Dentan Co., Ltd., Tokyo. Water salinity and temperature measurements were taken with a multi-parameter probe, WTW 197i. As mentioned by the manufacturer, the precisions of the salinity and the temperature measurements, are respectively ±0.1 pss and ±0.1 °C. The flow rate (m³ s⁻¹) was calculated by multiplying the water velocity (m s⁻¹) by the to-

tal surface area (m²) of a transect of the estuary' at the outlet' stations. However, the estimation of the freshwater inputs from highly dynamic and atypical estuarine systems was not easy to carry out. This suggests some explanations. For example, the estuarine part varies with the season from 0 to 7 km in the Seybouse River estuary, and from 0 to 20 km in the Mafragh River estuary (Fig. 3B). If we measure nutrient concentrations and water discharge at 7 km in the Seybouse River estuary, where the salinity is near 0 pss (freshwater), we estimate here what is introduced to the estuary. By the opposite, when we determine water discharge at the mouth, we always measure what is introduced to the sea from the estuary in dry season and from the River in wet season. The problem now is how to estimate the amount of the fresh water discharged, from the estuary, into the sea in such highly dynamic systems. The tide in the estuaries is semidiurnal and microtidal, where the ebb and flood phases duration vary largely. Depending on river flow in particular, the flood phase fluctuates between 0 and 6 h, and the ebb tide one varies between 6 and 24 h (but the discharge may continue for several days because the tide regime is masked by high river flow). The other constraint is the depth of the fresh water layer. We determine at each sampling the periods of the tidal phase, and the fresh water layer as can be seen in Fig. 3A. The measurements of salinity were taken vertically each 10 cm. For example, in May (purple¹ circle), the freshwater layer is about 45 cm; April: 190 cm (black circle); August: 0 cm (blue circle), and so on (Fig. 3A). Having the current velocity, the freshwater layer, the ebb tide phase duration, we can determine the estuarine inputs.

Two liters of water from the middle of the flow were collected for nutrient analysis. Surface water samples were taken in the estuaries monthly from January 2007 to December 2009 and from March 2007 to December 2009 in the Bay of Annaba. The Seybouse estuary was only sampled twice in the years 2008 and 2009. Due to bad weather in the Bay of Annaba, we were unable to collect several samples: May 2007; March; September and November 2008;

¹ For interpretation of color in Fig. 3, the reader is referred to the web version of this article.

M. Ounissi et al. / Marine Pollution Bulletin 80 (2014) 234–244

Fig. 3. Monthly vertical profiles of salinity at the outlet (A) and at 11 km from the outlet (B) of the Mafragh estuary (kebir Eastern branch), during the year 2007. The circles 1 to 12 correspond successively to the salinity profiles of January to December. In graphic B, values of 2, 3, 4, 5, 10 and 11 are near zero, and are superimposed on the depth axis.

and September 2009. In addition to surface water sampling in the Bay of Annaba, bottom waters were sampled using Niskin bottle. Water samples for nutrient analyses were frozen in polyethylene bottles and processed within 2 days of collection. In the laboratory, after filtration of the sample through a Whatman GF/C glass filter (0.5 μ m porosity), all nutrient (phosphate: PO₄; ammonium: NH₄; nitrate: NO₃; nitrite: NO₂; silicic acid: Si(OH)₄) concentrations were determined by means of the standard colorimetric methods described by Parsons et al. (1989). Their precisions are: $\pm 3\%$ (PO₄), 5% (NH₄), 3% (NO₃), 2.5% (NO₂), 2.5% (Si(OH)₄). The instantaneous flux of nutrients was calculated by multiplying their levels by the estuary flow. The annual loads for nutrients were estimated using the method of average instantaneous loads (Preston et al., 1989):

$$F = K \sum_{i=1}^{n} \frac{CiQi}{n}$$

where *F* is the annual load (tons/year or t yr⁻¹), *Ci* is the concentration of nutrients (μ mol l⁻¹ or μ M converted to kg m⁻³), *Qi* is the concomitant instantaneous flow (m³ s⁻¹ converted to m³ day⁻¹), *n* is the number of days with concentration and flow data and *K* is the conversion factor to consider the period (365 days) and unit of estimation.

2.3. Statistical analysis

Even though purposive sampling offers a substantial amount of information relative to the sampling effort, all estimators are subject to significant bias including correlation, mean, variance, etc. (Scherrer, 1984). In fact, the stations have been placed to collect data at strategic points (outlets and their marine plumes and the outer marine station affected by the MAW current) or to find possible gradients.

The intentional placement of the stations may be responsible for correlations between nutrients and spatiotemporal variability, but these factors have not been considered in this work. However, data issued from purposive sampling can reveal interesting findings when used in multivariate factorial analyses, especially in environmental diagnosis and to find trends along spatial gradient of the variables (Scherrer, 1984). A correspondence analysis (CA) multivariate technique was then used to determine any possible

co-variation between inorganic nutrients and their ratios, both in the estuaries' outlets and at the coastal stations, during the three years of surveys. The CA has several advantages compared to multivariate techniques such as principal component analysis (PCA), and it is more appropriate for the data we collected. Presenting the variables and objects together in a biplot graphic, facilitates the interpretation of the cloud points and their associations. In addition, the CA is a double principal component analysis on the variables (columns) and objects (rows) and also compares rows or columns using the Chi-square distance, which offers a superior method of weighting the individual data. In addition, the data do not need to be normalized, a procedure that can distort reality as it does for PCA (Dervin, 1988). The statistical software Statistica, 2008 was used to perform the CA. The contingency table analyzed with CA is a matrix of the annual averages of 8 nutrient levels and ratios (variables) observed on 15 spatiotemporal situations (objects) representing the two outlets and three coastal stations over three years of survey (2007-2009).

3. Results

3.1. Hydrology and nutrient variability and fluxes at the estuaries' outlets

The hydrological parameters recorded in the two estuaries are given in Fig. 4. The estuarine water flow at the respective outlets varied according to the precipitation, especially for the Seybouse estuary, where discharges in 2009 were 6-fold higher than those of 2008 (Fig. 4). Because of the large marshland supplying the Mafragh estuary, discharges varied less and seem to be more important than those of Seybouse (Fig. 4). In the Mafragh the inter-annual variability was mitigated, and did not exceed 4-fold because the surrounding wetlands regulate flow. As seen in Fig. 4, the minimum flow was recorded in 2008 because of the low rainfall, as it was for the Seybouse basin. The water temperature varied in the same range in both estuaries, but the annual average value of Seybouse waters was significantly higher because of the amount of wastewater from human population.

In the outlets of the estuaries, the salinity is controlled by river inputs and to a lesser degree by tidal intrusion. In the wet period which extends approximately from November to April, continental

Fig. 4. Seasonal variations in temperature, salinity, flow and nutrient levels (μ M) in the Seybouse and Mafragh estuaries, January 2007–December 2009. Note that there are no flow measurements for the Seybouse estuary in 2007.

inputs dominated the entire estuary, driving the salt wedge back towards the sea. Salinity values then decreased to between 0.5 and 1 pss (Fig. 2a and b). During the dry periods in summer and autumn, marine intrusion dominated and increased the salinity over the entire estuarine layer. Therefore, the observed bottom salinities (not represented here) may be comparable to those of the adjacent shoreline, and the surface salinity ranged between 10 and 30 pss. In the spring and summer, the estuaries were marked by variable salinity depending on the tidal phase. During this period, the surface values fluctuated at some units, reflecting large marine intrusions (Fig. 4). During late summer and autumn, the marine connection of the Mafragh estuary was closed and it appeared to function as a non-tidal lagoon. There, the surface salinity increased to a maximum of 6–14 pss, depending on the historical freshwater inputs (Fig. 4).

The waters from the mouth of the Seybouse were highly charged with dissolved nitrogen forms ($DIN = NH_4 + NO_2 + NO_3$) and PO_4 , and the values were higher than any from the Mafragh

estuary (Fig. 4). The dominant character of the Seybouse was its high NH₄ levels which reached an average of 200–260 μ M depending on the year; this represents more than 20 times the levels recorded in the outlet of the Mafragh. The oxidized forms of nitrogen, as NO₃ plus NO₂, always occurred in a low fraction compared to the NH₄, which represented more than 80% of DIN. In contrast, in the Mafragh outlet, the oxidized form of nitrogen accounted for 60%. The Seybouse estuary also had high levels of PO₄, with an average value of 2.5–6 μ M, and the maximum was recorded in the year 2007. Again, the PO₄ enrichment of the Seybouse waters relative to the Mafragh ranged from 1 to 2.5 μ M, and the maximum was found in the unusually wet year of 2009.

The Si(OH)₄ levels, unlike those of DIN forms or PO₄, were low in both estuaries, particularly in the dry years of 2007 and 2008, when the average values decreased to 50 μ M (Fig. 4). In the exceptionally rainy year of 2009, as seen in Fig. 4, the Si(OH)₄ levels in-

creased to 100 μ M and 56 μ M in the Seybouse and Mafragh outlets, respectively.

