



Etude des impacts environnementaux et sanitaires des déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) au Sénégal: cas de la ville de Dakar

Mor Mbodji

► To cite this version:

Mor Mbodji. Etude des impacts environnementaux et sanitaires des déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) au Sénégal: cas de la ville de Dakar. Chimie analytique. Université de Lyon; Université Cheikh Anta Diop (Dakar), 2021. Français. NNT: 2021LYSE1290 . tel-03733715

HAL Id: tel-03733715

<https://theses.hal.science/tel-03733715>

Submitted on 21 Jul 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre NNT :
2021LYSE1290



THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

En cotutelle entre

**L'Université Claude Bernard Lyon 1 et
L'Université Cheikh Anta Diop de Dakar**

Ecole Doctorale de Chimie de Lyon : ED 206

Spécialité de doctorat : CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

Soutenue le 14 Décembre 2021

Mor MBODJI

Etude des impacts environnementaux et sanitaires des déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) au Sénégal : cas de la ville de Dakar

Devant le jury composé de :

Mr. COURCOT Dominique Professeur des Universités	Université du Littoral Côte d'Opale	Rapporteur
Mr. CAMARA Magatte Professeur des Universités	Université Assane Seck de Ziguinchor	Rapporteur
Mme. BLANC Denise Maître de conférences	INSA	Examinatrice
Mme. BASKALI-BOUREGAA Nadia Maître de conférences	Université Claude Bernard Lyon 1	Co-directrice
Mr. CHOVELON Jean Marc Professeur des Universités	Université Claude Bernard Lyon 1	Président
Mr. FALL Mamadou Professeur des Universités	Université Cheikh Anta Diop de Dakar	Directeur
Mme. GILON Nicole Maître de conférences	Université Claude Bernard Lyon 1	Directrice

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD – LYON 1

Président de l'Université	M. Frédéric FLEURY
Président du Conseil Académique	M. Hamda BEN HADID
Vice-Président du Conseil d'Administration	M. Didier REVEL

Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie

Universitaire	M. Philippe CHEVALLIER
---------------	------------------------

Vice-Président de la Commission de Recherche	M. Petru MIRONESCU
--	--------------------

Directeur Général des Services	M. Pierre ROLLAND
--------------------------------	-------------------

COMPOSANTES SANTE

Département de Formation et Centre de Re- Cherche en Biologie Humaine	Directrice : Mme Anne-Marie SCHOTT
Faculté d'Odontologie	Doyenne : Mme Dominique SEUX
Faculté de Médecine et Maïeutique Lyon Sud Charles Mérieux	Doyenne : Mme Carole BURILLON
Faculté de Médecine Lyon-Est	Doyen : M. Gilles RODE
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation (ISTR)	Directeur : M. Xavier PERROT
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques (ISBP)	Directrice : Mme Christine VINCIGUERRA

COMPOSANTES & DEPARTEMENTS DE SCIENCES & TECHNOLOGIE

Département Génie Electrique et des Procédés (GEP)	Directrice : Mme Rosaria FERRIGNO
Département Informatique	Directeur : M. Behzad SHARIAT
Département Mécanique	Directeur M. Marc BUFFAT
Ecole Supérieure de Chimie, Physique, Electronique (CPE Lyon)	Directeur : Gérard PIGNAULT
Institut de Science Financière et d'Assurances (ISFA)	Directeur : M. Nicolas LEBOISNE
Institut National du Professorat et de l'Education	Administrateur Provisoire : M. Pierre CHAREYRON
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. Christophe VITON
Observatoire de Lyon	Directrice : Mme Isabelle DANIEL
Polytechnique Lyon	Directeur : Emmanuel PERRIN
UFR Biosciences	Administratrice provisoire : Mme Kathrin GIESELER
UFR des Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives (STAPS)	Directeur : M. Yannick VANPOULLE
UFR Faculté des Sciences	Directeur : M. Bruno ANDRIOLETTI

***Etude des impacts environnementaux et
sanitaires des déchets d'équipements électriques
et électroniques (DEEE) au Sénégal : cas de la
ville de Dakar***

Résumé

Les déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) sont particulièrement problématiques dans le monde. Le but de cette thèse était d'évaluer les effets potentiellement néfastes des déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) sur la dispersion de métaux dans l'environnement et leur risque pour la santé humaine à Dakar, au Sénégal.

Des études ont d'abord porté sur la détermination des métaux dans les sols de quatre sites de recyclage des DEEE à Dakar (Mbeubeuss, Mermoz Pikine et Reubeuss) par les techniques LIBS et fluorescence X portable. Les résultats de ce travail ont montré que tous les sites étudiés ont été contaminés par les éléments tels que Pb, Cr, Fe, Mn et Zn en comparaison avec un site témoin. La répartition des métaux est fortement dépendante du site et donc de l'activité menée.

La contamination potentielle de la population à travers la chaîne alimentaire a été évaluée par l'analyse de légumes produits à proximité de la plus grande décharge de déchets DEEE (Mbeubeuss). La spéciation par extraction séquentielle des éléments Sb, Pb, Sr, Cr, Cu Mn et Zn dans les sols maraîchers a montré que les éléments étaient majoritairement présents dans la fraction résiduelle. Cette approche a permis de montrer que les métaux n'étaient pas mobiles et peu biodisponibles pour les plantes. La contamination des éléments métalliques dans deux lots de légumes récoltés dans deux zones maraîchères de Mbeubeuss et l'évaluation du potentiel risque sanitaire associé à la consommation de ces produits ont été étudiés. Les résultats de l'analyse du 1^{er} lot ont montré les teneurs du Cu, Cr, Mn, Zn et Fe ont conduit à des niveaux de métaux bas et des indices de risques faibles. Pour le 2^{ème} lot de légumes (plus proche de Mbeubeuss) les concentrations en Cr, Zn et Pb sont plus élevées avec un indice risque lié à la présence de Cr. Les résultats de ce travail ont permis de conclure qu'il existe un potentiel danger sanitaire pour les consommateurs des légumes lié à l'élément Cr, uniquement si ce dernier est sous forme CrVI.

Mots clés : Déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE), éléments métalliques, contamination sols et légumes, spéciation, potentiel risque sanitaire.

***Study of the environmental and health impacts of
waste electrical and electronic equipment
(WEEE) in Senegal: case of the city of Dakar***

Abstract

Waste electrical and electronic equipment (WEEE) is particularly problematic around the world. The aim of this thesis was to assess the potentially harmful effects of waste electrical and electronic equipment (WEEE) on the dispersion of metals in the environment and their fate to human health in Dakar, Senegal.

Studies first focused on the determination of metals in the soils of four WEEE recycling sites in Dakar (Mbeubeuss, Mermoz Pikine and Reubeuss) by LIBS and portable X-ray fluorescence techniques. The results of this work showed that all the sites studied were contaminated by elements such as Pb, Cr, Fe, Mn and Zn in comparison with a control site. The distribution of metals is highly dependent on the site and therefore on the recycling activity.

The potential contamination of the population through the food chain was assessed by analyzing vegetables produced near the largest WEEE waste dump (Mbeubeuss). Speciation by sequential extraction of the elements Sb, Pb, Sr, Cr, Cu Mn and Zn in market garden soils showed that the elements were mainly present in the residual fraction. This approach has shown that the metals are not mobile and not very bioavailable to plants. The contamination of metallic elements in two batches of vegetables produced from two distinct market gardening areas near Mbeubeuss and the evaluation of the potential health risk associated with the consumption of these products were studied. The results obtained from the first batch showed the contents of Cu, Cr, Mn, Zn and Fe led to risk indices. For the 2nd batch of vegetables (closer to Mbeubeuss) the concentrations of Cr, Zn and Pb are higher with a risk linked to the presence of Cr. The results of this work led to the conclusion that there is a potential health hazard for consumers of vegetables linked to the Cr element, only if it is present as CrVI.

Keywords: Waste electrical and electronic equipment (WEEE), metallic elements, soil and vegetable contamination, speciation, potential health risk.

Table des matières

Liste des figures	ix
Liste des tableaux	xi
Liste des abréviations	xiii
INTRODUCTION GENERALE	1
Contexte.....	2
Justification de l'étude	3
Objectifs et structure de la thèse	4
PARTIE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	6
Chapitre I : Aperçu général sur les déchets d'Equipements électriques et électroniques (DEEE) et leur problématique en Afrique de l'ouest.....	7
Introduction	8
I.1. Aperçu général sur les déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE).....	9
I.1.1 Définition et catégorisation DEEE.....	9
I.1.2 Composition des DEEE.....	10
I.1.3 La tendance de la production des DEEE dans le monde	12
I.2. Problématique des DEEE en Afrique de l'Ouest	13
1.2.1 Recyclage informel	13
Conclusion partielle	17
Chapitre II : les métaux dans l'environnement.....	18
Introduction	19
II 1. Sources des éléments métalliques	20
II.1.1 Sources naturelles	20
II.1 2. Sources anthropiques	21
II.1.2.1. Apports des éléments à travers le recyclage des DEEE	22
II.2. Le comportement des éléments métalliques dans les sols.....	25
II.2.1. La Spéciation	25

II.2.2. La mobilité	26
II.2.3. La biodisponibilité.....	27
II.3. Impact sanitaire des éléments métalliques	28
II.3.1 Exposition et toxicité des éléments métalliques.....	29
II.3.2. Migration et accumulation des éléments métalliques dans les plantes.....	31
II.4. Evaluation du risque sanitaire des éléments métalliques	32
II.4.1 Identification des dangers	32
II.4.2 Evaluation de la toxicité.....	33
II.4.3 Estimation des expositions	33
II.4.4 Caractérisation des risques	33
Conclusion partielle	34
Chapitre III : analyse des éléments métalliques	35
Introduction.....	36
III.1. Méthode d'analyse classique des éléments métalliques	37
III.1.1 Détermination de la teneur totale en élément.....	37
III.1.1.1 Les échantillons d'analyse.....	37
III.1.1.2 La minéralisation des échantillons.....	38
III.1.2. Méthode de détermination des formes chimiques des métaux dans les sols.....	42
III.1.2.1 Extraction simple	42
III.1.2.2 Extraction séquentielle	42
III.1.3 Technique d'analyse des éléments métalliques par ICP	43
III.1.3.1 Spectrométrie d'émission atomique couplée à un plasma inductif (ICP-OES)....	44
III.1.3.2 Spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS).....	46
III.2 Méthode d'analyse directe du solide	47
III.2.1 La spectroscopie sur plasma induit par laser (LIBS)	48
III.2.2 La spectrométrie de Fluorescence X (XRF)	50
Conclusion partielle	52
PARTIE 2 : MATERIEL ET METHODES	53
I. Cadre d'étude	54

I.1. Présentation de la zone d'étude	54
I.2. Localisation des sites d'étude.....	55
II. Prélèvement des échantillons.....	59
II.1. Echantillons de sols.....	59
II.2. Echantillons de légumes	60
III. Caractérisation physicochimique	61
III.1. Le pH	61
III.2. Le taux d'humidité	61
III.3. Le taux de la matière organique	62
IV. Techniques analytiques.....	62
IV.1. La spectrométrie de fluorescence X portable (PXRF).....	62
IV.2. Le montage LIBS	64
IV.3. La spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS).....	67
IV.3.1. Détermination des teneurs totales des métaux.....	69
IV.3.2. Extraction séquentielle	69
V. Evaluation du risque sanitaire	70
V.1. Dose journalière d'exposition (DJE)	71
V.2. Quotient de danger (QD) et l'indice de risque (IR)	71
PARTIE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION	73
Chapitre I : Evaluation de la contamination des sols des sites de recyclage informel des DEEE par les éléments métalliques	74
Introduction	75
I.1. Evaluation de la teneur des éléments dans les sols des principales décharges contenant de DEEE.....	77
I.1.1. Éléments majeurs et toxiques mesurés dans les sols de la décharge Mbeubeuss à ciel ouvert/Mermoz	81
I.1.2. Corrélations entre les majeurs et les métaux des zones de Mermoz et Mbeubeuss	85
I.1.3. Comparaison des niveaux de métaux avec des sites de décharges et ateliers de recyclage similaires	87

I.2. Evaluation du risque potentiel pour la santé à travers la chaîne alimentaire.	88
Conclusion partielle	93
Chapitre II : Evaluation de la spéciation des éléments métalliques dans les sols et risque potentiel sanitaire.	95
Introduction	96
II.1. Caractérisation physico-chimique	99
II.2. Spéciation par extraction séquentielle	100
II. 2 .1 Répartition des différentes fractions et mesure du total dans les sols maraichers	101
II. 2. 2. Mobilité et origine des éléments métalliques dans les sols	106
II.3. Concentration des éléments métalliques dans les légumes	110
II.4. Isotopie du plomb.....	112
II.5. Évaluation du risque pour la santé à travers la chaîne alimentaire	115
II. 5.1. Dose journalière d'exposition	115
II.5.2. Quotient de danger et indice de risque	119
Conclusion partielle	121
PARTIE 4 : CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	123
Conclusion générale	124
Perspectives.....	127
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	128
ANNEXES	151