Because the estuaries buffer nutrient dynamics, the seasonal variations in the outlets were masked. Average levels in the wet period were slightly higher than those of the dry season, particularly in the Seybouse. However, the levels of NO3 and Si(OH)4 increase by 20-40% in the wet period compared to the dry ones. At the Seybouse outlet, NH₄ levels were always high, but paradoxically increased by 45% in the dry season. This trend may indicate that NH₄ is largely from urban inputs.

As shown in Fig. 5, the estuaries released waters with very imbalanced Redfield ratios (DIN:PO4 and Si(OH)4:DIN). The disturbance is clearer for the Seybouse estuary, where DIN:PO₄ reached an average of 92-135 and Si(OH)₄:DIN did not pass 0.5 (Fig. 5). Not only did nitrogen inputs dominate in the mouth of Sevbouse. but there was also a large decrease of Si(OH)₄ in the upper catchment, which was likely responsible for the sharp decrease in the Si(OH)₄:DIN ratio or the increase of DIN:PO₄. Despite the relative high DIN:PO₄ ratio (20.8) in the Mafragh estuary, the Si(OH)₄:DIN appears to be more balanced, its average varying between 2 and 13 (Fig. 5). For both estuaries, all of these ratios were more disturbed in the dry season, when Si(OH)₄ levels decreased as NID and PO₄ increased.

Nutrient fluxes from the estuaries were highly variable between years, depending principally on river flow (Table 1). The Seybouse estuary introduced large amounts of all nutrients compared to the Mafragh estuary; it carried twice the oxidized nitrogen and Si-Si(OH)₄ and more than 20 times the N-NH₄. However, the two estuaries input comparable masses of P-PO₄. Only the Si-Si(OH)₄ fluxes were higher in the Mafragh estuary compared to the Seybouse, and only for the dry year of 2008. The Seybouse estuary delivered considerable fluxes of DIN in the heavy rainfall year of 2009, of which 84% were in the form of N-NH₄. In contrast, the Mafragh estuary delivered less DIN, with a high fraction of oxidized forms as seen in Table 1.

In addition, large amounts of Si-Si(OH)₄ were loaded from the estuaries in 2009 in their respective high flows. The maximum specific loading of DIN was on the order of 700 kg N km⁻² yr⁻¹ in the Sevbouse outlet and only approximately 150 kg N km⁻² vr⁻¹ in the Mafragh. However, Si–Si(OH)₄ loading of the two watersheds was remarkably comparable in wet years (approximately $750 \text{ kg N km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) and within several tens kg N km $^{-2} \text{ yr}^{-1}$ in dry years (Table 1). The P-PO₄ specific loadings were found important, ranging from 1 to $15 \text{ kg N km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ according to the year. Most of these loadings occurred in winter coinciding with agricultural soil amendment. Because they were almost closed, the outlets delivered fewer nutrients in the rest of the year. In addition to the high masses introduced to the bay via Seybouse, the loading ratios

Sevbouse estuary

DIN:PO₄ and Si(OH)₄:DIN, were also unbalanced. The DIN:PO₄ ratio was above 30 and the $Si(OH)_4$:DIN was below 1.

3.2. Hydrology and nutrient variability in the bay

The temperature ranged between 12 °C and 28 °C, with a minimum in February, a maximum in August and an average value of 19-21 °C, depending on the station. Through the seasons and years, the surface salinity fluctuated between 23 and 37.9 pss (Fig. 6). The lowest salinity values were recorded at the inner station B1, located at the Seybouse plume, and their averages varied in the range of 32-36.4 pss. The other inner station, B2 of the Mafragh plume, showed comparable but elevated surface values ranging from 34 to 36.8 pss (Fig. 6). Surface salinity values increased to 36.5-37 pss in the outer coastal waters (station B3) but remain stable throughout the seasons. Here, freshwater influences were so limited that the salinity deviation did not exceed 0.5 pss (Fig. 6), a value that reflects the major hydrological features of the Modified Atlantic Water (MAW) that prevails the Bay of Annaba. The estuarine influence on coastal waters was also expressed by the stratification in the shallower waters of station B1 and to a lesser extent in station B2. These influences did not reach the outer waters of station B3 because of thorough mixing and a constant salinity through the entire water layer (Fig. 6). Instead, this area is under the influence of external waters via the residual current of MAW penetrating the Bay.

Station B1 directly reflected to the Seybouse inputs and showed the highest levels in all nutrients, as shown in Fig. 6. Through the years the DIN surface levels remain almost unchanged, fluctuating around 10 μM in the Seybouse plume, and NH₄ is the main fraction of DIN. Only the rainy year of 2009 showed significantly elevated values (Fig. 6). Station B2 corresponds to the Mafragh plume, and the DIN levels were half those of station B1, with the NH₄ proportion still forming the essential part of DIN. Station B3 had the least DIN, which reflects the characteristics of external waters. The NH₄ fraction was the dominant form within DIN of surface waters (Fig. 6). Large amounts in DIN appeared in winter after the continental inputs (Fig. 6). At times the DIN levels were lower, especially in the surface waters at station B3, but in no season were they depleted. Even if NO₃ ions are known to originate from river discharges, their levels in the Bay throughout the year are only in the order of 1 µM in station B2 and B3 and 3 µM in the Seybouse plume (B1). Dilution effects undoubtedly lowered the levels of this nutrient because its level in the Seybouse inputs was about 30 μ M. Because of the high hydrodynamic forcing that induces thorough mixing in winter and spring, the water column in the shallower waters of station B1 showed the same DIN levels. The other deeper

Fig. 5. Variations in DIN:PO₄ and Si(OH)₄:DIN ratios in the Seybouse and Mafragh estuaries during the period January 2007–Décember 2009.

2	10	•
2	4ι	,

Table 1 Nutrient fluxes delivered from the Seybouse and Mafragh estuaries into the Bay of Annaba during the period January 2007 to December 2009.^a

	Seybouse			Mafragh				
	2007	2008	2009	2007	2008	2009		
Precipitation (mm)	650	418	936	730	528	820		
Flow $(m^3 s^{-1})$		6	37	42	10	35		
NH_4 (t yr ⁻¹)		371 (57)	3,510 (543)	235 (73)	25 (8)	160 (50)		
$NO_2 (t yr^{-1})$		26 (4)	117 (18)	31(10)	13 (4)	94 (29)		
$NO_3 (t yr^{-1})$		102 (16)	512 (79)	228 (71)	70 (22)	207 (65)		
DIN $(t yr^{-1})$		500 (77)	4,139 (640)	494 (154)	108 (34)	462 (144)		
PO_4 (t yr ⁻¹)		15 (2)	100 (15)	42 (13)	8 (3)	91 (28)		
$Si(OH)_4$ (t yr ⁻¹)		353 (55)	4,865 (752)	2,442 (763)	511 (160)	2,259 (706)		
DIN:PO ₄		55	61	25	31	8		
Si(OH) ₄ :DIN		0.63	1.03	17.24	4.14	3.50		

^a Specific fluxes (t km⁻² yr⁻¹) are given between parentheses. Redfield ratios, annual yield precipitation and average annual flow are also given.

Fig. 6. Seasonal variations in temperature, salinity (pss) and nutrient levels (µM) in the coastal stations (B1; B2; B3) of the Bay of Annaba, March 2007–December 2009. □ Surface; ■ bottom; ↓: not sampled.

stations showed relatively high values at the bottom compared to the surface (Fig. 6).

The average surface levels of PO_4 for the whole area varied from 1 to 1.7 μ M, and Seybouse plume station always had the highest value (Fig. 6). The maximum levels rose in the wet period because

of continental discharge, and reached 4 μ M and 2 μ M in the Seybouse and Mafragh plume, respectively. Station B3 which is weakly influenced by continental discharges, had the lowest average values (Fig. 6) throughout the year (0.7–1.2 μ M), but high levels could be recorded in winter when river discharge can reach further into the Bay (Fig. 6). As for DIN, the levels of PO_4 at the bottom were comparable to surface values because of winter hydrodynamic mixing. There were however, some perceptible differences between the Mafragh plume and the outer station (Fig. 6).

Similar to the DIN levels, Si(OH)₄ at the surface followed a clear spatial distribution with large differences between the station plumes and the outer station (Fig. 6). In the plumes of the estuaries, average surface levels were on the order of 6 μ M for the Seybouse and 4 μ M for the Mafragh. On the surface of the outer waters at station B3, Si(OH)₄ increased to 2 μ M but fluctuated greatly throughout the years, between 1 and 9 μ M (Fig. 6). The bottom levels were always comparable in the plume stations, but were significantly different from the deeper station in the outer waters.

The Redfield ratios were generally disturbed in all stations in both the surface and bottom waters (Fig. 7). Depending on the station and the year, the DIN:PO₄ ratios were below 10 in 50–70% of samples and the Si(OH)₄:DIN ratios were below 1 in 50–70% of samples (Fig. 7). In all stations, the DIN:PO₄ average ratios varied between 2.3 and 11.6, except at the station B1 in 2007 which recorded a ratio of 30. Even though the average values of the Si(OH)₄:DIN ratios fluctuated around 1 (0.86–1.6) in all of the stations, they were also imbalanced and below 1 for 50–70% of samples (Fig. 7).

4. Discussion

The objective of this work was to estimate the inorganic nutrient (N, P and Si) fluxes from Seybouse and Mafragh estuaries and to evaluate how much the transfer influenced the distribution of nutrient levels in the Bay of Annaba. Very little is known about the hydrology and chemistry of the Algerian estuaries and their adjacent coasts. Though there is some information about the seasonal nutrient (DIN and PO₄) inputs from the Mafragh estuary (Khélifi-Touhami et al., 2006) and the works of Ounissi and Frehi (1999) and Frehi et al. (2007) describe the DIN and PO₄ observed in the inner part of the Bay of Annaba, information on the Bay hydrology is still lacking.

4.1. The estuaries

The two estuaries introduced large amounts of inorganic nutrients into the Annaba Bay: DIN: 2675; $P-PO_4$ t yr⁻¹: 105 t yr⁻¹ and Si–Si(OH)₄: 4347 t yr⁻¹. The Seybouse alone contributed over 80% in of the DIN. For Si(OH)₄, the two estuaries supplied comparable fluxes, which originated from land weathering. According to this study, the Seybouse appears to be the major anthropogenic source influencing the chemistry of the Bay of Annaba. In the plume of Seybouse, Frehi et al. (2007) and Ounissi and Frehi (1999) reported very high values in NH₄ (24–40 μ M) and PO₄ (2–17 μ M). The Seybouse waters were heavily charged with NH₄ throughout the year, with an average as high as $200 \,\mu$ M. The Seybouse waters were strongly dominated by the NH₄ form of reduced nitrogen (80%), which is unusual, compared to the major Mediterranean Rivers where NO₃ dominates. For Mediterranean Rivers, the EEA (2007) reports elevated values of NO3 ranging from 20 to 376 µM, and in the Ebro River, NH4 did not exceed 7% of the DIN forms (155 µM) according to Ibáñez et al. (2008). These contrasts may be related to the untreated household wastewaters that are released into the Seybouse river-estuary. Additionally, the high PO₄ levels $(4 \mu M)$ characterizing the river suggest a strong influence of domestic wastewater. The implementation of European water quality legislation has had a direct impact on the Mediterranean coastal areas. PO₄ levels decreased 6-fold between the late 1980s and 2002 (Torrecilla et al., 2005) for the Ebro River. In addition, the Po River (Cozzi and Giani, 2011), the Rhone River (Diaz et al., 2008), the Tèt River (Garcia-Esteves et al., 2007), the Gediz River (Suzal et al., 2008) and several Greek Rivers such as the Pinios (Bellos et al., 2004) and Axios River (Nikolaidis et al., 2009) all saw significant reductions in nutrient loads.

By contrast to the Seybouse estuary, the Mafragh estuary had low levels of all nutrients, and within the nitrogen pool, the NH_4 fraction represented only 30%. However both estuaries seem to be impoverished in $Si(OH)_4$ owing to the estuarine buffering (Canton et al., 2012; Hallas and Huettel, 2013) and to the reservoirs retention (Avilés and Niell, 2007; Humborg et al., 2006; Meybeck and Vörösmarty, 2005) in the upper catchments. Before reaching the coast, riverine nutrients passes through estuaries which act as filters for material derived from land (Canton et al., 2012; Hallas and Huettel, 2013). The disturbance in the quality of water entering the Bay was also expressed in unbalanced Redfield molar ratios. The Si(OH)₄:DIN molar ratio for Seybouse waters was low in all seasons, and fluctuated depending on the year from 0.25 to 0.5. In contrast, the Mafragh waters had elevated Si(OH)₄:DIN ratios, ranging on average from 2.2 to 13.4. The lesser amount of $Si(OH)_4$ in the Seybouse discharge (73 μM in average) along with the high DIN levels led to the low Si(OH)₄:DIN ratio. Even though SiO₄ was also low in the Mafragh estuary, the Si(OH)₄:DIN ratio was unbalanced because the anthropogenic inputs was also low. In this case, the Mafragh estuary may be a good example of Si(OH)₄:DIN molar ratio trends being controlled by human nitrogen inputs rather than retention in estuaries or reservoirs. Controlling the nitrogen inputs in the catchments therefore seems to be a higher priority than trying to increase Si by lessening dam

Fig. 7. Variation in DIN:PO₄ and Si(OH)₄:DIN ratios in the coastal stations (B1; B2; B3) of the Bay of Annaba during the period March 2007–December 2009. Surface; bottom; ψ : not sampled.

construction, in particular for Mediterranean sub-arid regions. As opposed to DIN and PO₄ levels, Si(OH)₄ decreases significantly in most Mediterranean (Billen and Garnier, 2007; Ludwig et al., 2009; Ounissi and Bouchareb, 2013) and European Rivers (Conley, 2002; Humborg et al., 2000) owing to the reduction of river discharge and to the retention of dissolved and biogenic silica retention by dams (Conley et al., 2000). Additionally, the Si(OH)₄:DIN was always below the phytoplankton requirements in Seybouse waters and about 30% of samples from the Mafragh outlet. Not only did the Si(OH)₄ decrease, but the levels of DIN increased under large anthropogenic inputs from the lower Seybouse catchment. The high and balanced Si(OH)₄:DIN values in the Mafragh may be related to its large marshland water supply, despite some human population and activity over the catchment. In addition, the NID:PO₄ molar ratio was also unbalanced in all of the Seybouse samples, with average values varying in the range of 90-135 according to the year. The excess of DIN compared to PO₄ seems to indicate an influence of agricultural waste rather than domestic point source inputs. On the other hand, the much higher level of NH₄ compared to NO₃ rather suggests that domestic wastes do impact this estuarine environment. In the Mafragh outlet, the DIN:PO₄ molar ratios were below the phytoplankton needs about half the time, and the annual average values ranged from 24 to 50. Because of the dominance of NO₃ jointly and low levels of PO₄, the Mafragh waters are most likely influenced most by agricultural fertilizers.

The DIN specific loadings from the Seybouse outlet were high, ranging from 77 to $640 \text{ kg N km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ depending on the year. These amounts may be considered among the highest in Mediterranean Rivers (EEA, 2007; Ludwig et al., 2009; Ounissi and Bouchareb, 2013). In contrast to Mafragh outlet where DIN specific loadings were rather low (34-154 kg N km⁻² yr⁻¹ in average), P- PO_4 specific loadings were elevated (3–28 kg P km⁻² yr⁻¹ in average). These masses may also be considered elevated compared to Mediterranean Rivers (e.g., EEA, 1999; Ludwig et al., 2009). Even though levels of PO₄ were important in Seybouse outlet waters, the specific loadings in the catchment were paradoxically low $(2-15 \text{ kg P km}^{-2} \text{ yr}^{-1})$. The low loadings in DIN of Mafragh estuary compared to Seybouse one, is not only because of the smaller human population in the watershed, but may also be linked to the buffering effect of the Mafragh marshland, which provides nutrient sinks. The loadings of Si-Si(OH)₄ were remarkably comparable between the two estuaries in both wet and dry years. In addition to the heavy nutrient loads introduced into the Bay, especially via Seybouse, the loading ratios of DIN:PO₄ (>30) and Si(OH)₄:DIN (<1), were also unbalanced, suggesting that P and Si may be the limiting factors for coastal phytoplankton growth.

4.2. The bay

The disturbed estuarine inputs have strong effects on impact the adjacent coastal water. The estuary plumes of Seybouse and Mafragh always show high levels compared to the outer waters, where nutrient levels declined 3-fold for DIN and Si(OH)₄ and by 2-fold for PO₄. The Seybouse plume was highly enriched by NH₄ (2.8–7 μ M) and by PO₄ (1–2.2 μ M) throughout the seasons, depending on estuarine inputs. These spatial distributions have also been reported by Frehi et al. (2007) and Ounissi and Frehi (1999).

Compared to the Bay of Annaba, the Bay of Algiers (e.g., Samson-Kechacha, 1981; Bachari Houma, 2009) is less enriched with all nutrients, where NO₃, Si(OH)₄ and PO₄ varied respectively in the range of $0.1-5 \mu$ M, $0.1-5 \mu$ M and $0.05-0.8 \mu$ M. At other similar Mediterranean coastal waters, for example the Bay of Tunis, Tunisia (Daly Yahia-Kafi et al., 2005); the Bay of Izmir, Turkey (Kucuksezgin et al., 2006), the Bay of Strymonikos, Greece (Sylaios

et al., 2006), the Catalan coastal inner waters, Spain (Flo et al., 2011), the Bay of Annaba show comparable spatial and temporal tendencies of nutrient concentrations. The inner bays directly submitted to continental discharge, are always markedly enriched. However, the outer waters showed different enrichment according to local hydrological conditions. Besides river and domestic wastes input, the Bay of Annaba receives direct industrial wastes (from a great fertilizer factory) highly loaded with NH₄ (200 μ M, 1.8 tons day⁻¹) and PO₄ (30 μ M, 0.9 ton day⁻¹), which affect the water quality of the receiving coastal water (Ounissi et al., 2008) in particular the N:P ratio. These loadings may represent about 300,000–400,000 inhabitant-equivalent.