Liste des figures

Figure 1 : Fractions des matériaux constitutifs des DEEE (%) selon le système de recyclage des e-déchets (SWICO/S.EN.S) en Suisse (Weber et al., 2019)	12
Figure 2 : Production mondiale de déchets d'équipement électriques et électroniques (DEEE) (Source : Global E-Waste monitor, 2017).....	13
Figure 3 : Recyclage des DEEE à Agbogbloshie, au Ghana (Filippi, 2020).	14
Figure 4 : Sites de recyclage des DEEE à Dakar (Source : Mor MBODJI ; 2019).....	15
Figure 5 : Recyclage des DEEE à la décharge de Mbeubeuss (Source :.....	16
Figure 6 : Pesés des appareils usagés auprès des récupérateurs (Source : Mor MBODJI ; 2019)	17
Figure 7 : Cycle de transfert des métaux vers les compartiments air, eau, sols et la population humaine	22
Figure 8 : Mobilité des éléments métalliques dans les sols (Doelsch et al., 2005)	26
Figure 9 : Les trois composantes du concept biodisponibilité des éléments métalliques dans le sol et l'organisme (Akesse, 2014)	28
Figure 10 : Le système d'une torche d'ICP (dispositif de Horiba Jobin-Yvon)	44
Figure 11 : Instrumentation de l'ICP-OES	45
Figure 12 : Dispositif de fonctionnement de l'ICP-MS	46
Figure 13 : Montage d'un système LIBS	48
Figure 14 : Principe de la spectrométrie de fluorescence X.....	51
Figure 15 : Localisation des sites de l'étude à Dakar.....	54
Figure 16 : Situation géographique de la zone de Reubeuss (Sources : Données cartographiques @2021GoogleMaps ; Mor MBODJI)	55
Figure 17 : Situation géographique du site de recyclage des DEEE de Mermoz (Sources : Données cartographiques @2019GoogleMaps ; Mor MBODJI).....	56
Figure 18 : Localisation géographique de la Pikine (Sources : Données cartographiques @2021GoogleMaps ; Mor MBODJI)	57
Figure 19 : Situation géographique de la décharge de Mbeubeuss et la zone maraîchère (Sources : Données cartographiques @2019GoogleMaps ; Mor MBODJI).....	58
Figure 20 : Le PXRF et caractéristiques	63
Figure 21 : Un spectre PXRF avec différentes raies (Ti, Ni, Zn, Pb et Mo...) obtenu par analyse d'un échantillon de de sol de Mbeubeuss.....	64

Figure 22 : Montage LIBS et paramètres de mesure	65
Figure 23 : Spectre LIBS obtenue par mesure d'échantillons de sols.....	66
Figure 24 : Concentration des éléments Cu, Zn, Pb et Mn en mg/kg et Fe en mg/100g dans les sols analysés par LIBS	78
Figure 25 : Concentration des éléments Cd, Ni et Sb (en mg/kg) dans les sols analysés par le PXRF	79
Figure 26 : Comparaison des concentrations de métaux dans les sites de Mbeubeuss, Mermoz avec des matériaux de référence et Valeur guide (Mitchell et al., 2014)	87
Figure 27 : Procédure d'extraction séquentielle BCR à trois étapes	97
Figure 28 : Sites maraichers au voisinage direct de la décharge de Mbeubeuss.....	101
Figure 29 : Répartition des métaux dans les différentes fractions de l'extraction séquentielle.	104
Figure 30 : Boîtes à moustache montrant les concentrations individuelles de métaux dans les différents sites.	107
Figure 31 : Distribution des rapports isotopique de $^{206}/^{207}$ Pb et $^{208}/^{207}$ Pb des échantillons de sols maraîchers et de légumes.	114
Figure 32 : Pourcentage de contribution de chaque légume dans la DJE du Cr estimée	117

Liste des tableaux

Tableau 1: Liste non exhaustive de métaux toxiques dans les DEEE	11
Tableau 2: Concentrations de quelques métaux ($\mu\text{g/g}$) dans la croûte terrestre (Diop, 2014) 20	
Tableau 3 : DL_{50} et indice de toxicité des quelques éléments métalliques et métalloïdes.....	30
Tableau 4 : Propriétés principales d'acides de mise en solution d'échantillons pour la détermination des éléments métalliques.....	39
Tableau 5 : Méthodes d'analyse chimique des éléments métalliques dans des matrices environnementales.....	41
Tableau 6 : Procédures d'extraction séquentielle de Tessier et de BCR.....	43
Tableau 7 : Limites de détection (LDD) en $\mu\text{g/L}$ des éléments métalliques obtenues par ICP-OES VISTA avec les modes radial et axial de la torche.	45
Tableau 8 : Limites de détection (LDD) des isotopes métalliques (en ng/L) mesurées par un instrument ICP-MS Element 2.	47
Tableau 9 : Limites de détections d'éléments analysés par LIBS dans des sols contaminés (Capitelli et al., 2002).....	49
Tableau 10 : Limite de détection (mg/kg) de quelques métaux analysés par PXRF dans différents types de sols avec une durée de mesure de 60 secondes (Pattle Delamore, 2015) ..	50
Tableau 11: Les échantillons de sols collectés dans les différents sites de recyclage des DEEE	60
Tableau 12 : Les différents légumes prélevés dans les zones maraichers de Mbeubeuss.....	60
Tableau 13 : Paramètres de mesure des spectromètres	65
Tableau 14 : Caractéristiques et paramètres de mesures de l'Element et de l'Agilent 7900...	68
Tableau 15 : Concentration en éléments métalliques dans les sols des sites Mermoz (MZ) et intervalles de confiance à 95%. Concentrations en m/m et en mg/kg	81
Tableau 16 : Concentration en éléments métalliques dans les sols du site témoin (T : non contaminés) avec intervalles de confiance à 95%.	82
Tableau 17 : Concentration (mg/kg , sauf Fe en %) de métaux sélectionnés dans la région de Mbeubeuss.....	83
Tableau 18 : Corrélation (Pearson) pour les différents éléments détectés dans les sols. Les valeurs significatives sont en gras (à un niveau de 0,05) avec une corrélation positive en orange et les corrélations les plus faibles en gris vert.	86

Tableau 19 : Concentrations des métaux dans les différents légumes (en mg/kg poids frais) :	
Concentrations des métaux dans les différents légumes (en mg/kg poids frais).....	89
Tableau 20 : Concentrations des métaux dans les différents légumes (en mg/kg poids frais)	
cultivés dans différentes régions du monde.	91
Tableau 21 : Indices de risque (IR) pour la santé, calculés à partir des données du tableau 19	
.....	92
Tableau 22 : Caractérisation physico-chimique des échantillons de sols maraichers.....	99
Tableau 23 : Résumé des conditions expérimentales de l'extraction séquentielle BCR.....	100
Tableau 24 : Concentration des éléments métalliques (en mg/kg) dans les différentes fractions	
de sols étudiés.....	102
Tableau 25 : Matrice de corrélation (pearson) entre les teneurs éléments métalliques dans les	
différents échantillons et les paramètres physicochimiques.	109
Tableau 26 : Teneur en éléments métalliques (mg/kg de poids sec) dans les légumes cultivés	
dans la zone maraîchère à proximité immédiate de Mbeubeuss	111
Tableau 27 : Rapport isotopique de 206/207 Pb et 208/207 Pb des échantillons de sols	
maraîchers et de légumes mesurés par ICP-MS.....	113
Tableau 28 : Dose journalière d'exposition (DJE) des éléments métalliques dans les légumes	
.....	116
Tableau 29 : Valeurs du quotient de danger (QD) et de l'indice de risque (IR) pour les éléments	
métalliques dans les légumes.	119
Tableau 30 : Scénario de détermination des quotients de danger pour le Cr III et Cr VI....	120
Tableau 31: Concentrations totales des éléments métalliques (en mg/kg) dans les sols des sites	
maraichers au voisinage direct de la décharge de Mbeubeuss.	152

Liste des abréviations

μ

μg: microgramme

A

AAS: Spectrométrie d'absorption atomique

ADEME: Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie

ADN: Acide désoxyribonucléique

B

BCR: Bureau Communautaire de référence

C

CL50: Concentration Létale

D

DEEE: Déchets d'équipements électriques de électroniques

DJA: Dose Journalière Admissible

DJE: Dose Journalière d'Exposition

DJT: Dose Journalière Tolérable

DL₅₀: Dose Létal 50

E

EEE: Equipements électriques de électroniques

H

hab: Habitant

I

IAGU: Institut Africain de Gestion Urbaine

ICP: Plasma à couplage inductif,

ICP-MS: Spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif

ICP-OES: Spectrométrie d'émission optique couplée à un plasma inductif

IR: Indice de risque

ISO: International Organisation for Standardization,

J

j: Jour

K

kg: Kilogramme

L

LDD: Limite de détection

LIBS: Spectrométrie sur plasma induit par laser

M

Mb: Mbeubeuss

mg: Milligramme

MO: Matière Organique

Mt: Million de tonnes

Mz: Mermoz

N

NOAEL: No Observed Adverse Affect Level

O

ONU: Organisation des Nations Unies

P

PAF: Perte au feu

PED: Pays en développement

Pk: Pikine

PNUE: Programme des Nations Unie pour l'Environnement

PXRF: Spectrométrie de fluorescence des rayons X portable

Q

QD: Quotient de Danger

R

Reb: Reubeuss

RfDs: References doses

S

SCB: Secrétariat de la Convention de Bâle

T

T: Site témoin

TIC: Technologies d'Information et de Communication

U

USEPA: United States Environmental Protection Agency

X

XRF: Spectrométrie de fluorescence des rayons X

INTRODUCTION GENERALE

Contexte

Depuis plusieurs décennies, la consommation des équipements électriques et électroniques (EEE) a connu un accroissement rapide en Afrique favorisant une augmentation exponentielle des déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE). En effet, ce flux croissant est occasionné par la production intérieure et provenant également des pays industrialisés. Bien que la production des EEE reste peu répandue sur le continent par rapport aux autres pays du monde, un rapport de l'Organisation des Nations Unies (ONU), suggère que l'Afrique contribue fortement à la problématique des DEEE dans le monde (Baldé et al., 2017).

L'Afrique de l'Ouest est la principale zone de production et d'importation de DEEE en Afrique. L'augmentation des matériels électroniques et électriques est associée d'une part à la faible production interne de produits électroniques et donc à l'importation importante de matériel extérieur et par le flux constant d'EEE usagés en provenance des pays industrialisés dont d'importante quantité est importée en vue de recyclage. Depuis plusieurs décennies, avec l'expansion des nouvelles technologies d'information et de communication (TIC), la production locale des DEEE dans les pays ouest africains a augmenté de façon alarmante. Ils représentent, selon le Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE) 50 à 80 % de la quantité totale des DEEE dans ces pays (ADEME, 2007a). Le problème est d'autant plus critique que les pays industrialisés exportent leur DEEE vers ces pays sous l'appellation de matériels d'occasion ou de seconde main. Des évaluations nationales menées au Bénin, en Côte-d'Ivoire, au Ghana, au Liberia et au Nigeria suggéraient que « l'Afrique de l'Ouest constitue le principal vecteur du commerce d'EEE usagés sur le continent africain, avec comme plaques tournantes de l'importation le Ghana et le Nigeria » (SCB, 2012). Dans la plupart de ces pays, les DEEE sont gérés par le secteur informel.

Au Sénégal, l'activité de la gestion des DEEE est principalement menée par le secteur informel qui est un système pas inclus dans la politique de gestion des déchets par les autorités publiques du pays. Et ces derniers sont toujours à la recherche des moyens à le substituer. C'est un secteur sans réglementation qui se déroule dans des conditions sociales et environnementales précaires. Dans la région de Dakar (la capitale), on estime que 2 à 7 % de la quantité totale des déchets solides produits par jour sont attribuables au DEEE (Wone and Rochat, 2009). Ce volume des DEEE s'explique par le fait que cette région concentre le plus fort taux d'urbanisation du pays et plus de 17% de la population totale du pays, ce qui peut être corrélé à une forte consommation d'EEE.

Justification de l'étude

A Dakar, au Sénégal, de nombreux sites de manipulation artisanale des DEEE ont vu le jour. Les principaux sites de manipulation des DEEE se trouvent actuellement, à Mbeubeuss (décharge de Dakar), à Reubeuss (quartier à côté du centre-ville) à Pikine (banlieue dakaroise) et à Mermoz (une commune de la région de Dakar). Dans tous ces sites, le recyclage des DEEE est informel et se fait manuellement sans aucune protection. Ce processus de recyclage dangereux et mené dans ces sites de Dakar est principalement dominé par la récupération des métaux des DEEE. La plupart des équipements usagés recouvrent une large gamme de métaux. C'est le cas, par exemple des cartes électroniques qui intéressent plus particulièrement la filière d'extraction des métaux. Ces cartes contiennent de l'aluminium (dans les radiateurs), du fer et du cuivre (dans les transformateurs), palladium (dans les condensateurs), une couverture d'or sur les circuits ainsi que dans les microprocesseurs du nickel (dans les résistances), de l'antimoine ainsi que des composés bromés dans les plastiques (retardateurs de flamme) etc., suivant la génération des cartes elles sont potentiellement soudées sur un mille-feuille de cuivre avec un alliage plomb-étain ou plomb-étain-argent (Thomas, 2016).

La récupération des métaux dits stratégiques issus des cartes et autres objets : cuivre, or, argent, nickel, plomb, aluminium etc. constitue la principale activité menée sur ces sites. Des travailleurs qui n'ont ni masques, ni paires de gants, tentent d'extraire de ces équipements les métaux et les plastiques par démantèlement ou incinération à ciel ouvert. Or, les éléments recherchés pour leur valeur sont également toxiques ou combinés à des éléments Hg, composés bromés et chlorés. A travers des pratiques inadéquates et dangereuses des DEEE, ces éléments peuvent être dispersés dans l'environnement et représenter des risques pour la santé des opérateurs et des populations avoisinantes, à travers la contamination de l'environnement. Un danger lié aux pratiques de recyclage a été identifié chez les recycleurs (Cabral et al., 2012; Grant et al., 2013; Leung et al., 2006; Sepúlveda et al., 2010), cependant il existe encore un manque d'information sur les risques liés à la détérioration de l'environnement par ces pratiques qui ne cessent d'évoluer.