These observations confirmed the findings of the correspondence analysis (CA). The factorial plan $F1 \times F2$ of the CA provides 90.2% of the total inertia, where the first factor (F1) contributes 66.2% and the second factor (F2) 24% (Fig. 8). The first factor is mainly explained by the variables NH₄, PO₄ and Si(OH)₄:DIN, which are associated with Seybouse and Mafragh estuary observation. The Seybouse discharge was characterized by high level of NH₄ and DIN, as opposed to the Mafragh waters that were richer in Si(OH)₄ and NO₃, and with high Si(OH)₄:DIN ratios. These two continental nutrient sources also stand in contrast to the DIN:PO4 ratio, which was lower in Mafragh estuarine inputs. The second factor is explained mainly by the levels of Si(OH)₄ and the Si(OH)₄: DIN ratio as distributed in the Mafragh estuary and in the Bay. The of Mafragh estuary contributes to explain the F2 because of its high Si(OH)₄ levels and Si(OH)₄:DIN ratio. These features are opposed to the coastal waters, that are richer in DIN than PO₄ and their DIN:PO₄ ratio is more under the influence of the Seybouse estuary, which is strongly enriched by DIN and NH_4 (Fig. 8). Overall, the first factor may represent the anthropogenic effects from Seybouse estuary with its heavy load of DIN and PO₄ and low Si(OH)₄ due to damming, as has been reported in contiguous catchments (Ounissi and Bouchareb, 2013). The second factor may represent the effect of the Mafragh estuary, which seems to play a positive role by

Fig. 8. Factorial plan projection F1 × F2 of the correspondence analysis showing the three segregated areas: F1, the Seybouse estuary with levels of high DIN forms level in contrast to the Mafragh estuary characterized by high levels in SiO₄, NO₃ and elevated SiO₄:DIN ratio; F2, the bay stations both have distinct chemical characters. The variables are NH₄; NO₂; NO₃: DIN; PO₄; Si(OH)₄; Si(OH)₄; DIN; DIN:PO₄. The objects or sites surveyed in the years 2007; 2008 and 2009 are designated as follow: S-7; S-8; and S-9 for the Seybouse estuary outlet for the years 2007; 2008 and 2009; M-7; M-8; and M-9 for the Mafragh estuary outlet for the years 2007; 2008 and 2009; SI-7; B1-8; B1-9; B2-7; B2-8; B2-9; B3-8; and B3-9 for the stations of the Bay. B1, B2 and B3 were surveyed in the years 2007, 2008 and 2009.

enriching the adjacent coastal waters. However, the Seybouse estuary clearly affected the quality of the major contiguous marine waters because of the eastward current (Fig. 1) that brings the water mass to the eastern part of the Bay (Ounissi and Frehi, 1999).

In addition, there was obvious inter-annual variability in nutrient levels as well as seasonal cycles at all spatial scales. These variations in coastal nutrient followed the hydrological cycle of estuarine nutrient and water discharge. The wet years of 2007 and 2009 had more elevated nutrient values and in water discharge while the salinity values decreased significantly according to the freshwater inputs. In the wet years, the Redfield ratios were also more balanced especially for DIN:PO₄ which decreased to 16 and 20 within the estuarine plumes of Seybouse and Mafragh, respectively. These hydrological conditions did not clearly affect the Si(OH)₄:DIN ratio, which remained near the standard Redfield ratio value (1:1). This suggests that the continental inputs in the wet periods were more enriched in DIN over Si(OH)₄ and that Si(OH)₄:DIN increased in the dry years. In the inner Bay, Frehi et al. (2007) and Ounissi and Frehi (1999) reported that the estuarine discharge delivered more DIN than Si(OH)₄, which lead to the appearance of harmful species such as Dinophysis spp. and Alexandrium spp., despite the spring bloom of Noctiluca miliaris and other protists such as the Tintinnids Favella spp.

Despite the direct anthropogenic influence on river flow, largescale processes (meteorological pattern, weather patterns, large scale indices) impact the variability of the riverine nutrient discharges and that of the nutrients in the bay. The north Atlantic oscillation (NAO), with centers of action near Iceland and the Azores, has long been identified as an influencing factor on Mediterranean climate variability, especially during winter (Ulbricha et al., 2012). The positive winter NAO is related to below-average precipitation rates over large parts of the western and northern Mediterranean region, with opposite deviations for the negative winter NAO (Trigo et al., 2004, 2006). The Mediterranean atmospheric winter water deficit is positively correlated with the NAO and has been increasing due to the long-term positive anomalies of the NAO since the early 1970s (Mariotti et al., 2002). Links of Mediterranean climate variability to tropical circulation anomalies have been identified. The most important one is the relation to the El Niño Southern Oscillation (ENSO), whose signals from the tropical Pacific area can be propagated downstream as a Rossby-wave train (Alpert et al., 2006), thus affecting regions like the Mediterranean region, far away from the Pacific origin of the dynamical signal. Correlations between ENSO and western Mediterranean rainfall have been found for spring and autumn, but with opposite signs: spring rainfall following ENSO warm events is decreased (Mariotti et al., 2002), whereas autumn rainfall preceding the mature warm phase of ENSO is increased (Mariotti et al., 2005). Over the 50-years period the Mediterranean atmospheric water deficit increased by about 24% in the winter season, and by 9% annually (Mariotti et al., 2002). In contiguous Algerian catchments (Northeastern Algeria), Meddi et al. (2010) reported a decrease of at least 20% of total annual rainfall from the mid-1970s. River discharges with their loads of nutrients into Mediterranean Sea are then doubly affected by the climatic variability and by dams retention. These factors can modulate the eutrophication impact upon these sensitive coastal systems.

5. Conclusions

This work may improve our picture of nutrient inputs into the Mediterranean Sea, because it provides the distribution and nutrient loads of two important Algerian estuaries and their impact on the receiving coastal water quality for the first time. The Seybouse estuary inputs were rich in PO_4 and NH_4 compared to other

Mediterranean Rivers, where NO3 generally dominates. The DINspecific loadings from the Seybouse outlet may be considered among the highest of Mediterranean Rivers. Both estuaries' outlets were impoverished in Si(OH)₄ because of the estuarine buffering and retention by reservoirs. The quality of the water that was introduced into the Bay of Annaba was also reflected in the unbalanced Redfield molar ratios. The Si(OH)4:DIN ratio for Seybouse waters was low in all seasons, rarely exceeding 0.5, in contrast to the Mafragh waters which had consistently balanced Si(OH)₄:DIN. The lowering of Si(OH)₄ levels in the Mafragh estuary did not affect the Si(OH)₄:DIN ratio, which remained almost balanced because DIN inputs were limited in this more pristine watershed. The Mafragh estuary may be a good example of Si(OH)₄:DIN molar ratio that is mainly controlled by human nitrogen inputs rather than retention in estuaries or reservoirs. Therefore, controlling nitrogen inputs in catchments seems to be of primary importance compared to lowering by dam construction to allow more Si passage, in particular for Mediterranean sub-arid regions. The Mafragh estuary appears to be less impacted in terms of NH₄ and PO₄; it can play a positive role by introducing clean waters that may mitigate the highly polluted Seybouse inputs. In wet years, the Redfield ratios were more balanced in the inner Bay stations. At the marine stations, because of estuarine inputs, the DIN:PO4 and Si(OH)4:DIN ratios were below the Redfield standard values in 60% of samples.

Acknowledgments

This study was supported by the National Observatory of the Environment and Sustainability Development (ONEDD/44/2011) under the climate change program and the National Research Program (4/U23/523). The authors thank the anonymous reviewers for their comments and constructive review of this manuscript. We thank Drs C. Abdenour and M. Khélifi-Touami (Badji Mokhtar Annaba University) for improving the English writing of earlier version of this manuscript.

References

- Alpert, P., Baldi, M., Ilani, R., Krichak, S., Price, C., Rodó, X., et al., 2006. Relations between climate variability in the Mediterranean region and the tropics: ENSO, South Asian and African monsoons, Hurricanes and Saharan Dust. In: Lionello, P., Malanotte-Rizzoli, P., Boscolo, R. (Eds.), The Mediterranean Climate: An Overview of the Main Characteristics and Issues. Elsevier, Amsterdam, pp. 149– 177.
- Avilés, A., Niell, F.X., 2007. The control of a small dam in nutrient inputs to a hypertrophic estuary in a Mediterranean climate. Water Air Soil Pollut. 180 (1– 4), 97–108.
- Bachari Houma, F., 2009. Modélisation et cartographie de la pollution marine et de la bathymétrie (côtes d'Alger) à partir de l'imagerie satellitaire. Thèse de doctorat, Université du Val de Marne Paris XII, Paris, p. 257.
- Bellos, D., Sawidis, T., Tsekos, I., 2004. Nutrient chemistry of River Pinios (Thessalia, Greece). Environ. Int. 30, 105–115.
- Béthoux, J.P., Morin, P., Ruiz-Pino, D.P., 2002. Temporal trends in nutrient ratios: chemical evidence of Mediterranean ecosystem changes driven by human activity. Deep Sea Res. Part II 49 (11), 2007–2016.
- Billen, G., Garnier, J., 2007. River basin nutrient delivery to the coastal sea: assessing its potential to sustain new production of nonsiliceous algae. Mar. Chem. 106, 148–160.
- Bosc, E., Bricaud, A., Antoine, D., 2004. Seasonal and inter-annual variability in algal biomass and primary production in the Mediterranean Sea, as derived from 4 years of Sea WiFS observations. Glob. Biogeochem. Cy. 18 (1), https://dx.doi.org/10.1029/2003GB002034>.
- Canton, M., Anschutz, P., Poirier, D., Chassagne, R., Deborde, J., Savoye, N., 2012. The buffering capacity of a small estuary on nutrient fluxes originating from its catchment (Leyre estuary, SW France). Estuar. Coast. Shelf Sci. 99, 171–181.
- Cloern, J., 2001. Our evolving conceptual model of the coastal eutrophication problem. Mar. Ecol. Progr. Ser. 210, 223–253.
- Conley, D.J., 2002. Terrestrial ecosystems and the global biogeochemical silica cycle. Glob. Biogeochem. Cy. 16 (4), 8, http://dx.doi.org/10.1029/2002gb001894>. Conley, D.J., Stalnacke, P., Pitkanen, H., Wilander, A., 2000. The transport and
- retention of dissolved silicate by rivers in Sweden and Finland. Limnol. Oceanogr. 45 (8), 850–853.

M. Ounissi et al./Marine Pollution Bulletin 80 (2014) 234-244

- Cozzi, S., Giani, M., 2011. River water and nutrient discharges in the Northern Adriatic Sea: current importance and long term changes. Cont. Shelf Res. 31, 1881-1893.
- Daly Yahia-Kafi, O., Souissi, S., Gomez, F., Daly Yahia, M.N., 2005. Spatio-temporal distribution of the dominant Diatom and Dinoflagellate species in the Bay of Tunis (S.W. Mediterranean Sea). Medit. Mar. Sci. 6 (1), 17–34. Dervin, C., 1988. Comment interpréter les résultats d'une analyse factorielle des

correspondances? ITCF-INAPG, Paris.

- Diaz, F., Naudin, J.-J., Courties, C., Rimmelin, P., Oriol, L., 2008. Biogeochemical and ecological functioning of the low-salinity water lenses in the region of the Rhone River freshwater influence, NW Mediterranean Sea. Cont. Shelf Res. 28, 1511-1526.
- European Environment Agency (EEA), 1999. State and Pressures of the Marine and Coastal Mediterranean Environment. Environmental Assessment Series, vol. 5, Office for Official Publications/EE, L-2985 Luxembourg, p. 137.
- European Environment Agency (EEA), 2007. Waterbase, v7. Available from: http://
- Bendoran Elwinninent Agency (EEA), 2007. Water Dase, V. Avanable mont. http://www.dataservice/metadetails.asp?id=984.
 Flo, E., Garcés, E., Manzanera, M., Camp, J., 2011. Coastal inshore waters in the NW Mediterranean: physicochemical and biological characterization and management implications. Estuar. Coast. Shelf Sci. 93, 279–289.
- 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). C. R. Biologie 330, 615–628.
- Garcia-Esteves, J., Ludwig, W., Kerherve, P., Probst, J.-L., Lespinas, F., 2007. Predicting the impact of land use on the major element and nutrient fluxes in coastal Mediterranean Rivers: the case of the Tet River (Southern France), Appl. Geochem. 22, 230-248.
- Hallas, M.K., Huettel, M., 2013. Bar-built estuary as a buffer for riverine silicate
- discharge to the coastal ocean. Cont. Shelf Res. 55, 76–85. Howarth, R.W., Marino, R., 2006. Nitrogen as the limiting nutrient for eutrophication in coastal marine ecosystems: evolving views over three decades. Limnol. Oceanogr. 51, 364-376.
- Humborg, C., Conley, D.J., Rahm, L., Wulff, F., Cociasu, A., Ittekot, V., 2000. Silicon retention in river basins: far-reaching effects on biogeochemistry and aquatic food webs in coastal marine environments. Ambio 29, 45-51.
- Humborg, C., Pastuszak, M., Aigars, J., Siegmund, H., Morth, C.M., Ittekot, V., 2006. Decreased silica land-sea fluxes through damming in the Baltic Sea catchment. Significance of particle trapping and hydrological alterations. Biogeochemistry 77, 265-281.
- Ibáñez, C., Prat, N., Duran, C., Pardos, M., Munne, A., Andreu, R., Caiola, N., Cid, N. Hampel, H., Sanchez, R., Trobajo, R., 2008. Changes in dissolved nutrients in the lower Ebro River: causes and consequences. Limnetica 27 (1), 131-142.
- Justic, D., Rabalais, N.N., Turner, R.E., 1995. Stoichiometric nutrient balance and origin of coastal eutrophication. Mar. Pollut. Bull. 30, 41–46. Khélifi-Touhami, M., Ounissi, M., Saker, I., Haridi, A., Djorfi, S., Abdenour, C., 2006.
- The hydrology of Mafragh estuary (Algeria): transport of inorganic nitrogen and phosphorus to the adjacent coast. J. Food Agric. Environ. 4 (2), 340–346. 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. Environ. Int. 32, 41-51.
- Ludwig, W., Dumont, E., Meybeck, M., Heussner, S., 2009. River discharges of water and nutrients to the Mediterranean and Black Sea: major drivers for ecosystem changes during past and future decades. Prog. Oceanogr. 80, 199-217, http:// vww.dx.doi.org/10.1016/j.pocean.2009.02.001>
- Mariotti, A., Struglia, M.V., Zeng, N., Lau, K.M., 2002. The hydrological cycle in the Mediterranean region and implications for the water budget of the Mediterranean Sea. J. Climate 15, 1674–1690.
- Mariotti, A., Ballabrera-Poy, J., Zeng, N., 2005. Tropical influence on Euro-Asian autumn rainfall variability. Clim. Dyn. 24, 511–521.
 Meddi, M.M., Assani, A.A., Meddi, H., 2010. The temporal variability of annual
- rainfall in the Macta and Tafna catchments, Northwestern Algeria. Water Resour. Manage. 24, 3817–3833, <http://www.dx.doi.org/10.1007/s11269-010-9635-7>.

- Meybeck, M., 2003. Global analysis of river systems: from Earth system controls to Anthropocene syndromes. Philos. Trans. Roy. Soc. Lond. B 358, 1935–1955.
- Meybeck, M., Vörösmarty, C., 2005. Fluvial filtering of land-to-ocean fluxes: from natural Holocene variations to Anthropocene. C. R. Geoscience 337, 107–123. Milliman, J.D., 2007. Impact of Human Activities on Present-Day Mediterranean
- Rivers. Rapp. CIESM, p. 38. Millot, C., Taupier-Letage, L. 2005, Circulation in the Mediterranean Sea, In: Saliot, (Ed.), The Handbook of Environmental Chemistry 5(K). Springer-Verlag,
- Heidelberg, pp. 29-66. Nikolaidis, N.P., Karageorgis, A.P., Kapsimalis, V., Drakopoulou, P., Skoulikidis, N., Behrendt, H., Levkov, Z., 2009. Management of nutrient emissions of Axios River catchment: their effect in the coastal zone of Thermaikos Gulf, Greece. Ecol. Model. 220 (3), 383-396.
- Midden 220 (5) 605 (5) 605 (7) 700 Geoscience 345, 81–92, <http://www.dx.doi.org/10.1016/j.crte.2013.02.002>.
- Ounissi, M., Frehi, H., 1999. Variability of microphytoplankton and Tintinnida (ciliated protozoa) in an eutrophic sector of the Annaba Gulf (S.W. Mediterranean), Cah, Biol, Mar. 40 (2), 141–153.
- Ounissi, M., Khammar, H., Ziouch, O., Saker, I., Haridi, A., Khelifi-Touhami, M., Abdenour, C., 2008. Apports d'azote et de phosphate au littoral d'Annaba par les effluents urbains, industriels et par la rivière Seybouse (Algérie). In: Chouikhi, A., Zibdah, A., Khalaf, A. (Eds.), International Conference on Rapid Urbanisation and Land Use Conflicts in Coastal Cities, vol. 13. INOC, Izmir, Turkey, pp. 181-186.
- Parsons, T.R., Maita, Y., Lalli, C.M., 1989. A Manual of Chemical and Biological Methods for Sea Water Analysis. Pergamon Press, Oxford.
- Preston, S.D., Bierman, J.R.V.J., Silliman, S.E., 1989. An evaluation of methods for the estimation of tributary mass loads. Water Resour. Res. 25 (6), 1379-1389.
- Samson-Kechacha, F.L., 1981. Variations saisonnières des matières nutritives de la Baie d'Alger: Recherche des Facteurs contrôlant le développement du phytoplancton. Thèse de Doctorat 3e cycle, Université STHB, Alger, p. 98.
- Scherrer, B., 1984. Biostatistique. Ed. Boucherville, Gaëtan Morin. Suzal, A., Bizsel, N., Bizsel, K.C., Husrevoglu, Y.S., 2008. Dissolved nutrient behaviour along the estuarine salinity gradient at the Gediz River Mouth (Aegean Sea, Turkey), Turk, J. Eng. Environ. Sci. 32, 67–84. Sylaios, G., Koutrakis, E., Kallianiotis, A., 2006. Hydrographic variability, nutrient
- distribution and water mass dynamics in Strymonikos Gulf (Northern Greece). Cont. Shelf Res. 26, 217-235.
- Torrecilla, N.J., Galve, J.P., Zaera, L.G., Retamar, J.F., Alvarez, A.N.A., 2005. Nutrient sources and dynamics in a Mediterranean fluvial regime (Ebro river, NE Spain) and their implications for water management. J. Hydrol. 304, 166–182.
- Trigo, R.M., Pozo-Vásquez, D., Osborn, T.J., Castro-Díez, Y., Gámiz-Fortis, S., Esteban-Parra, M.J., 2004. North Atlantic oscillation influence on precipitation, river flow and water resources in the Iberian Peninsula. Int. J. Climatol. 24, 925–944.
- Trigo, R.M., Xoplaki, E., Zorita, E., Luterbacher, J., Krichak, S.O., Alpert, P., et al., 2006. Relations between variability in the Mediterranean region and mid-latitude variability. In: Lionello, P., Malanotte-Rizzoli, P., Boscolo, R. (Eds.), The Mediterranean Climate: An overview of the Main Characteristics and Issues. Elsevier, Amsterdam, pp. 179–226.
- Turley, C.M., 1999. The changing Mediterranean Sea a sensitive ecosystem? Progr. Oceanogr. 44, 387-400.
- Turner, R.E., Qureshi, N.A., Rabalais, N.N., Dortch, Q., Justic, D., Shaw, R., Cope, J., 1998. Fluctuating silicate:nitrate ratios and coastal plankton food webs. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 95, 13048-13051.
- Ulbricha, U., Lionello, P., Belušic, D., Jacobeitd, J., Knippertze, P., Kuglitschf, F.G., Leckebuschg, G.C., Luterbacherh, J., Maugerii, M., Maherasj, P., Nissena, K.M., Pavank, V., Pintol, J.G., Saaronim, H., Seubertd, S., Toretih, A., Xoplakif, E., Ziv, B., 2012. 5. Climate of the Mediterranean: synoptic patterns, temperature, precipitation, winds, and their extremes. In: Lionello, P. (Ed.), The Climate of the Mediterranean Region-From the Past to the Future. Elsevier, Oxford, pp. 301-346.