Afin d'anticiper sur la nécessité d'une politique de gestion des déchets électroniques dans ce pays et notamment à Dakar, il est important de procéder à une évaluation de la situation actuelle des sites de manutention des e-déchets ainsi que leur environnement. La présente recherche contribuera ainsi à évaluer le niveau de contamination des sols par des métaux et les cultures

produites au voisinage de ces ateliers de recyclage afin de mieux comprendre l'impact de ces pratiques de recyclage sur l'environnement et la santé humaine.

Objectifs et structure de la thèse

L'hypothèse générale de ce travail part d'une question fondamentale à savoir : « quel est l'état de contamination en éléments métalliques, générés par l'activité du recyclage informel des DEEE, sur l'environnement et quelles seraient les conséquences lors d'une exposition humaine ? ».

Afin d'évaluer l'état de contamination, l'étude vise à :

- Déterminer la nature et le niveau de contamination des éléments métalliques dans les sites de recyclage des décharges DEEE à Dakar.

Sur cette démarche, la quantification des teneurs en éléments métalliques dans les sols des différents sites d'étude sera effectuée. C'est une étape importante pour la démarche d'évaluation des risques d'exposition environnementale et sanitaire. Elle permet de mettre en évidence les métaux qui sont libérés lors des manipulations des DEEE dans le circuit informel et qui sont susceptibles d'engendrer des effets négatifs sur l'environnement et la santé humaine.

- Evaluer les effets potentiels sur l'environnement et la santé humaine.

L'impact sur les recycleurs relevant du domaine de la toxicologie, nous avons plutôt travaillé sur la détermination de la concentration des contaminants métalliques de zones maraichères à la proximité des ateliers de recyclage. Par ailleurs, l'évaluation du risque sanitaire, associée à la consommation de ces produits, est réalisée à partir des teneurs trouvés dans les légumes combinés à des données de paramètres d'exposition des populations (poids, âge, quantité consommée etc.).

Notre travail de thèse va s'articuler autour de quatre parties.

La première partie (**Partie 1**) sera consacrée à la synthèse bibliographique qui va consister à faire un état des lieux du secteur des DEEE dans le monde faisant focus sur les pays de l'Afrique de l'Ouest notamment le Sénégal. Cette étude bibliographique s'attachera principalement à indiquer la nature des éléments rencontrés dans des décharges similaires et leur impact sur les sols. La finalité de cette partie bibliographique sera de dresser une synthèse des principales connaissances concernant les éléments métalliques dans les DEEE, leur toxicité, leur dispersion

dans l'environnement, leur spéciation, mobilité et biodisponibilité dans les sols, leur transfert vers les végétaux ainsi que les différentes méthodes et techniques analytiques employées pour les mesurer.

La deuxième partie (**Partie 2**) de cette thèse décrira le matériel et méthodes utilisés dans ce travail, à savoir le prélèvement des échantillons (sols et légumes) dans différents sites, leur préparation ainsi que les techniques analytiques utilisées.

La troisième partie (**Partie 3**) exposera les résultats et leurs discussions, qui sera scindée en deux chapitres, afin de répondre aux objectifs de ce travail.

Le *Chapitre I* présentera les résultats de l'évaluation des niveaux de concentrations des éléments métalliques dans les sites de recyclage informel des DEEE. Ce chapitre s'attachera aussi à la comparaison des teneurs obtenues dans les sites à des données de la littérature, recueillies dans d'autres lieux de manipulation des DEEE.

Des légumes produits au voisinage des zones de recyclage ont également fait l'objet de cette étude et les résultats seront présentés. Le risque sanitaire lié aux contaminants métalliques via la consommation de ces produits maraichers sera évalué.

Le *Chapitre II* étudie la spéciation des éléments métalliques et de leur transfert des sols maraichers vers les plantes. Les risques sanitaires potentiels associés à la consommation d'autres légumes cultivés directement sur ces sols maraichers à proximité directe de site de recyclage des DEEE ont été aussi abordés dans cette partie. Ce chapitre a pour but de répondre au deuxième objectif spécifique de cette thèse. Il permet de prédire, avec l'aide de la technique d'extraction séquentielle, si les métaux dans les sols agricoles étudiés sont mobiles et phytodisponibles. Ensuite, par le dosage des mêmes éléments dans les légumes, le niveau de contamination et le risque potentiel sanitaire associé à la consommation de ces légumes sera à nouveau estimé.

La quatrième partie (**Partie 4**) sera une conclusion générale et présentera les perspectives du travail.

PARTIE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Aperçu général sur les déchets d'Equipements électriques et électroniques (DEEE) et leur problématique en Afrique de l'ouest

Introduction

Les DEEE sont parmi les déchets les plus préoccupants dans le monde à cause de leur composition. En Afrique de l'Ouest et notamment au Sénégal, avec l'expansion du secteur des TIC, la quantité des DEEE a augmenté de manière exponentielle. Le problème est d'autant plus crique que le recyclage de ces produits n'est pas encadré ni organisé, il appartient au domaine dit « informel ». La récupération des métaux est la principale activité de recyclage des e-déchets dans ces pays, et elle est effectuée le plus souvent par démantèlement et incinération à l'air libre.

Dans ce chapitre, un état des lieux des déchets électroniques sera abordé. Les définitions, classifications et composition métallique des DEEE seront présentées.

Ensuite une étude bibliographique sera faite sur les problématiques des DEEE en Afrique de l'Ouest tels que l'importation des équipements usagés et le recyclage informel des DEEE, en s'intéressant en particulier au Sénégal.

I.1. Aperçu général sur les déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE)

I.1.1 Définition et catégorisation DEEE

Les DEEE (ou e-déchets) sont des déchets issus des équipements électroniques et électriques (EEE) et qui ne sont plus aptes à l'usage et que le dernier propriétaire a mis au rebut (SCB, 2012). Un rapport des Nations Unies sur les déchets électroniques dans le monde définit les déchets électroniques comme « tout produit mis au rebut qui a une batterie ou une prise et contient des substances toxiques et dangereuses telles que le mercure, le plomb, lithium, cadmium, etc. et peuvent présenter de graves risques pour la santé humaine et l'environnement (Baldé et al., 2017).

Compte tenu de ces définitions, les déchets électroniques reflètent une diversité et un grand nombre d'équipements. Ils comprennent essentiellement des éléments tels que les ordinateurs, les téléviseurs, téléphones portables, imprimantes, lampes fluorescentes, outils électriques, jouets, ainsi que des petits et gros appareils électro-ménagers : fers à repasser, réfrigérateurs etc... (Herat and Periathamby, 2012). Ils sont, en effet, classés en différentes catégories, par leurs dimensions et leurs poids. Ils sont répartis, selon l'Organisation des Nations Unies (ONU), en six catégories : Les équipements d'échange thermique, les écrans moniteurs, les lampes, les gros équipements, les petits équipements et les petits équipements informatiques et de télécommunication (Baldé et al., 2017). Et selon la réglementation européenne, les DEEE sont classés en dix catégories. Les gros appareils ménagers représentent 42 % du poids total de DEEE tandis que les équipements informatiques ne représentent que 34 %.

Au Sénégal, il n'y a pas de cadre réglementaire et juridique de la gestion des DEEE. Donc pas de définition ni de classification attribuable aux DEEE. Pourtant, le pays a adopté toutes les décisions qui ont été prises lors des différentes conférences internationales sur l'environnement, notamment à Bâle en ce qui concerne les DEEE. Cette carence de politique de gestion des e-déchets fait que le Sénégal, comme d'ailleurs plusieurs pays ouest africains, n'a pas établi de textes réglementant les DEEE pour organiser la filière. Ce qui n'est pas le cas dans d'autres pays, notamment en Europe où les consommateurs financent à travers des taxes le recyclage des DEEE. Les organismes ainsi financés doivent les trier selon la classification établie.

I.1.2 Composition des DEEE

La composition des DEEE dépend fortement du type d'appareil électronique, du fabricant, de la date de fabrication, du modèle et de l'âge de l'EEE mis au rebut. (Andeobu et al., 2021). En plus, la diversité des matériaux trouvés dans les DEEE rend difficile de donner une composition générale des matériaux pour l'ensemble du flux de déchets (Ongondo et al., 2011). En effet, ils sont constitués de matériaux métalliques et non métalliques à des taux différents qui dépendent essentiellement du type d'appareil, ce qui rend leur composition diversifiée. Les métaux et plastiques sont les matériaux les plus abondants dans les équipements électriques et électroniques. La fraction des métaux (fer, cuivre, aluminium, or et autres métaux) représente plus de 60% dans les DEEE, tandis que les plastiques représentent environ 30% (Lukose, 2015). En ce qui concerne les éléments métalliques, les DEEE contiennent à la fois des métaux précieux (or, argent, aluminium, fer, cuivre, platine, etc.) et des métaux toxiques (mercure, cadmium, plomb, nickel, chrome, antimoine etc.) (Mmereki et al., 2016)

Les déchets issus des téléphones et ordinateurs contiennent une quantité plus élevée de métaux précieux que les déchets électroniques des appareils ménagers. Au contraire ces derniers contiennent de nombreuses pièces en acier ou en métaux plus classiques (Cu, Zn, ...). Les DEEE ménagers (lave vaisselles, lave linge etc.) sont composés en majorité de métaux, l'acier (métaux ferreux) représentant 51,0 % et les métaux non ferreux (cuivre, cobalt, indium, tantale, etc.) représentant 7,8 % de la composition du DEEE. Les plastiques (17,0 %) et le verre (5,7 %) sont également des composants importants de ces types de déchets (ADEME et al., 2018). Le tableau 1 résume l'origine de certains métaux issus des DEEE.

Tableau 1: Liste non exhaustive de métaux toxiques dans les DEEE

Éléments	Equipements électriques et électroniques
Pb	Batteries, Circuits imprimés, tubes cathodiques, ampoules, moniteurs, piles.
Hg	Moniteurs, circuits imprimés, lampes fluorescentes, LCD
Cr	Cassettes et disquettes, LCD, encre d'imprimantes
Cd	Commutateurs réseau, piles, tubes cathodiques, téléphones
Ba	Tubes cathodiques, lampes fluorescentes
Ni	Boîtiers d'alimentation, ordinateurs, appareils à rayons X, composants céramiques pour l'électronique
Zn	Piles, petites batteries, tubes cathodiques
Cu	Microprocesseurs, bobines de transformateur, borniers de câbles, fiches et prises de courant
Sb	Boîtier en plastique pour ordinateur et les alliages de soudure dans le câblage

De même, Weber et al., (2019) estiment que, les DEEE sont constitués en majorité de métaux à 55,9 % (avec fer et acier à 49,7%) et de non métaux à 44,1%. Cela a été étayé par les données obtenues à partir d'un système de recyclage des DEEE (SWICO/S) en Suisse (Figure 1). Les circuits imprimés ainsi que certaines parties d'ordinateurs contiennent parmi les métaux les éléments précieux tels que l'or, l'argent et le palladium (Bonelli et al., 2019), ainsi que des métaux plus courants mais néanmoins stratégiques tels que le cuivre ou le zinc. On comprend alors l'attrait pour le recyclage de ces déchets.

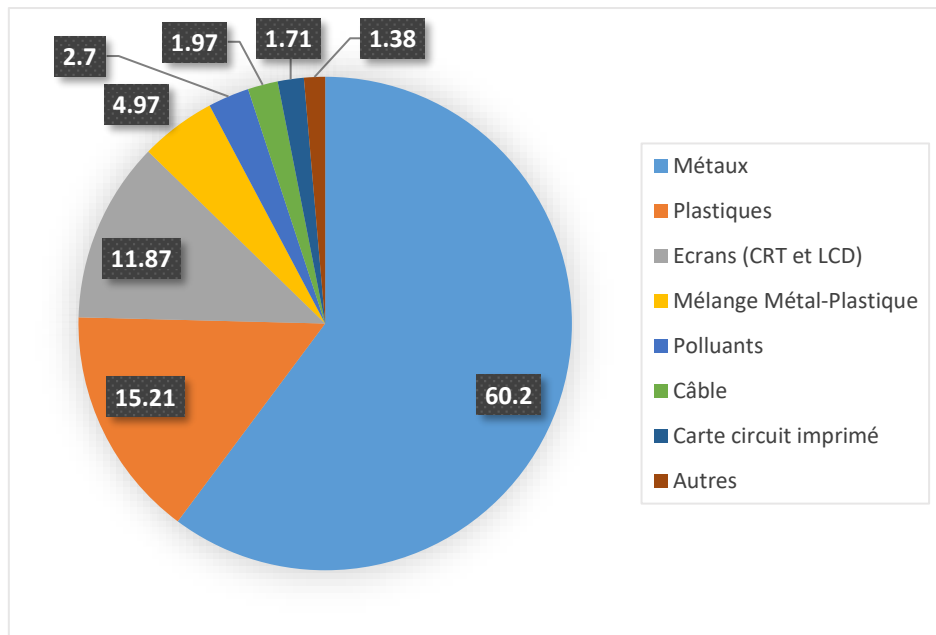


Figure 1 : Fractions des matériaux constitutifs des DEEE (%) selon le système de recyclage des e-déchets (SWICO/S.EN.S) en Suisse (Weber et al., 2019)

I.1.3 La tendance de la production des DEEE dans le monde

Selon le Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE), 50 millions de tonnes de DEEE sont produits chaque année dans le monde. Cette croissance est estimée de 3 à 5% par an pour les pays industrialisés, (Schwarzer et al., 2005) voire 200 à 400 % par an pour les pays en développement (Bernard, 2011). Dans son rapport de 2016 intitulé « Global E-Waste Monitor », l'ONU avait estimé que 52,2 millions de tonnes de DEEE seraient produites en 2021 dans le monde, soit une augmentation de plus de 14 % par rapport à 2016 (Baldé et al., 2017) (Figure 2).

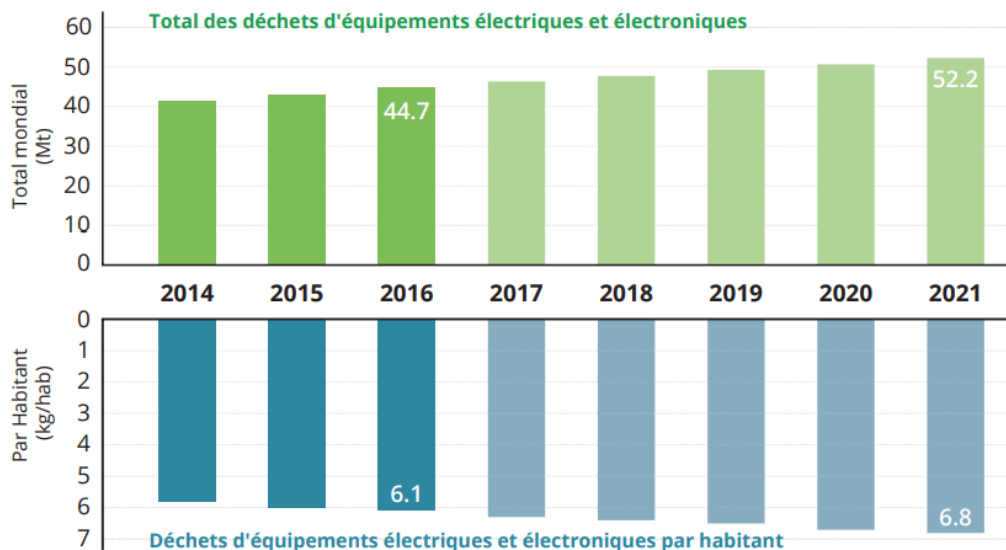


Figure 2: Production mondiale de déchets d'équipement électriques et électroniques (DEEE)
(Source : Global E-Waste monitor, 2017)

La quantité de DEEE produite dans le monde est l'équivalent de 6.8 kg de DEEE par habitant par an (kg/hab/an) en 2021 contre 6,1 kg/hab/an en 2016. Les études de Baldé et al., 2017, ont montré aussi que l'Asie était de loin la région qui a généré la plus grande quantité de DEEE, tirée par la Chine qui à elle seule produit 7.2 Mt, le Japon à 2,1 Mt et l'Inde à 2 Mt. Pour la production par habitant, c'est l'Europe qui vient en tête avec 16,6 kg contre 4,2 kg en Asie. En Afrique, la production des DEEE est encore faible par rapport aux autres continents mais elle connaît une croissance exponentielle ces dernières décennies à cause des tendances d'importation et d'utilisation des EEE. Dans le contexte ouest africain, la production intérieure des e-déchets variait de 650 milles et 1 million de tonnes par an avec le Ghana et le Nigéria qui présentent les taux les plus élevés, respectivement à 179 000 tonnes/an et à 1 100 000 tonnes/an. Au Sénégal, les DEEE représente 15 milles tonnes, avec une production par habitant qui passe de 0,8 kg en 2014 à 1 kg en 2016 (Baldé et al., 2017).

I.2. Problématique des DEEE en Afrique de l'Ouest

1.2.1 Recyclage informel

Les protocoles et la nature des déchets sont problématiques. Ainsi, dans la plupart des pays d'Afrique de l'Ouest, et en particulier au Sénégal, le recyclage des DEEE n'est pas encadré par le gouvernement. Aujourd'hui des décharges sauvages d'élimination ou de recyclage des DEEE

ont vu le jour. C'est le cas de Agbogbloshie, au Ghana considéré comme la plus grande décharge de recyclage informel des déchets électroniques (Figure 3), il en est de même au Sénégal avec la décharge de Mbeubeuss, qui abrite tous les types de déchets, y compris un secteur dédié aux DEEE.



Figure 3 : Recyclage des DEEE à Agbogbloshie, au Ghana (Filippi, 2020).

Les recycleurs emploient des techniques similaires à celles employées dans les infrastructures de recyclage européens à l'exception importante des dispositifs de protection des personnes, ainsi le démantèlement à l'air libre pour pouvoir récupérer des pièces contenant des métaux précieux sont pratiqués. Parfois, dans certains de ces sites de recyclage, la procédure de lixiviation par acides est employée pour extraire les métaux précieux (Au, Pt, Pd...) (Ackah, 2017). Le démantèlement des équipements s'effectue par le biais d'une barre de fer ou d'un marteau et de burin, sans d'équipement de protection. Or ces DEEE contiennent des éléments toxiques (plomb, cadmium, mercure, plastiques avec des retardateurs de flamme bromés) qui sont relâchés dans l'air, l'eau et les sols pendant ces processus de démantèlement et d'incinération. (Flipo, 2006).

Ainsi, au Sénégal, dans son instrument juridique principal de la gestion des déchets, il n'existe pas de réglementation spécifique à la gestion des DEEE (Dieng et al., 2018b). Pourtant le Sénégal a participé, ratifié et même adopté toutes les décisions qui ont été prises lors des différentes conférences sur l'environnement, à Rio et à Bâle. En effet, le pays ne fait pas l'exception de l'usage des DEEE comme moyens de récupération de matériaux précieux. Le recyclage informel des DEEE, bien que non encadré, est devenu un corps professionnel pour la plupart des jeunes de la communauté rurale qui travaillaient dans le secteur agricole. C'est une activité que l'on retrouve concentrée principalement dans la capitale, à Dakar. Aujourd'hui plusieurs sites de stockage, de démantèlement et d'incinération des équipements usagés ont vu

le jour. Ils sont dans la plupart du temps de petits hangars de 9 m² au maximum, intitulés sous le nom d'ateliers de recyclage ou de réparation des EEE et spécialisés à la récupération des composants par démantèlement (figure 4).



Figure 4 : Sites de recyclage des DEEE à Dakar (Source : Mor MBODJI ; 2019)

Les plus importants sites sont retrouvés à Dakar et ceux sont les sites de Mermoz, de Reubeuss, de Pikine et de la décharge de Mbeubeuss. Dans la capitale dakaroise, le recyclage des déchets électroniques s'effectue principalement à Mermoz et Mbeubeuss. Se trouvant dans la zone urbaine de Dakar, le site de Mermoz est constitué de plusieurs ateliers à ciel ouvert et est spécialisé en démantèlement des équipements (Figure 4.a). Tandis que Mbeubeuss, est une grande décharge à ciel ouvert qui reçoit la quasi-totalité des déchets solides de la région de Dakar (Figure 5). Une quantité importante de DEEE que les collectivités locales ramassent est retrouvée dans cette décharge. Le recyclage des équipements se fait principalement, dans ce site, par incinération (figure 5.a). Néanmoins, le démantèlement des équipements y est souvent pratiqué (Figure 5.b).



Figure 5 : Recyclage des DEEE à la décharge de Mbeubeuss (Enda, 2017)

Les différentes méthodes de manipulation des DEEE dans les sites retrouvés dans la capitale dakaroise sont similaires aux pratiques dans des sites de recyclage informel des e-déchets en Asie, comme en Thaïlande, au Vietnam, en Chine et aux Philippines. Dans ces pays, la collecte des DEEE et la récupération de métaux précieux comme le cuivre, l'or et l'argent sont effectuées souvent de manière anarchique sans aucune protection de l'environnement et de la santé humaine (Vaccari et al., 2019). Le site de Mermoz par exemple, les procédés de recyclage des e-déchets effectués par les artisans, sont comparables aux protocoles de recyclage dans un site situé à Bangkok en Thaïlande. Dans ce site, une communauté « Sue Yai Utit » utilise depuis des décennies les mêmes méthodes de recyclage des DEEE dans une zone urbaine (Damrongsiri et al., 2016). De même, la manipulation des DEEE à Mbeubeuss est semblable aux protocoles dans un site de recyclage des déchets au Bui Dau (village au Vietnam) (Oguri et al., 2018). Dans des champs autour de ce village, des fils et des câbles sont brûlés afin d'en récupérer le cuivre.

Des recycleurs qui récupèrent les éléments métalliques tels que le cuivre, l'aluminium et le plomb par démantèlement et incinération à l'air libre sans se protéger (pas de gant ni de masque). Après récupération des matériaux, les restes des équipements tels que les coques en plastique, les claviers, et les batteries sont jetés. En termes de proportion, 40% du poids des e-déchets était en général récupéré, tandis que les 60% restant étaient enfouis ou incinérés (Prakash et al., 2010).

Sur les sites de Dakar, les recycleurs récupèrent aussi les éléments métalliques tels que le cuivre, l'aluminium et le plomb par démantèlement et incinération à l'air libre sans se protéger (pas de gant ni de masque). Après récupération des matériaux, les restes des équipements tels que les

coques en plastique, les claviers, et les batteries sont abandonnés sur place. En termes de proportion, 40% du poids des e-déchets était en général récupéré, tandis que les 60% restant étaient enfouis ou incinérés (Prakash et al., 2010).

La plupart des DEEE recyclés dans les sites au Sénégal sont apportés par des récupérateurs de différents âges (entre 12 et 60 ans). Ils arpentent les rues à la recherche d'équipements électriques et électroniques usagés, qu'ils font ensuite revendre au kilo dans les principaux ateliers de recyclage (Figure 6). Les équipements collectés sont composés principalement d'appareils du secteur professionnel tels que les ordinateurs (bureau et portable) et les imprimantes. Les appareils récupérés sont ensuite acheminés vers les sites de recyclage spécialisés où ils sont stockés. Il a été constaté que 100% des groupes composés des recycleurs, récupérateurs ignoraient les dangers liés aux composants toxiques de ces déchets (Dieng et al., 2018b).



Figure 6 : Pesés des appareils usagés auprès des récupérateurs (Source : Mor MBODJI ; 2019)

Conclusion partielle

Au Sénégal, comme dans les autres pays africains, la filière informelle des DEEE est de plus en plus élargie. Plusieurs sites de recyclage ont vu le jour, l'extraction des métaux conduit également à relâcher des substances ou composants dangereux pour l'environnement (piles et accumulateurs, cartes électroniques etc...). Ces composants contiennent le plus souvent des éléments métalliques toxiques comme le Pb, Cd et le Hg.

Certains métaux présentent un danger pour l'environnement et pour les recycleurs, de plus la dispersion de métaux expose également les populations vivant à proximité à ces éléments métalliques, à travers l'eau, l'air, la poussière, les fumées ou les plantes cultivées sur des sols potentiellement pollués.

Le prochain chapitre étudiera les éléments métalliques dans l'environnement et leur impact sur l'écosystème.

Chapitre II : les métaux dans l'environnement

Introduction

Les métaux sont présents soit naturellement, car issus de la roche mère soit issus de l'activité humaine. Certains sont accumulés par les organismes (Pb) d'autres plus facilement détoxifiés (As). Ils peuvent persister dans l'environnement pendant de longues périodes. De plus, ils sont continuellement rajoutés dans les sols à travers différentes d'activités humaines. La majorité des éléments sont à la fois toxiques et essentiels à la vie (animaux, plantes et microorganismes), ce sont des oligoéléments (par exemple Zn, Cu et Mn). La toxicité est fonction de la dose mais aussi de la forme physico-chimique sous laquelle l'élément est absorbé.

Nous nous intéresserons à l'état de connaissance sur les sources des métaux dans les sols, puis nous présenterons l'apport constitué par les métaux issus des DEEE dans les sols, et les autres compartiments de l'environnement .

Le comportement des éléments métalliques dans les sols sera présenté afin de mieux connaître leur répartition, leur mobilité dans les sols ainsi que leur disponibilité pour les plantes. Et enfin, dans une dernière partie, nous évoquerons la toxicité de certains métaux et leurs effets à court et à long terme.

II 1. Sources des éléments métalliques

La présence et la répartition en éléments métalliques dans le milieu naturel peut être d'origine naturelle ou d'origine anthropique. Les éléments traces (Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Hg, Ba, Sb etc.) représentent ensemble 0.6% du total des métaux dans le sol, alors que les 12 majeurs : Si, Al, Fe, Ca, Na, Mg, K, Ti, P, Mn, S et Ba interviennent pour 99.4% (Baize, 2010)

II.1.1 Sources naturelles

Les éléments métalliques sont des éléments constitutifs de la croûte terrestre. Ils sont libérés lors de l'altération des roches mères qui sont à l'origine du sol. On définit ainsi un fond géochimique par la teneur originelle des éléments métalliques du sol en dehors de tout apport d'origine humaine (Bourrelier and Berthelin, 1998) (tableau 2). La composition naturelle des éléments dans les sols varie selon la nature de la roche et sa localisation. Elle dépend également des processus responsables de la formation du sol, à savoir l'activité de micro-organismes ainsi que des phénomènes de lixiviation de la roche.

Tableau 2: Concentrations de quelques métaux (en µg/g) dans la croûte terrestre (Diop, 2014)

Eléments métalliques	Croûte terrestre
Cd	0,1
Cu	50
Mn	950
Ni	80
Pb	14
Zn	75

Parmi les importantes sources naturelles, citons l'activité volcanique, l'altération des continents, la pluie et les incendies de forêts. La contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émissions volumineuses dues à une activité explosive, ou d'émissions continues de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma (Diop, 2014).

Le plus souvent, les éléments métalliques sont associés à des minéraux qui composent la roche magmatique plutoniques (ex : granites) ou volcaniques (basaltes) et métamorphiques (ex : schiste). (Sonney et al., 2005). Comme par exemple dans la ville de Dakar, au Sénégal, la géologie de la zone est caractérisée par des roches basaltiques représentées par des sols résiduels qui sont associés à des minéraux (Fe_2O_3 et Al_2O_3) riches en Fer et Aluminium (Fall and Sarr, 2006). La nature de cette roche influe alors sur le fond géochimique du sol.