244

Distribution and Fluxes of Biogeochemical Variables in the Seybouse River **Estuary, SW Mediterranean**

Ouafia Aounallah

Department of Marine Science, Faculty of Science, Badji Mokhtar Annaba University, Box 12, Annaba 23000, Algeria

ARTICLE INFO

ABSTRACT

Article history: Received 12 March 2015 Accepted 18 June 2015 Available online 28 June 2015

Keywords:

Nutrient flux, River, Estuary, Seybouse basin, watershed

The Seybouse River is among the largest Algerian coastal rivers, which receives wastewater from several cities and villages and from irrigated agricultural land before reaching the sea. Levels and fluxes of total dissolved nitrogen (TDN), dissolved inorganic nitrogen (DIN), phosphate (PO4), silicates (SiO4) and organic matter (dissolved organic nitrogen: DON; dissolved organic phosphorus: DOP and particulate organic carbon: POC), and suspended particulate matter (SPM), were measured two times a month at three riverine sites and two estuarine sites of the Seybouse River estuary, over 2008-2009. The estuarine part was highly enriched with DIN and PO4, but impoverished in SiO4, when compared to the reverine part values. The estuary delivered large masses of DIN (3 748 t yr-1) and DON (375 t yr-1). However, fluxes of Si-SiO4 were not elevated (4 865 t yr-1). The DOP fluxes form up to third the total dissolved phosphorus (TDP) and P-PO4 fluxes reached up to 74 t yr-1. The Redfield ratios were disturbed in major samples: Si:N was often <1, while N:P was > 30. Loadings of SPM were high (131406 t yr-1), indicating strong weathering on the Seybouse basin, reaching over 20 t km-2 yr-1. The Seybouse estuary part' high productivity is expressed by the amounts of POC loads, which reached 4 021 t yr-1. The Seybouse basin can be considered among the most impacted basin in the Mediterranean, particularly regarding to the large masses of PO4 and NH4 loads and the lowering of SiO4 deliveries, despite the large imbalance of Redfield ratios. All these features will have severe repercussion on the functioning of the adjacent receiving coast.

© 2015 AENSI Publisher All rights reserved.

To Cite This Article: Ouafia Aounallah, Distribution and Fluxes of Biogeochemical Variables in the Seybouse River Estuary, SW Mediterranean. Adv. Environ. Biol., 9(11), 101-108, 2015

INTRODUCTION

Rivers nutrient fluxes to coastal areas have increased dramatically as a consequence of intensified urban development, agriculture, and industrialization. Most damaged zones are at the outlet of watersheds with intensive agriculture [1], high population density and inefficient urban waste water treatment. Rivers do play a particular role in sustaining the marine productivity in the Mediterranean Sea [2], but their damming and water extractions for irrigation and other purposes rapidly increased during the few past decades [3], and profoundly altered the natural functioning of Mediterranean rivers. Numerous recent studies have been postulated that during the last decades, humans increased the global delivery of dissolved inorganic nitrogen (N) and phosphorus (P) to the oceans by a factor three [4]. Fluxes of N and P from Mediterranean rivers were increased by a factor > 5, due to anthropogenic inputs, but it is expected that dissolved silica (Si) decreased [2]. Si Inputs are largely controlled by water discharge and are also reduced by river damming. In the Nile and Danube Rivers, Si levels were reduced to less than half their pre-dam construction values [5]. Lower Si inputs in coastal waters have been shown to have an adverse effect on diatom production and to favor nuisance algae over diatoms [6].

Algerian watersheds are poorly known, and the few published data on nutrient levels and loads are very limited in time and space scales and concerned the distribution of nutrients in four coastal watersheds [7, 8, 9]. Although the economical and ecological importance of the Seybouse River, very few is known about its hydrology and nutrient distribution and delivery. The Seybouse River is considered among the most developed rivers in Algeria [9]. It receives wastewater from several big cities and villages, with over 1.5 million people,

Corresponding Author: Ouafia Aounallah, Department of Marine Science, Faculty of Science, Badji Mokhtar Annaba University, Box 12, Annaba 23000, Algeria. Tel: +213 559 568 321 E-mail: aounallah_w@yahoo.fr
and from large irrigated agricultural land. Land use in the Seybouse watershed has rapidly evolved to intensive agricultural activities, despite some heavy industries which are mainly located in the maritime par. The Seybouse River has a tidal part (estuary), which moves inland several kilometers depending mainly on freshwater discharge [9], as the tidal effects are very limited in the Mediterranean basin. The middle part of the river is particularly developed because of the existence of some hot springs sites, which encourage some touristic activities, and intensive agricultural land spreading. These atypical hydrological characters, in addition to data lacking about the Seybouse basin, incite to better understanding of nutrients delivery to the coastal waters, which is an important issue with implications for environmental management. The objectives of the present work were to determine water quality of the Seybouse basin and to estimate freshwater, nutrients and particulate matter fluxes from the Seybouse estuary.

Sampling sites and analytical methods: Sampling sites:

With a large amount of freshwater discharge (0.3 to 3 billion $m^3 yr^{-1}$), and a catchment of 6500 km² hosting about 1.5 million people, the Seybouse River is among the most largest River in Algeria (Fig. 1). The Seybouse River basin receives wastewater from about 100 industrial factories, several cities, and from irrigated agricultural land before reaching the Bay of Annaba, and after following a distance of 160 km. Land use in the watershed is being mainly occupied by intensive agricultural lands (about 100 thousand ha of irrigated area), and some heavy industries are limited to the lower catchment. During its course it receives a number of tributaries, but only Charef and Bouhamdane are permanent streams (Fig. 1). The estuarine part varies with the importance of freshwater flow, and may extend several km inland [9]. The drainage basin comprises two large dams and several weirs which retain up to 400 million m³. As described by Ounissi et al. [9], the Seybouse River varies greatly according to the precipitation, which fluctuates from 350 to 750 mm yr⁻¹, depending on subbasins. The Seybouse River comprises the riverine part which occupies respectively the upper and the middle watershed, and the estuarine part which include the lower watershed (up to 8 km from the estuary mouth). The stations Bouhamadane (B), Charef (C) and Guelma (G) are located in the riverine part (Fig. 1), and two estuarine stations which are situated in the upper estuary (UE) and at the outlet of the estuary (OE).



Fig. 1: Study area and location of sampling stations of the Seybouse basin. OE: Outlet estuary; UE: Uppper estuary; G: Seybouse at Guelma; B: Bouhamdene tributary; C: Charef tributary.