II.1 2. Sources anthropiques

La concentration ainsi que la répartition des éléments métalliques dans l'environnement peut augmenter sous l'influence des activités humaines (Singh et al., 2010). Ainsi, l'augmentation des éléments métalliques dans l'environnement peut être liée à différentes sources comme les dépôts atmosphériques, les pratiques agricoles, les activités industrielles, minières, d'incinération et de stockage des déchets et des hydrocarbures (Boudenne et al., 2011). Les activités industrielles telles que la production de batteries, de matières plastiques et de produits phytosanitaires représentent une source importante d'éléments métalliques, pour l'environnement en général et pour les sols en particulier (Qasim, 2016).

L'extraction de métaux est une source très importante de contamination de sols depuis l'antiquité. Ainsi, l'extraction minière du XIX^{ème} siècle en Angleterre conduit encore de nos jours à une pollution très élevée de certaines zones à travers la circulation de sédiments. Des teneurs en zinc et plomb de 5000 à 12 000 mg/kg sont retrouvées à des dizaines de km de sites miniers du Yorkshire. Il en va de même pour l'arsenic souvent présent dans les résidus miniers d'extraction de cuivre, de gaz ou encore d'or, ainsi sa concentration peut atteindre 11 000 mg/kg dans des sols et sédiments (Macklin et al., 1994) Rawlin et al 2003). Des concentrations en métaux : Fe, Mn, Zn, Cu, Cr, Ni, Cd, Pb, dans les sols d'une ancienne mine de cuivre ont été retrouvées en Galice (Nord-Ouest de l'Espagne) (Testiati, 2012). De même les mines de cuivre conduisent à une augmentation des niveaux de métaux tels que Pb (>50 000 mg/kg), Zn (> 50 000 mg/kg) ou encore Sb (>3000 mg/kg) (Schreck et al 1999). Les opérations d'extraction de métaux et de broyage ainsi que l'évacuation de résidus, participent aussi de façon importante à la contamination des sols (El Hachimi et al., 2014)

Les activités urbaines comme la circulation automobile, la réparation de ces mêmes véhicules ainsi que diverses activités passées (fonderies etc.) dans des sites urbains sont responsables de concentration d'éléments métalliques particulièrement élevées dans l'environnement. Ainsi

dans la ville de New York 70% des sites de jardins urbains sont contaminés au plomb et dépassent les normes de qualité des sols ($Pb > 400\text{mg/kg}$), suite à l'activité urbaine passée (Mitchell et al., 2014).

Des études réalisées sur la caractérisation des éléments métalliques ont permis de mettre en évidence que les produits phytosanitaires sont également une des principales sources de pollution environnementale. Par exemple les pesticides, à base d'arsenic dont l'utilisation était répandue dans les années 1950, a contribué à une contamination des sols toujours présente (ADEME, 2007b). Les concentrations de Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe et Mn ont été évaluées dans différents engrais inorganiques (urée, superphosphate de calcium, sulfate de fer et sulfate de cuivre) et dans les pesticides (Gimeno-García et al., 1996). Les résultats obtenus de cette étude ont révélé des niveaux élevés des métaux dans produits phytosanitaires, et qui pouvaient contaminer les sols. Une étude menée dans une zone agricole dans la région d'Akkar au nord du Liban montre une contamination métallique des sols par les pesticides (Chbib, 2017). Des concentrations de $4,1\text{ mg/kg As}$; $7,8\text{ mg/kg Cd}$; $34,8\text{ Cu}$; $85,51\text{ mg/kg Ni}$; $36,4\text{ mg/kg Pb}$ et $76,3\text{ mg/kg Zn}$ ont été trouvées dans les sols.

II.1.2.1. Apports des éléments à travers le recyclage des DEEE

Après dispersion, les métaux suivent un cycle de transfert vers tous les compartiments de l'environnement via l'eau, l'air et les sols (Deng et al., 2006). (Figure 7)

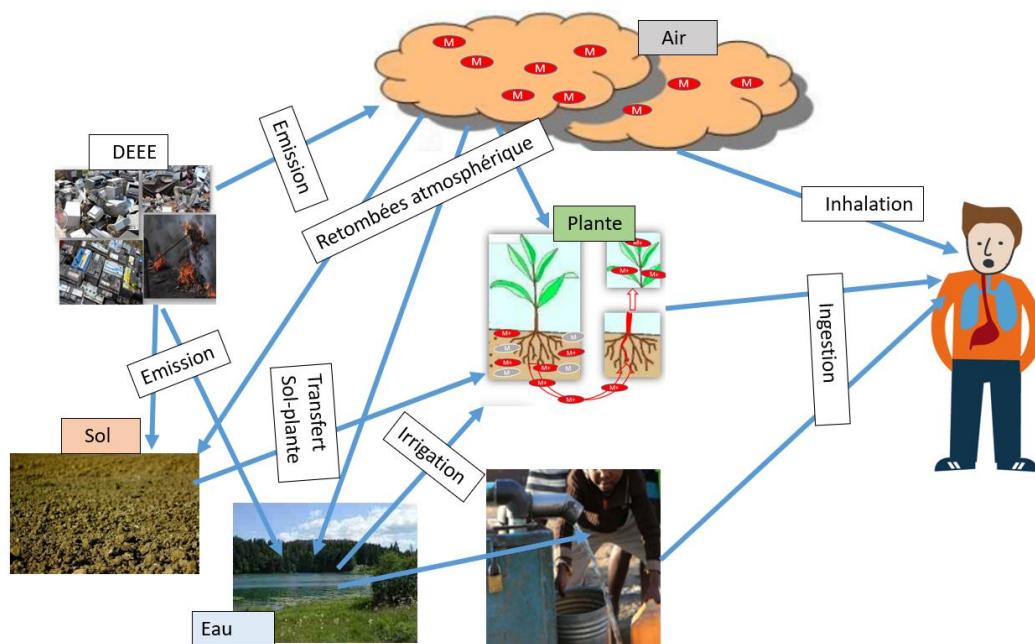


Figure 7 : Cycle de transfert des métaux vers les compartiments air, eau, sols et la population humaine

Compartiment air

L'émission des éléments toxiques dans l'environnement dépend de la méthode utilisée pour le recyclage des DEEE. Elle se fait à travers les particules atmosphériques qui portent les éléments métalliques. Le démantèlement des tubes cathodiques, par exemple, libère une variété de substances particulièrement toxiques telles que Pb, Cd, Hg, Zn, Ba et Sb (Tzoraki and Lasithiotakis, 2018). L'incinération des câbles électriques produit de la fumée et des cendres qui contiennent des concentrations élevées de métaux lourds, tels que Cu et Pb, qui pourraient se déposer sur les particules de l'atmosphère (Awasthi et al., 2016). Le Cr contenu dans l'encre d'imprimante, les disquettes, cassettes et LCD, peut se libérer dans l'atmosphère lors du démantèlement de ces derniers. Le recyclage des déchets électroniques par incinération produit des particules qui se dispersent dans l'air à travers la dispersion de fines poussières. Luo et al., 2011 ont constaté que l'incinération à l'air libre des DEEE dégageait une grande variété de métaux lourds qui contaminaient l'air. Une étude menée dans un site de recyclage des DEEE par démantèlement, à Agbogbloshie (au Ghana) a montré que la concentration des éléments Cu, Pb, Fe et Al, était très élevée (Caravanos et al., 2011). En Inde, une étude dans un site de recyclage informel des déchets électroniques a également montré la présence, à des niveaux élevés, du Cr, du Mn, du Cu et du Zn dans les poussières provenant des DEEE (Rautela et al., 2021). Ces poussières peuvent ensuite se répandre sur les sols et vers les eaux avoisinantes.

Compartiment sol

Les sols peuvent être fortement contaminés par les métaux lourds, en particulier par le plomb, le cadmium, le cuivre et le chrome, lors du recyclage inapproprié des déchets électroniques soit directement lorsque les débris sont déposés sur le sol soit à travers la chute de poussières (Halim and Suharyanti, 2020). Les niveaux de concentration sur les sols de décharge est élevé 139 mg/kg Cr, 5080 mg/kg Pb, 6060 mg/kg Cu et de 7010 mg/kg Zn (Ackah, 2019). De plus, les concentrations de Cd, Cu, Pb, Se, As et Zn étaient plus élevées dans les sols de surface des zones de recyclage des déchets électroniques de la zone industrielle de Mandoli, à Delhi, en Inde, par rapport à celles d'un site témoin non contaminé (Tzoraki and Lasithiotakis, 2018) . Ces concentrations sont proches de celles de résidus miniers (Remon et al., 2005). Les concentrations trouvées étaient de 160 ppm pour le Cu, 245 ppm pour le Zn et 680 ppm pour le Pb. De même, dans une mine de cuivre en Espagne, les teneurs en Cu (entre 273 et 5 241 mg/kg), Cr (entre 0,01 - 30 mg/kg), Zn (entre 73 et 894 mg/kg) relevées dans les sols étaient très faibles comparées aux concentrations au Ghana. Ceci révèle que les DEEE sont

d'importantes sources anthropiques de métaux dans les sols. En effet, Pradhan and Kumar, 2014 ont signalé qu'en Inde les DEEE sont les principales causes de la contamination des sols agricoles à proximité des zones de recyclage. Olafisoye et al., (2013) ont étudié l'impact de la contamination par les métaux lourds sur les sols à proximité des sites informels de traitement des déchets électroniques à Lagos (Nigéria). Les résultats de leur étude ont révélé la présence de concentrations élevées de Cd, Cr, Zn, Pb et Ni.

A Dakar, plusieurs alertes d'intoxication au Plomb d'un quartier situé sur la banlieue de Dakar (NGagne Diaw) ont conduit à mettre en évidence une forte contamination par le plomb en raison du recyclage informel de batteries automobiles (acide plomb). Des teneurs de plomb dans les sols pouvant aller jusqu'à 126 840 mg/kg ont été conduites à des intoxications sévères (Camara et al., 2010). La caractérisation chimique des sols contaminés par l'activité de recyclage de DEEE, a permis d'identifier la présence d'éléments traces métalliques (As, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb et Zn) à des concentrations allant jusqu'à 226 mg/kg As ; 35 mg/kg Cd ; 11 596 mg/kg Pb ; 4768 mg/kg Zn ; 4562 mg/kg Cu ; 659 251 mg/kg Fe et 3843 mg/kg Mn (Faomowe Foko et al., 2021).

Compartiment eau

Les métaux présents dans les sols peuvent être transférés vers les eaux de surface et souterraines par ruissellement, diffusion et percolation. En Inde, une contamination des eaux de surface, par des métaux (As, Cr, Pb et Cd), dans la zone de recyclage des déchets électroniques à Mandoli (New Delhi) a été notée comparée aux valeurs guides de l'OMS (Pradhan and Kumar, 2014) Idrees et al., (2018).. En effet, les concentrations étaient de 0,4 mg/l As, 0,6 mg/l Cr, 0,4 mg/l Pb et 0,05 mg/l Cd. Les travaux de Singh et al., (2018) sur l'évaluation de l'exposition des travailleurs de recyclage informel des DEEE, ont révélé que les teneurs en Hg (8,12 mg/l), As (3,25 mg/l) et Zn (0,35 mg/l) dans une rivière à proximité du site de traitement des e-déchets étaient préoccupantes. Or, tous ces éléments métalliques peuvent être transférés via l'eau vers les sédiments, la biomasse et les sols.

Biomasse

Les plantes qui poussent (légumes, céréales, plantes sauvages) dans les sols contaminés peuvent être soumises aux éléments métalliques au même titre que les sols, par simple dépôt des contaminants à la surface des plantes. De plus la plante peut également accumuler les métaux

au moyen de son système racinaire. Ainsi la surface et le cœur de la plante peuvent être contaminées. Luo et al., (2011) ont rapporté que des légumes, cultivés au voisinage d'un site d'incinération des déchets électroniques en Chine, ont été contaminés par le plomb et le cadmium. Les niveaux de concentration étaient de 143,2 mg/kg pour le plomb et de 1,59 mg/kg pour le cadmium. Il a été signalé au Nigéria, une contamination des plantes produites à proximité d'une zone de recyclage des e-déchets (Olafisoye et al., 2013). Les concentrations les plus élevées des éléments Pb, Zn, Cr, Cd et Ni étaient de 32,25 mg/kg, 10,20 mg/kg, 1,82 mg/kg, 0,13 mg/kg et 5,40 mg/kg respectivement. Les éléments métalliques Zn, Cu, Cd, Pb et Hg ont été évalués dans les sols et légumes cultivés au Pakistan (Ahmad et al., 2019). Les résultats de ces travaux montrent, dans les échantillons de sol, des concentrations de 37,9 – 66,26 mg/kg Zn ; 8,32 – 1640 mg/kg Cu ; 0,42 – 1,92 mg/kg Cd ; 0,98 – 4,42 mg/kg Pb et 0,84 – 1,84 mg/kg Hg. Les légumes ont été trouvés contaminés par Zn, Cu, Cd et Pb, présentant des concentrations de 10,96 – 30,12 mg/kg, 2,86 – 10,12 mg/kg, 0,32 – 2,37 mg/kg et 0,37 – 22,12 respectivement. De même au Nigéria des choux produits sur un sol pouvant concentrer jusqu'à 1696 mg/kg en Mn contiennent quant à eux 300 mg/kg en cet élément alors que des tomates cultivées sur un sol aussi chargé en Mn ne concentrent que 27 mg/kg en cet élément (Gebeyehu et al 2020).

II.2. Le comportement des éléments métalliques dans les sols

La teneur totale d'un élément dans le sol est un facteur essentiel cependant la répartition sous ses différentes formes physico-chimiques gouverne sa toxicité et sa biodisponibilité. Selon les conditions physico-chimiques, les éléments métalliques sont susceptibles de changer de formes (plus ou moins solubles) et de se déplacer vers d'autres composants du sol (Peralta et al., 2020). Ces changements jouent un rôle important sur leur comportement en les rendant plus ou moins mobiles dans les sols ou plus moins biodisponibles. La mobilité et la biodisponibilité sont deux principaux facteurs qui conditionnent le danger réel d'un élément.

II.2.1. La Spéciation

La spéciation désigne la forme chimique et structurale sous laquelle se trouve un élément métallique (Qasim, 2016). Elle varie en fonction de la composition chimique et de l'activité de certains micro-organismes présents dans les sols. Aussi, les changements environnementaux naturels et anthropiques influencent-ils fortement leur comportement car la forme d'association dans laquelle ils se produisent peut être modifiée (Filgueiras et al., 2002).

La concentration totale des métaux dans les sols ne représente pas toujours la fraction disponible pour les organismes et/ou les plantes (Fernández-Ondoño et al., 2017) et ne donne pas beaucoup d'informations sur leur mobilité et leur toxicité. La détermination des formes chimiques des métaux donne plus d'informations sur leur mobilité, leur disponibilité et leur toxicité (Mocko and Waclawek, 2004).

II.2.2. La mobilité

Elle est définie par la potentialité d'un élément à se déplacer d'un compartiment (fortement retenu) à un autre (moins énergiquement retenu) du sol (Baize, 1997), à changer de forme chimique à une autre ou à passer d'une phase à une autre (Juste, 1988). Ce processus de transfert se fait entre les phases solide et liquide et dépend de la phase porteuse (ou phase de rétention des métaux). Leur passage dans le liquide interstitiel du sol est contrôlé par la forme sous laquelle ils se trouvent dans la phase solide, à savoir: forme échangeable, complexée à la surface des constituants du sol, ou coprécipitée (figure 8).

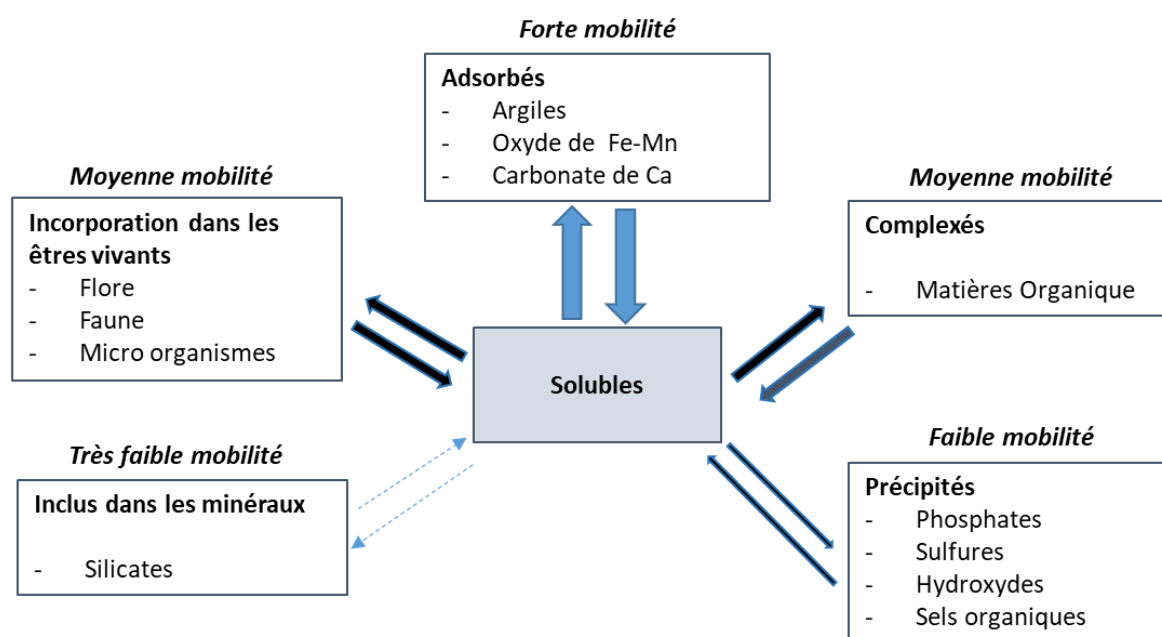


Figure 8 : Mobilité des éléments métalliques dans les sols (Doelsch et al., 2005)

Un ensemble de constituants des sols tels que les minéraux (argiles, silicates, hydroxydes de fer, d'aluminium et de manganèse, carbonates, sulfates et phosphates) et la fraction organique héritée de l'activité biologique sont impliqués dans ce processus. Les variations de conditions

physico-chimiques telles que le pH, la salinité, la température, l'humidité et la quantité de matières organiques dans le sol, peuvent influencer la mobilité des éléments dans le sol tout en les faisant passer d'une forme à une autre. Ces influences mettent donc en jeu des mécanismes qui dépendent des processus de dissolution/précipitation, désorption/adsorption et complexation (Bourrelier and Berthelin, 1998). Ils interviennent donc dans les transferts des métaux entre les phases liquide et solide dans les milieux naturels. L'élément métallique mobile se retrouve dans le liquide interstitiel du sol sous forme d'ions libres et de complexes inorganiques et organiques (Ge et al., 2000). C'est sous cette forme qu'ils peuvent se déplacer d'un compartiment vers un organisme récepteur (Liénard and Colinet, 2014). On parle ainsi de biodisponibilité.

La spéciation des éléments métalliques peut être étudiée par la méthode d'extraction séquentielle (Tessier et al., 1979). Cette méthode permet de différencier les fractions métalliques à forte et moyenne mobilité : fraction échangeable ou liée aux carbonates, fraction liée aux oxydes Fe-Mn et fraction liée à la matière organique. La fraction non mobile ou fraction résiduelle est liée par exemple aux structures silicatées. Ces différentes méthodes seront décrites dans le chapitre III.

II.2.3. La biodisponibilité

C'est l'aptitude d'un élément de passer d'un compartiment quelconque du sol à un être vivant (microorganisme, végétal, animal, ou Homme) (Baize, 1997). Dans le contexte d'une plante, la fraction biodisponible d'un métal correspond à la capacité de ce dernier de passer en solution et d'être absorbé par la plante. On parle aussi de phytodisponibilité. On distingue trois définitions (ISO-17402, 2008) (figure 9)

Disponibilité environnementale : qui résulte de processus physico-chimiques régissant la fraction mobile de l'élément métallique entre la phase solide et la phase liquide du sol, et potentiellement disponible pour les organismes. Ainsi chez les plantes, la disponibilité des métaux désigne la concentration des métaux dans les racines résultant de l'interaction sol-plante et qui dépend principalement de la forme chimique de ces éléments dans le sol (Peijnenburg and Jager, 2003).

Biodisponibilité environnementale : représente la fraction du composé environnementalement disponible qu'un organisme absorbe par des processus physiologiques. Cette fraction peut conduire à l'accumulation de la substance dans l'organisme. (Harmsen et al., 2005) ont

considéré que ce concept était spécifique de la plante cible mais aussi au temps d'exposition des racines de cet organisme au sol contaminé.

Biodisponibilité toxicologique : elle correspond à la concentration du contaminant accumulé dans l'organisme ou à la mise en évidence d'effet toxicologique.

Comme la mobilité, les caractéristiques physico-chimiques (pH, matière organique, humidité etc.) et la spéciation chimique et minéralogiques des éléments dans le sol sont des facteurs essentiels qui peuvent influencer la biodisponibilité des métaux. En termes de danger et de risque de pollution, de nombreux auteurs estiment que la toxicité des éléments métalliques résulte de leur forme biodisponible (Scheifler et al., 2003; van Straalen, 2002). C'est un paramètre essentiel d'évaluation de danger et de risque de contamination (Peijnenburg et al., 2007).

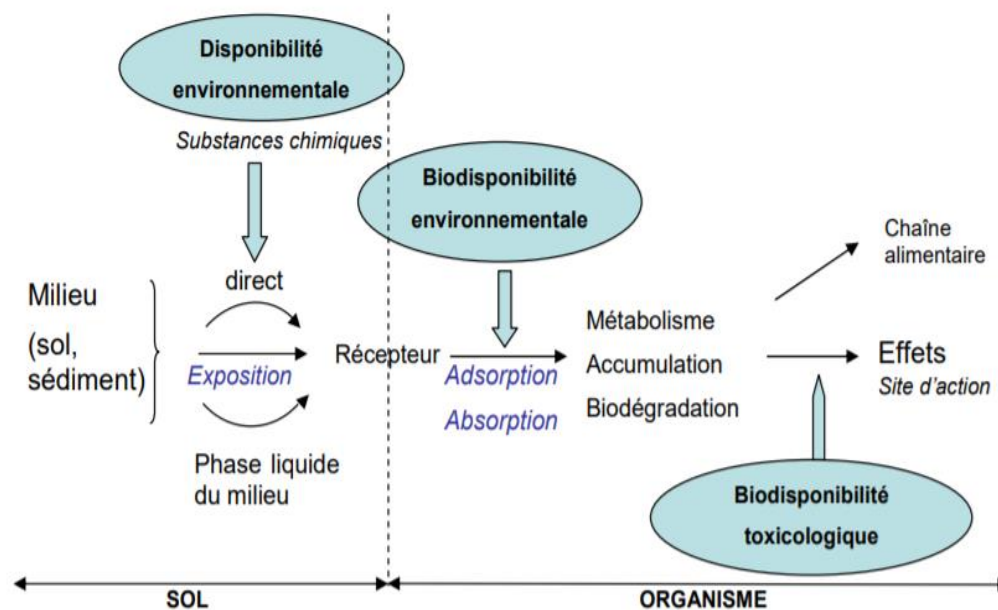


Figure 9 : Les trois composantes du concept de biodisponibilité des éléments métalliques dans le sol et les organismes (Akesse, 2014)

II.3. Impact sanitaire des éléments métalliques

Des risques pour la santé humaine sont associés à la contamination de l'environnement (sols, eaux, air, plantes) par les éléments métalliques (OMS, 2007). L'organisme humain peut être exposé aux éléments métalliques toxiques de façon directe ou indirecte.

L'intoxication directe est issue d'un contact cutané avec des métaux, d'inhalation de particules en suspension sur l'air et d'ingestion de poussières ou de sol contaminées (Perkins et al., 2014). Des effets sanitaires peuvent aussi survenir par une contamination indirecte aux éléments métalliques provenant de l'eau de consommation ou de la chaîne alimentaire.

II.3.1 Exposition et toxicité des éléments métalliques

De façon générale, les éléments métalliques ont des effets toxiques sur les êtres vivants plus ou moins importants. Toutefois, des éléments comme le Cu, Zn, Mn et Se, sont indispensables pour les organismes vivants. Le cadmium, le mercure et le plomb n'ont pas de telles fonctions et sont toxiques à très faibles doses. Au-delà d'une certaine concentration, la plupart des métaux deviennent toxiques. Certains éléments métalliques tels que Pb, Cd, As et Hg sont cancérigènes et peuvent dégrader les systèmes respiratoires, cardiovasculaires, immunitaires et reproductifs des individus (OMS, 2007). L'effet des métaux sur l'organisme dépend de leurs concentrations, de leur spéciation, de leur biodisponibilité et de leur capacité à entrer dans la chaîne alimentaire. Ainsi un potentiel risque sanitaire deviendra réel si l'élément, du fait de sa dispersion, imprègne l'organisme par une ou plusieurs voies de pénétration. Cela dépend de plusieurs facteurs, dont la voie de pénétration, la dose des métaux absorbés ainsi que la durée ou la fréquence d'exposition (Bensakhria, 2018).

Les éléments métalliques peuvent pénétrer dans l'organisme humain par différentes voies : par voie orale (par ingestion) qui constitue la voie d'entrée fréquente pour les éléments toxiques (aliments et eaux contaminés) ; ou par voie pulmonaire (par inhalation) qui constitue la voie principale d'entrée pour les recycleurs, et par voie cutanée (par absorption).

La toxicité d'une substance peut être définie comme sa capacité de produire des effets nocifs chez un organisme vivant. On distingue principalement deux types de toxicité : toxicité aiguë et toxicité chronique

La toxicité aiguë concerne les effets nocifs provoqués par une seule exposition à une forte dose et unique d'élément métallique (par ingestion, voie respiratoire ou cutanée) ne dépassant pas 24H, de caractère plutôt accidentel. Les substances toxiques peuvent provoquer des manifestations d'intoxication qui se développent rapidement en général et qui peuvent être mortelles (Bensakhria, 2018). Elle est déterminée, dans les études expérimentales chez l'animal par la DL₅₀ (pour les voies orale et cutanée). La DL₅₀ est définie comme la dose qui est censée

provoquer la mort à 50 % des individus dans les études expérimentales chez l'animal. On parle de concentration létale ou CL₅₀ lors que la voie d'exposition est respiratoire.

Le tableau 3 est un exemple issu de la littérature qui présente la DL₅₀ d'éléments métalliques lors d'une intoxication par voie orale chez le rat.