Analytical methods:

The hydrological and geochemical parameters were measured twice a month from January 2008 to December 2009 in five stations in the Seybouse basin (B, C, G, UE and OE). Flow velocity at the estuarine outlet, in parallel to water sampling, was determined with the current meter CM-2 (Toho Dentan Co., Ltd., Tokyo). Water salinity measurements were taken with a multi-parameter probe, WTW 197i. The freshwater flow (m³ s⁻¹) at OE station was calculated by multiplying the water velocity (m s⁻¹) by the total surface area (m²) of the river wet section. Two liters of water from the middle of the flow were taken for nutrient, POC and SPM determinations. Water samples for nutrient and POC analyses were frozen in polyethylene bottles and processed within few days from collection. In the laboratory, after filtration of the sample through Whatman GF/C glass filter (0.5 μ m porosity), the nutrients DIN; NH₄; nitrate (NO₃); nitrite: (NO₂); DON; PO₄ and SiO₄, were measured following the methods described in [10]. TDP, polyphosphate (P₂O₅), DOP, POC and SPM, were measured following the method of [11]. SPM was measured by filtering a known volume of the sample on a dry and pre-weighed filters Whatman GF/C glass filter (0.5 μ m porosity). Filters were dried at 60°C for 48 hours in desiccators, left to cool then reweighed to calculate the weight of the SPM. The dissolved inorganic phosphorus (DIP) was considered as the sum of (PO₄) and (P₂O₅). The instantaneous and annual fluxes of nutrients, POC and SPM were determined using the method of average instantaneous loads [8, 12].

Results:

3.1. Hydrological and biogeochemical parameters at river part:

Figure 2 represents the seasonal distribution of salinity, SPM and POC values at the river stations, during the study period. The salinity values of the station C, unlike those of stations B and G were slightly lower, particularly in the dry period where the annual average values fluctuated between 0.35-0.49 pss at station G, 0.33-0.54 pss at station B and 0.54-0,88 pss at station C, according to the year. In the Seybouse basin, SPM levels ranged from 4 to 749 mg Γ^1 . The station G was characterized by maximum SPM values in spring 2008 (238 mg Γ^1). As can be seen in the figure 2, an exceptional peak (749 mg Γ^1) was observed in station C during the autumn flood of 2009. Station C showed, the highest average value in 2008, which reached 104 mg Γ^1 (Fig. 2). The Seybouse River also had high levels of POC in summer and autumn, where levels reached respectively a maximum of 12.6-23.8 mg Γ^1 at the station G; 10.7-19.4 mg Γ^1 at station B and 11.4-20.12 mg Γ^1 at station C.



Fig. 2: Seasonal variations in salinity (pss), SPM (mg l⁻¹) and POC (mg l⁻¹) levels at the Seybouse river part (G: Guelma; B: Bouhemdene; C: Charef) for the period January 2008-December 2009.

The Seybouse River part received high levels of total dissolved nitrogen TDN (Fig. 3), mainly composed of DIN (91 %). NH₄ was the dominant form in the river with exceptional high values in the rainy year of 2009, reaching 53-266 μ M. Levels of NO₃ and NO₂ were low compared to the NH₄ values (Fig. 3). DON fraction formed over 20 % of TDN, with an average of 10.2-20 μ M at station G; 9.5-16.8 μ M at station B and 8.7-9.3 μ M at station C.

The Seybouse River part had high levels of PO₄, with an average of 2-2.1 μ M at station G; 1.53-1.84 μ M at station B and 0.68-1.04 μ M at station C, according to the year. The amounts of SiO₄ increased in the wet the period, with an average of 65-88 μ M at station G; 112-121 μ M at station B and 65-101 μ M at station C, according to the year (Fig. 4). The levels of DOP varied around 4 μ M in the Seybouse River part, but high values were reported in summer. The P₂O₅ were abundant along the year with an average not exceeding 2 μ M, but were less abundant at station C (<1 μ M). Annual fluctuations are not clear and do not reflect any seasonal trend. The average levels of TDP ranged from 5.8-8.0 μ M, but maximum levels were recorded in spring, as can be seen in figure 4.



Fig. 3: Seasonal variations in nutrient levels (μM) at the riverine stations (G: Guelma; B: Bouhemdene; C: Charef), January 2008-December 2009.



Fig. 4: Seasonal variations of dissolved phosphorus forms and silicates level (μM) at the Seybouse river stations (G: Guelma; B: Bouhemdene; C: Charef), January 2008-December 2009.

Distribution and fluxes of biogeochemical parameters at the estuarine part:

Water flow at the Seybouse estuary' outlet varied in wide range, with an average flow of 6 m³ s⁻¹ in 2008, which was 6-fold lower than 2009 (Fig. 5). Salinity Stratification was observed at station OE while the difference in salinity values between surface and bottom increased downstream. Surface values reached a maximum of 30 pss in August 2009 at OE and 28 pss at UE (Fig. 5). During the dry period, when the estuary flow was very low, bottom values had higher salinities reaching a maximum 36 pss. In the wet period, continental inputs dominated the entire estuary, where salinity values decreased to 0.5-1 pss. At UE station, bottom values were higher over the year and reached a maximum of 36 in July 2009, which is comparable to that of the adjacent coast.

The estuarine stations had the lowest values in SPM any season, as the estuarine part acts as sink and filter. SPM average levels ranged from reached 53-96 mg Γ^1 , however levels decreased in the estuary outlet, when compared to those of the upper estuary (Fig. 5). SPM levels always increased in the wet season as shown in figure 5. In 2008, SPM amounts ranged from 20 to 126 mg Γ^1 . The Seybouse estuarine system shows large production in POC (6-6.75 mg Γ^1 in average). In summer and autumn POC levels increased to a maximum of 8 in OE station and 8.5 mg Γ^1 in UE station (Fig. 5).



Fig. 5: Seasonal variations in flow (m³ s⁻¹), salinity (pss), SPM (mg l⁻¹) and POC (mg l⁻¹) levels at the Seybouse estuarine stations (OE: outlet estuary; UE: upper estuary), January 2008-December 2009. Vertical arrows ♥ : bottom salinity not sampled.

The estuarine stations showed high levels in all nutrients (Fig. 6), but the OE station was often more rich. NH₄ dominated (> 80 %) the DIN compounds, with average values varying between 149-183 μ M in OE and 87-121 μ M in UE stations. The oxidized form of DIN (NO₃ and NO₂) represents a weak fraction (Fig. 6). As shown in figure 6, the TDN levels increased in autumn and spring in 2008 with an annual average of 190 μ M at the station OE and 129 μ M at the station UE. In winter 2009, TDN values increased remarkably to 258 μ M at OE station and 158 μ M at UE station (Fig. 6). Within the TDN pool, the DON represents about 10 %, and was maximal at OE station, reaching in average 16 μ M in 2008 and 30 μ M in 2009. In UE station, DON amounts had an average of 13 μ M in 2008 and 21 μ M in 2009. The estuarine stations were remarkably rich in PO₄ (Fig. 7), varying in the order of 5 μ M in 2008 and 4 μ M in 2009. At the UE station (Fig. 7), varying in range of 0.5-10 μ M with an average of 5 μ M in 2008 and 3.30 μ M in 2009. As for all nutrients, DOP amounts increased at the estuarine stations with an average of 4 μ M in 2008 and 5,1 μ M in 2009 for UE station, and 3.2 μ M in 2008 and 4 μ M in 2008 and 5,1 μ M in 2009. At the outlet, the Seybouse received supplementary amounts of SiO₄, which increased levels, compared to UE station (Fig. 7).



Fig. 6: Seasonal variations in dissolved nitrogen compound' levels (μM) in the Seybouse estuarine stations (OE: outlet estuary; UE: upper estuary), January 2008-December 2009.

Nutrient and particulate matter transfer into the Annaba bay:

Water, nutrients, POC and SPM fluxes and specific fluxes at the Seybouse estuary' outlet are given in table 1. All the geochemical parameters of the Seybouse estuary varied according to the importance of freshwater discharge. They increased over 3 to 13-fold in 2009 when compared to 2008 values. Large specific loading of TDN was recorded in 2009 (697 kg N Km⁻²yr⁻¹), in which N-NH₄ formed 78 %. Fluxes of DON were low

compared to DIN values (Table 1) and were in the order of 374 t N yr⁻¹. The Seybouse estuary delivered also high amounts of TDP (up to 291 kg P yr⁻¹), in particular the DOP fraction which represented around 40 %. The specific loading of P-PO₄ was important reaching 15 Kg P Km⁻² yr⁻¹ in 2009. Fluxes of Si-SiO₄ were remarkably increased in 2009 (750 kg Si km⁻² y⁻¹), which implies large weathering on the Seybouse basin. In contrast, fluxes of POC did not increase in the same magnitude of the other biogeochemical parameters; they increased 3 times (Table 1), as POC derived mainly from endogenous estuarine production. As shown in table 1, strong SPM fluxes were delivered in 2009 as for Si-SiO₄. Loading of SPM in 2009 reached exceptional high values, which indicates large loss of the watershed sediment and its fertility.



Fig. 7: Seasonal variations in dissolved phosphorus compounds and silicates levels (μM) in the estuarine stations (OE: outlet estuary; UE: upper estuary), January 2008-December 2009.