Tableau 3 : DL₅₀ et indice de toxicité des quelques éléments métalliques et métalloïdes

Métaux et composés	DL50 (mg/kg de poids corporel)	Références
Cu	15 - 2000	(INERIS, 2019)
Cr	52 - 113	(INRS, 2019)
Pb	> 2000	(INERIS, 2016)
Hg	10 - 40	(INRS, 2014)
As	5 - 100	(INRS, 2006)
Sb	> 20 000	(INERIS, 2007)
Ba	118	(INERIS, 2012)
Classification des produits chimiques selon leur toxicité		
Niveaux de toxicité		DL50 Orale (rat)
Extrêmement dangereux		< 5
Très dangereux		5 à 50
Modérément dangereux		50 à 2000
Légèrement dangereux		> 2000
Peu susceptible de présenter un danger aigu		5000 ou plus

La toxicité chronique désigne les effets nocifs dus à une exposition répétée au métal. C'est une toxicité par accumulation de l'agent toxique (accumulation de petites doses) dans le corps qui provoque à long terme des effets nocifs pour la santé. L'exposition, à long ou à court terme, peut se traduire par l'apparition d'effets pathologiques allant des perturbations métaboliques au cancer. Ainsi, les métaux peuvent entraîner des effets toxiques au niveau des organes comme

le foie, le rein, le cerveau, les systèmes digestif et cardio-vasculaire et l'appareil reproducteur. (Lamprea, 2009)

Des études toxicologiques ont montré que l'exposition humaine aux contaminants métalliques tels que le Zn, Pb, Cr et Cd, issus des déchets électroniques, peut engendrer des troubles respiratoires, reproductifs, génomiques et endommagement du système nerveux central (Grant et al., 2013). Il est également à noter que l'exposition aux éléments traces métalliques par le recyclage des déchets électroniques ait des effets cancérigènes et des propriétés de perturbation endocrinienne (Leung et al., 2006; Sepúlveda et al., 2010). Les éléments métalliques tels que l'As, le Cd, le Hg et le Pb sont connus pour être cancérigènes. Dans une étude menée à Lagos, au Nigéria, sur les effets sanitaires liés à l'exposition au DEEE, des chercheurs ont signalé des cas de cancer sur des travailleurs qui ont passé au moins 6 ans dans des sites de recyclage déchets électroniques (Alabi and Bakare, 2015). Des maladies chroniques et graves telles que la détresse respiratoire et le cancer du poumon sont également associées à l'exposition à l'As, Cd, Cr(VI) et Ni (Leung et al., 2006).

II.3.2. Migration et accumulation des éléments métalliques dans les plantes

La contamination des sols, particulièrement les sols maraîchers, et des cultures (légumes, fruits, céréales) par les éléments traces métalliques tels que Pb, Cd, Ni, Sb, Ni, Cr, Cu, Mn et Zn est devenue problématique en raison de leur caractère toxique et de leur nature non biodégradable (Radwan and Salama, 2006a). En effet, la migration sols-plantes des éléments métalliques est un phénomène du cycle naturel des métaux dans les sols. Toutefois, une partie des métaux accumulée dans les différents tissus et organes des plantes peut être résultant d'une absorption de ces éléments dans les sols par les racines. Lorsque les éléments métalliques sont absorbés par les racines ou les feuilles des végétaux, ils peuvent se concentrer de manière variable ou préférentielle dans ces différentes parties de la plante (feuilles, tiges et racines). La racine est la principale voie d'accès des éléments métalliques dans les plantes (Mombo et al., 2016). Le transport foliaire devient important quand les métaux se déposent sur les feuilles suite à une pollution atmosphérique. Les organes d'une plante ont des capacités différentes à accumuler les métaux lourds. En règle générale le classement par ordre décroissant est le suivant : racine> feuille> tige> fruit> graine (Akesse, 2014).

La consommation d'aliments est l'une des principales voies d'exposition de l'organisme humain aux éléments métalliques (Radwan and Salama, 2006a). Les plantes légumineuses

représentent les principaux aliments consommés par la population mondiale (Mombo, 2016). Ainsi, les plantes peuvent accumuler des éléments métalliques toxiques qui se concentrent après ingestion, dans certains organes cibles comme les reins, le foie, etc. Des effets toxiques tels que des symptômes, dysfonctionnements, anomalies ou maladies, sont alors observés (Mombo, 2016).

Si les facteurs, exposition, dose et effets toxiques ainsi que leur relation, sont bien connus et mesurés, il est alors possible d'évaluer le risque sanitaire qui permet de déduire ou de prédire les effets chez l'Homme. Ce dans le but de mettre en place une surveillance des éléments reconnus pour leur toxicité les aliments.

II.4. Evaluation du risque sanitaire des éléments métalliques

L'évaluation du risque sanitaire s'inscrit dans le cadre de l'étude d'impact. C'est une approche basée sur l'évaluation de la toxicité et de l'exposition, et aide à la description, à l'évaluation et à la prévention de problèmes de santé complexes. Elle est utilisée pour estimer les effets sur la santé qui pourraient résulter de l'exposition à des substances chimiques cancérogènes (à effets sans seuil) et non cancérogènes (à effets avec seuil). Comme nous l'avons abordé précédemment, l'exposition aux éléments métalliques dans notre environnement direct et dans la chaîne alimentaire pourrait être un problème de santé humaine. Dans cette étude, l'exposition par voie ingestion sera évaluée à partir des légumes consommés par la population de notre zone d'étude.

La démarche d'évaluation du risque pour la santé humaine comporte quatre étapes fondamentales : l'identification des dangers, l'évaluation de la toxicité (dose-réponse), l'estimation des expositions, et la caractérisation des risques.

II.4.1 Identification des dangers

Essentiellement qualitative, l'identification des dangers, a pour but de recenser les substances chimiques potentiellement toxiques, et de déterminer leurs concentrations et leur distribution spatiale. C'est une étape qui met en exergue les effets chroniques, car en environnement, c'est plus la répétition des doses qui perturbe les organismes qu'une dose importante aiguë (Bourrelier and Berthelin, 1998).

II.4.2 Evaluation de la toxicité

Elle vise à identifier les éléments présents dans la matrice étudiée et de définir la nature de la relation entre l'exposition à la substance chimique et un effet. Les valeurs toxicologiques de références (VTR) sont les indices caractérisant la relation entre l'exposition de l'homme à un élément substance toxique et l'occurrence ou la sévérité d'un effet nocif observé (Sabine et al., 2006). Pour les expositions par voie orale aux substances avec seuil, des doses de références (RfDs) ou doses journalières admissibles ou tolérables (DJA ou DJT exprimées en mg/kg/j) ont été établies comme VTR. Elles sont dérivées d'études sur des animaux utilisant le principe de NOAEL « *No Observed Adverse Effect Level* ou Aucun niveau d'effet observable ». La NOAEL est le plus fort niveau d'exposition n'ayant pas provoqué d'effets observable (Sabine et al., 2006). Chez l'Homme une extrapolation est faite en divisant au moins par 100 pour tenir compte des incertitudes (Bourrelier and Berthelin, 1998). Dans ce travail le chrome a été identifié comme potentiel danger pour les populations consommatrices des légumes produits dans la zone d'étude.

II.4.3 Estimation des expositions

Elle permet d'identifier le milieu ou les milieux contaminé par les éléments chimiques, les populations exposées (type, taille, poids) et d'estimer l'intensité (concentration dans l'environnement), la fréquence et la durée des expositions (temps de contact avec la substance en jour et années). Ainsi, dans ce travail, l'estimation de l'exposition a été réalisée en déterminant la dose journalière d'exposition (DJE en mg/kg/j) des éléments métalliques identifiés dans les aliments (légumes) par ingestion par les adultes de la zone d'étude.

II.4.4 Caractérisation des risques

C'est l'étape ultime de la démarche de l'évaluation des risques sanitaires. Elle permet de synthétiser en intégrant toutes les données recueillies au cours des trois premières étapes afin d'arriver à des estimations quantitatives des indices de risque et de danger. Elle exprime le ou les risques cancérigènes ou non cancérigènes, attendus sur une population en fonction des expositions. Concernant cette étude, pour les effets avec seuil (non cancérigènes), le quotient de danger des métaux dans l'aliment (QD : rapport de la DJE et de la DJA) et l'indice de risque (IR : somme des QD dans l'aliment) sont calculés. Si le rapport du QD ou IR est supérieur à 1, des effets sont susceptibles de se produire parmi la population exposée.

L'évaluation du risque sanitaire, dans la présente étude, est réalisée à partir des recommandations de l'USEPA à l'aide des équations qui seront présentées dans la partie 2 (Matériel et Méthodes).

Conclusion partielle

Ce chapitre sur les éléments métalliques a permis de faire une synthèse bibliographique d'une part sur les principales sources anthropiques et devenir des métaux dans l'environnement. D'autre part, le transfert des éléments métalliques de l'environnement vers les plantes et leur toxicité chez l'homme a été étudié ce qui nous a permis d'établir la méthode et la démarche de l'évaluation des risques sanitaires non cancérogène liée à l'ingestion d'aliments contaminés.

Le chapitre suivant présentera les différentes méthodes analytiques et instrumentales permettant de déterminer les éléments métalliques dans l'environnement et particulièrement dans la matrice solide.

Chapitre III : analyse des éléments métalliques

Introduction

De nombreuses techniques conventionnelles telles que la spectrométrie d'absorption atomique (AAS) et les plasmas à couplage inductif avec analyse par spectrométrie optique ou de masse (ICP-MS, ICP-OES) ont été entreprises pour la détermination d'éléments métalliques dans différentes matrices (Fink et al., 2001). Ces techniques ont d'excellentes performances analytiques mais nécessitent souvent une préparation des échantillons. La minéralisation est réalisée principalement par un acide ou mélange d'acides minéraux qui permet la solubilisation complète de l'échantillon dans l'intérêt de déterminer la concentration totale des métaux. La mise en solution est généralement assistée par chauffage utilisant un chauffage électrique conventionnel ou des micro-ondes.

Cependant, pour déterminer les formes d'association et la teneur des éléments métalliques mobiles et biodisponibles dans le sol, différents tests d'extraction chimiques ont été développés. Ces tests font appel à l'utilisation d'agents chimiques qui permettent d'extraire et d'isoler les éléments métalliques associés aux différents constituants du sol : les extractions simples (utilisation d'un seul réactif) et séquentielles (utilisation de plusieurs réactifs sur le même échantillon).

Pour effectuer des analyses rapides et éventuellement sur site, les techniques d'analyse par spectrométrie de fluorescence X (XRF) et par spectroscopie sur plasma Induit par laser (LIBS) ont été développées (Bettinelli et al., 2000). En raison de leur rapidité, de leur facilité en mise en œuvre et de leurs caractéristiques de sans prétraitement, Les techniques XRF et LIBS sont utilisées le plus souvent pour identifier et quantifier les éléments métalliques dans les échantillons solides.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons aux différentes techniques d'analyse qui sont employées dans nos expérimentations pour déterminer les éléments métalliques dans les sols et les légumes : l'analyse par spectrométries plasmas (ICP et LIBS) ainsi que par fluorescence X.

III.1. Méthode d'analyse classique des éléments métalliques

Plusieurs revues ont montré la pertinence d'utiliser l'ICP comme méthode analytique pour la détermination des éléments métalliques des DEEE (Mello et al., 2015; Santos et al., 2011). Cette technique est souvent associée à une préparation de l'échantillon par minéralisation, l'analyse en solution permet un étalonnage simple de l'instrument tout en assurant des limites de détection basses.

III.1.1 Détermination de la teneur totale en élément

III.1.1.1 Les échantillons d'analyse

La détermination des éléments chimiques générés par les DEEE peut être réalisée sur différents types d'échantillons, les DEEE eux-mêmes, il s'agit de matières plastiques, de résidus de câbles contenant polymère et métaux ainsi que des écrans et pièces plus imposantes. L'étude du transfert des éléments issus des DEEE se fait généralement à travers des prélèvements de sol, d'eau, de sédiments, de cendres, de particules atmosphériques, ou encore de broyats de polymères. Pour l'évaluation des concentrations de cinq métaux fréquents (Cu, Zn, Cd, Sb et Pb), Tokumaru et al., (2017) ont effectué des prélèvements de sol, de sédiments, de produits alimentaires et de cheveux humains, à côté d'un site de recyclage des DEEE au Ghana. Pour déterminer les éléments métalliques dans les DEEE, Mello et al., (2015) ont prélevé des polymères plastiques dérivés de déchets d'équipements électroniques et électriques pour l'analyse de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Zn, Hg et Br. Gullett et al., (2007) quant à eux, ont collecté des particules d'air et de cendres pour rechercher les métaux provenant de l'incinération à l'air libre des déchets électroniques.

Les travaux de (Gullett et al., 2007; Hibbert and Ogunseitan, 2014; Mello et al., 2015; Santos et al., 2011; Tokumaru et al., 2017), portent sur des matrices très variées, : sol, sédiments, polymères plastiques, cendres, particules atmosphériques, cheveux humains et produits alimentaires. Les auteurs évaluent le transfert d'un compartiment de l'environnement à l'autre : du sol vers les eaux ou encore du sol vers les cultures réalisées sur ces sols. Aussi, pour s'adapter à tout type de matrice, la mise en solution des échantillons suivie d'une analyse ICP est mise en œuvre par ces auteurs.

III.1.1.2 La minéralisation des échantillons

La minéralisation ou la mise en solution d'échantillons des DEEE en vue d'analyse par ICP est essentielle (Akortia et al., 2017 Ángel Aguirre et al., 2013; Butler et al., 2008; Castro and Pereira-Filho, 2018; Cruz et al., 2015; Iop et al., 2017; Longas et al., 2009; Oguri et al., 2018; Olubanjo et al., 2015; Pereira et al., 2011; Ritter et al., 2004; Sastre et al., 2002; Zheng et al., 2015). Elle consiste à utiliser un acide ou un mélange d'acides pour transformer les composés incluant le métal cible en forme soluble dans l'acide. Ce type de minéralisation se fait par chauffage à de hautes températures (micro-ondes, au four, à la plaque chauffante ou aux cellules de réaction fermées). Ainsi, dans tous les protocoles de mise en solution des échantillons, c'est ces deux paramètres (réactifs et chauffage) qui conditionnent l'efficacité de la minéralisation.