 Table 1: freshwater, nutrients, POC and SPM fluxes delivered from the Seybouse estuary into the Bay of Annaba during the period January 2008-December 2009. Specific fluxes (kg km⁻² yr⁻¹) are given between parentheses.

	Discharge	NH ₄	NO ₂	NO ₃	DIN	DON	TDN	PO_4	P_2O_5	DIP	DOP	TDP	SiO ₄	POC	SPM
	$10^{6} \text{ m}^{3} \text{ yr}^{-1}$	t yr-1	t yr	t yr	t yr-1	t yr-1	t yr-1	t yr	t yr-1	t yr	t yr-1	t yr-1	t yr-1	t yr-1	t yr-1
2008	189	371	26	102	500	42	542	15	16	31	17	48	353	1283	12148
		(57)	(4)	(16)	(77)	(6)	(75)	(2)	(2)	(4)	(3)	(7)	(55)	(197)	(1869)
2009	1176	3510	117	512	4139	375	4514	100	70	170	121	291	4865	4021	131406
		(543)	(18)	(79)	(639	(58)	(697)	(15)	(11)	(22)	(19)	(41)	(752)	(619)	(20216)

Discussion:

The Seybouse river-estuary received high inputs of nutrients and organic matter, which increased in wet season. The DIN specific loadings from the Seybouse outlet were high, ranging from 77 to 640 kg N km⁻² yr⁻¹, depending on the year. These amounts may be considered among the highest in Mediterranean rivers [13, 2, 8, 9]. In contrast fluxes of N-NO₃ and N-NO₂ were low not contributing significantly to TDN loads. However, the large amount of the DON that was introduced to coastal water (375 t yr⁻¹) suggests that this fraction may contribute noticeably to marine eutrophication, as already demonstrated [14]. Compared to the Seybouse estuary, the Mafragh estuary [9], was less enriched with all nutrients. However both estuaries seem to be impoverished in SiO₄ because of the estuarine buffering [15] and retention by reservoirs [8, 16]. The Si levels were reduced to less than half their pre-dam construction values in the Danube and Nile Rivers [6]. Both Si:N and N:P ratios were unbalanced in most samples resulting from the anthropogenic inputs.

Fluctuations in dissolved organic matter (DOM: DON and DOP) were marked by high differences between the levels of the estuary' outlet and the other stations. Comparable high DOM values were observed in some contiguous watersheds' outlets [9], but levels of all the dissolved forms increased with the increasing of estuary flow. Even though levels of PO₄ were important in the Seybouse outlet, the specific loadings in the catchment were low (2–15 kg P km⁻² yr⁻¹). Ounissi and Bouchareb [8] also observed that the incoming flux of Si–SiO₄ was submitted to great retention varying in the range of 64-67 %, depending on the dam. The low Si:N ratio particularly in the Seybouse estuary outlet, imply that N was delivered in excess over silica (Si:N<1). Worldwide, the alteration of Si:N ratios become problematic [17, 18]. When Si:N and Si:P ratios are low, diatom production becomes limited by Si and total consumption of Si increases [19]. Comparable high N:P ratios were found in most Mediterranean rivers like Rhone (33), Ebro (118), Po (55) and Moulouya (35) [13]. The SPM levels were higher in wet seasons for both riverine and estuarine stations, but annual average values

were found lower at the estuarine stations. The low SPM values were consistent with the relatively low discharge observed in the dry season and because of its retention by dams. Snoussi et al. [20] reported that the construction of dams has reduced the water discharge of the Sebou and Moulouya Rivers, the two largest rivers in Morocco, by 70 and 47 % respectively, and their sediment fluxes by nearly 95 and 93%. The Seybouse watershed delivered strong specific load of SPM, reaching 20.2 t km⁻²yr⁻¹in 2009. Most of SPM transfer occurred during the wet period. The Seybouse estuarine system showed also strong production in POC especially in summer and autumn, forming in average 4% of SPM loads.

In conclusion, it can be retained that the Seybouse basin can be considered among the most impacted basin in the Mediterranean, particularly regarding to phosphorus and reduced nitrogen form (NH_4). The lowering of SiO₄ deliveries, in addition to the remarkable imbalance of Redfield ratios, are important signs of the Seybouse river estuary disturbance. All these features will have severe repercussion on the functioning of the adjacent receiving coast. It is necessary that complementary researches are needed to understand the contribution of these biogeochemical variables and their impact on the ecology of the estuary and the adjacent coastal area of the Bay of Annaba.

REFERENCES

- Passy, P., N. Gypens, G. Billen, J. Garnier, V. Thieu, V. Rousseau, J. Callens, J.-Y. Parent, C. Lancelot, 2013. A model reconstruction of riverine nutrient fluxes and eutrophication in the Belgian Coastal Zone since 1984. Journal of Marine Systems. MARSYS-02375, No of Pages 17.
- [2] Ludwig, W., E. Dumont, M. Meybeck, S. Heussner, 2009. River discharges of water and nutrients to the Mediterranean and Black Sea: major drivers for ecosystem changes during past and future decades. Progress in Oceanography, 80: 199-217.
- [3] Margat, J., S. Treyer, 2004. L'eau des Méditerranéens: situation et perspectives. MAP Technical Report Series, 158: 366.
- [4] Smith, S.V., D.P. Swaney, R.W. Buddemeier, M.R. Scarsbrook, M.A. Weatherhead, C. Humborg, H. Eriksson, F. Hannerz, 2005. River nutrient loads and catchment size. Biogeochemistry, 75: 83-107.
- [5] Humborg, C., D.J. Conley, L. Rahm, F. Wulff, A. Cociasu, V. Ittekkot, 2000. Silicon retention in river basins: far-reaching effects on biogeochemistry and aquatic food webs in coastal marine environments. Ambio, 29: 45-50.
- [6] Ittekkot, V., C. Humborg, P. Schäfer, 2000. Hydrological alterations and marine biogeochemistry: A silicate Issue ? BioScience, 50: 776-782.
- [7] Khélifi-Touhami, M., M. Ounissi, I. Saker, A. Haridi, S. Djorfi, C. Abdenour, 2006. The hydrology of Mafragh estuary (Algeria): Transport of inorganic nitrogen and phosphorus to the adjacent coast. Journal of Food Agriculture and Environment, 4(2): 340-346.
- [8] Ounissi, M., N. Bouchareb, 2013. Nutrient distribution and fluxes from three Mediterranean coastal rivers (NE Algeria) under large damming. Comptes. Rendus Geoscience, 345: 81-92.
- [9] Ounissi, M., O.R. Ziouch, O. Aounallah, 2014. Variability in the dissolved nutrient (N, P, Si) concentrations in the Bay of Annaba in relation to the inputs of the Seybouse and Mafragh estuaries. Marine Pollution Bulletin, 80: 234-244.
- [10] Parsons, T.R., Maita, Y., Lalli, C.M., 1989. A Manual of Chemical and Biological Methods for Sea Water Analysis. Pergamon Press, Oxford.
- [11] Rodier, J., 1996. L'analyse de l'eau : eaux naturelles : eaux résiduaires, eaux de mer. Dunod, Paris.
- [12] Preston, S.D., J.R.V.J. Bierman, S.E. Silliman, 1989. An evaluation of methods for the estimation of tributary mass loads. Water Resource Reseach, 25(6): 1379-1389.
- [13] European Environment Agency (EEA), 1999. State and Pressures of the Marine and Coastal Mediterranean Environment. Environmental Assessment Series, EE, L-2985 Luxembourg, 5: 137.
- [14] Seitzinger, S.P., R.W. Sanders, 1997. Contribution of dissolved organic nitrogen from rivers to estuarine eutrophication. Marine Ecology Progress Series, 159: 1-12.
- [15] Paudel, B., P.A. Montagna, L. Adams, 2015. Variations in the release of silicate and orthophosphate along a salinity gradient: Do sediment composition and physical forcing have roles? Estuarine, coastal and shelf science, 157: 42-50.
- [16] Turner, R.E., N.N. Rabalais, D. Justic, Q. Dortch, 2003. Global patterns of dissolved N, P and Si in large rivers. Biogeochemistry, 64: 297-317.
- [17] Bernard, C.Y., H.H. Dürr, C. Heinze, J. Segschneider, E. Maier-Reimer, 2010. Contribution of riverine nutrients to the silicon biogeochemistry of the global ocean-a model study. Biogeoscience Discussion, 7: 4919-4951.
- [18] Ragueneau, O., D.J. Conley, A. Leynaert, S.N. Longphuirt, C.P. Slomp, 2006. Responses of coastal ecosystems to anthropogenic perturbations of silicon cycling. In: Unger, D., C., Humborg, N. Tac Ad, V.

Ittekkot (Eds.). The silicon cycle. Human Perturbations, impacts on aquatic systems. SCOPE Series 66: 296.

- [19] Conley, D.J., C.L. Schelske, E.F. Stoermer, 1993. Modification of the biogeochemical cycle of silica with eutrophication. Marine Ecology Progress Series, 101: 179-192.
- [20] Snoussi, M., S. Haida, S. Imassi, 2002. Effects of the construction of dams on the water and sediment fluxes of the Moulouya and the Sebou Rivers, Morocco. Regional Environmental change, 3: 5-12.