- Le choix de l'acide

Le choix d'un ou de plusieurs de ces réactifs dépend non seulement de leurs pouvoirs respectifs à solubiliser l'échantillon d'intérêt, mais aussi à la technique d'analyse choisie. La mise en solution des échantillons environnementaux, afin de déterminer les métaux émanant des DEEE, est réalisée le plus souvent avec des acides forts suivants ou leur mélange.

L'acide nitrique (HNO_3) est le réactif le plus employé pour la minéralisation d'échantillons environnementaux en raison de ses capacités oxydantes. Il possède un point d'ébullition faible ce qui entraîne des temps de mise en solution long. Il est souvent mélangé avec d'autres réactifs comme l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique ou le peroxyde d'hydrogène afin d'améliorer la mise en solution par une dissolution complète de la matrice.

L'acide sulfurique concentré (H_2SO_4) est un acide à pouvoir oxydant faible. Comme le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), le H_2SO_4 est un réactif très utilisé, en mélange, avec l'acide nitrique (HNO_3) pour améliorer la mise en solution des matières organiques et des métaux afin d'augmenter sa capacité oxydante. Toutefois, sa haute température d'ébullition (338°C) peut produire des pertes en volatils des éléments comme As, Hg et Se. L'acide chlorhydrique concentré est un faible agent réducteur qui est très employé pour la minéralisation des matrices très complexes, notamment les matrices inorganiques. Utilisé seul pour la minéralisation des matrices inorganiques, le chlore va induire à des interférences sur beaucoup d'éléments lors de l'analyse d'As par ICP-MS en l'absence de fort pouvoir de résolution ou de gestion adaptée des interférences.

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) appelé encore eau oxygénée (solution aqueuse) est un agent chimique qui possède à la fois des propriétés oxydantes (ex : vis-à-vis ions iodures) et réductrices (ex : vis-à-vis ions permanganates. Il n'est jamais employé, seul, pour la mise en solution d'échantillons solides. Toutefois, pour fortifier les propriétés oxydantes, d'autres réactifs de minéralisation peuvent être utilisés tels que l'acide nitrique et l'acide sulfurique.

Le tableau 4 résume les différentes propriétés de réactifs de minéralisation des échantillons solides pour le dosage des éléments métalliques.

Tableau 4 : Propriétés principales d'acides de mise en solution d'échantillons pour la détermination des éléments métalliques

	HNO₃	H₂SO₄	HCL	H₂O₂
Concentration	68%	98%	36%	30%
Acide commercial				
Molarité	16 M	18 M	12 M	10 M
Pouvoir oxydant	Fort	Faible	Réducteur	
Température d'ébullition	122°C	338°C	110°C	106°C

- Modes de chauffage

Les protocoles de mise en solution sont couramment assistés par des modes de chauffage tels que la plaque chauffante, le four et les micro-ondes.

La méthode de minéralisation par acides assistée par micro-ondes sous hautes température et de pression est de plus en plus employée (Hassan et al., 2007). Parmi ses avantages, par rapport aux méthodes classiques, un temps de minéralisation court est supposé être mieux adopté pour empêcher des pertes de certains éléments métalliques volatils (Falciani et al., 2000). Seulement de petits volumes de réactifs sont nécessaires, une meilleure efficacité de mise en solution sous de hautes températures et de pression, un gain de temps considérable, des procédures plus reproductibles et un meilleur environnement de travail (Agazzi and Pirola, 2000).

La minéralisation, par acide ou mélange d'acides, assistée par micro-onde a été utilisée par de nombreux auteurs dans leurs protocoles pour faciliter la détermination des éléments métalliques dans leurs échantillons. Pereira et al., (2011) l'ont utilisé pour évaluer des méthodes de minéralisation d'échantillons de polymères et de déterminer les éléments tels que As, Bi, Cd, Co, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sr, Ti, V et Zn par ICP-MS et ICP-OES. Dans cette étude, pour préparer les échantillons, la minéralisation des polymères a été basée sur la combustion induite et l'acide, assistés par micro-ondes (MIC et MW-AD). Pour ce faire, les auteurs ont utilisé des acides dilués ou concentrés, le HNO_3 et le HCl . Des masses d'échantillons comprises entre 50 et 400 mg ont été mis en solution à l'aide de HNO_3 seul ou de mélange de HNO_3 et de HCl avant de lancer le programme de chauffage par micro-ondes.

En résumé, différents protocoles de mise en solution (par acides et assistée par micro-ondes ou par chauffage classique) ont été décrits par beaucoup d'auteurs dans leurs publications (tableau 5).

Tableau 5 : Méthodes d'analyse chimique des éléments métalliques.

Echantillons	Analytes	Protocole de minéralisation		Technique d'analyse	Références
		Réactifs	Mode de chauffage		
Aliments	Cd, Cu, Mn, Pb, Sb et Zn		Micro-ondes	ICP-OES	(Oguri et al., 2018)
Polymères DEEE	As, Br, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb et Zn	HNO ₃	Micro-ondes et MIC	ICP-MS et ICP-OES	(Mello et al., 2015)
Sol	Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sn, Sr, V et Zn	HNO ₃ /HCl	Micro-ondes	ICP-OES	(Cetin, 2014)
Sol	Pb, Cd, Cr, Zn, Cu, Sb, Ni, Co, Mn, Ca et Mg		Classique	ICP-MS	(Niu et al., 2013)
Polymères	Cr, Cd et Pb	HNO ₃ /H ₂ O ₂	Micro-ondes	ICP-OES	(Ritter et al., 2004)
Lichen (champignon)	Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Ti, V et Zn		Micro-ondes	ICP-OES	(Baffi et al., 2002)
Sol	As, Cr, Cd, Ni, Pb, Cu et Zn	HNO ₃ /HF	Micro-ondes	ICP-MS	(He et al., 2017)
Poussières DEEE	Cd, Co, Cu, Cr, Ni, Pb et Zn	HNO ₃ / HClO ₄	Classique	ICP-OES	(Leung et al., 2008)
Plastique DEEE	Cr, Cd, Hg et Pb		Micro-ondes	ICP-MS	(Santos et al., 2011)
Aliments	Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Sr et Zn	HNO ₃ / H ₂ SO ₄ / H ₂ O ₂	Micro-ondes	ICP-OES et ICP-MS	(Barin et al., 2012)
Sol, particules d'air	Cd, Cu, Mn, Pb, Sb et Zn		Plaque chauffante	ICP-MS	(Oguri et al., 2018)
Sol	Pb, Cd, Hg et Cu	HNO ₃ /HClO ₄ /HF	Micro-ondes	ICP-MS	(Zhang et al., 2014)
Sol, sédiments, boue et matières végétale	Cd, Cu, Pb et Zn		Micro-ondes	ICP-MS	(Long et al., 2014)

III.1.2. Méthode de détermination des formes chimiques des métaux dans les sols

La détermination des formes chimiques (ou spéciation) des éléments métalliques est une approche très intéressante dans le domaine des sciences du sol notamment dans l'estimation de leur biodisponibilité dans les sols. Différents tests d'extraction chimique ont été développés, ils permettent d'extraire et d'isoler les éléments, on distingue deux principales méthodes pour la spéciation des éléments : les extractions chimiques uniques ou simples (utilisation d'un seul réactif par essai) et les extractions séquentielles (utilisation de plusieurs réactifs utilisés pour le traitement d'un même échantillon).

III.1.2.1 Extraction simple

C'est une méthode où une seule extraction est appliquée sur l'échantillon de sol. Cette méthode est employée dans les sciences du sol pour prédire la phytodisponibilité des métaux. C'est une méthode de détermination, simple rapide et peu coûteuse, des métaux labiles « disponibles » dans les sols et les sédiments (Leleyter et al., 2012). Les extractants employés sur cette méthode pour extraire cette fraction biodisponible sont les solutions salines (ex : NaNO_3 , CaCl_2 , NH_4NO_3), les chélatants (tels que l'DTPA : acide diéthylène triamine pentaacétique et EDTA : acide éthylène diamine tetraacétique) et les acides (CH_3COOH , HCl etc.). Les éléments extraits par ces solutions sont ceux principalement retenus par des liaisons électrostatiques sur les argiles, la matière organique et les oxydes de fer et de manganèse. Ils représentent la fraction potentiellement biodisponible.

III.1.2.2 Extraction séquentielle

Cette procédure fait appel à plusieurs réactifs de façon séquentielle, sur le même échantillon. Ces agents chimiques sélectionnés doivent permettre de mobiliser les métaux avec des disponibilités décroissantes. L'intérêt pour procédure remonte aux travaux de Tessier et al. (1979). Ils ont développé une procédure d'extraction séquentielle de cinq étapes pour chercher les différentes fractions du Cd, Co, Cu, Fe, Pb Mn, Ni et Zn dans des échantillons de sédiments. Dans ces étapes, les fractions métalliques échangeables, liés aux carbonates, liés aux hydroxydes, liés à la matière organique et les résiduels sont recherchés (Tableau 6). Les réactifs utilisés par ces auteurs ont été sélectionnés sur la base de leur capacité à extraire les métaux des phases du sédiment soit par des processus d'échange, soit par dissolution de la phase cible (Bacon and Davidson, 2007). Cette procédure a été largement réalisée dans plusieurs études

scientifiques (Yuan et al., 2004). D'autres l'ont utilisé en modifiant soit le nombre d'étapes soit les réactifs d'extraction. En raison de la diversité des procédures d'extraction séquentielle, les résultats souvent obtenus ne sont pas comparables (Álvarez et al., 2002). Dans ce contexte, le Bureau Communautaire de Référence européenne (BCR) a lancé un programme pour harmoniser les protocoles d'extractions séquentielles (Rauret et al., 1999). Il a développé un schéma d'extraction séquentielle de trois étapes (Tableau 6). Et dans cette approche, les métaux sont divisés en fractions acido – soluble, réductible et oxydable. A ces trois fractions est généralement ajoutée une quatrième qui est la fraction résiduelle. La fraction échangeable représente la partie mobile et biodisponible des éléments métalliques dans les sols, donc la plus toxique pour l'environnement (Gleyzes et al., 2002; Mocko and Waclawek, 2004).

Tableau 6 : Procédures d'extraction séquentielle de Tessier et de BCR

Tessier (Tessier et al., 1979)			BCR (Rauret et al., 1999)		
Etape	Réactifs	Fractions	Etape	Réactifs	Fractions
1	MgCl ₂	Echangeable	1	CH ₃ COOH	Echangeable, eau et acido-soluble
2	CH ₃ COONa et CH ₃ COOH	Liée aux carbonates	2	NH ₂ OH-HCl	Réductible (liée aux oxydes)
3	NH ₂ OH-HCl et CH ₃ COOH	Liée aux oxydes de Fe-Mn	3	H ₂ O ₂ et CH ₃ COONH ₄	Oxydable (liée à la MO)
4	HNO ₃ /H ₂ O ₂ et CH ₃ COONH ₄	Liée à la matière organique (MO)			
5	HClO ₄ /HF	Résiduelle			

III.1.3 Technique d'analyse des éléments métalliques par ICP

Le plasma à couplage inductif (ICP, abréviation de l'anglais « *Inductively Coupled Plasma* »), est une technique de spectrométrie plasma qui exploite le spectre d'émission issu d'un plasma produit par couplage inductif afin d'identifier et de mesurer la teneur des éléments constituant l'échantillon. L'introduction de l'échantillon se fait généralement sous forme de solutions, à partir d'un nébuliseur et d'une chambre de nébulisation. Un aérosol est formé, en utilisant l'énergie cinétique du débit de gaz dans le cas d'un nébuliseur pneumatique, tandis qu'il est formé grâce à un cristal vibrant par action d'ultrasons pour les nébuliseurs ultrasoniques. Cet aérosol est filtré et transporté vers un injecteur grâce à une flux d'argon.

Dans l'ICP, le plasma est généré par induction grâce à une bobine, en cuivre connectée à un générateur haute fréquence (RF) (Mermet et Tracy, 1975). Le rôle de la torche est de permettre le confinement d'un plasma stable (Barbier, 2014). La figure 10 montre le système de création d'un plasma.

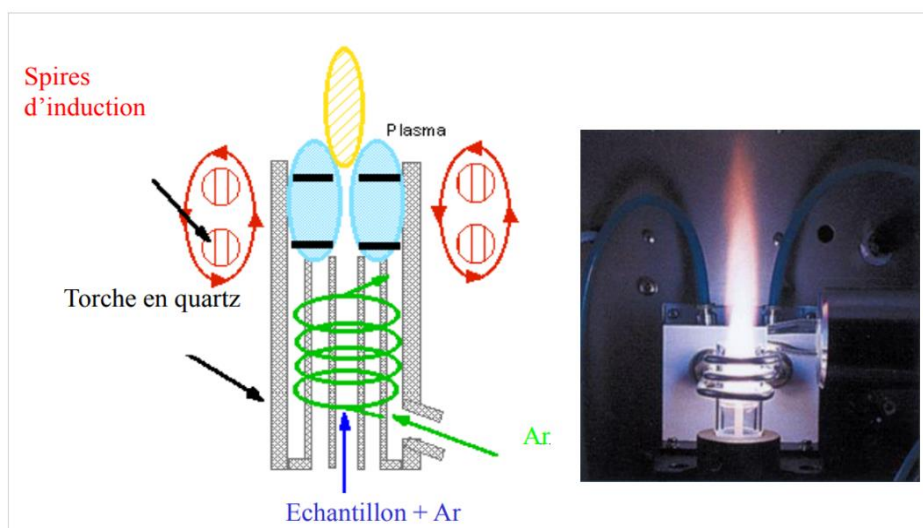


Figure 10 : Le système d'une torche d'ICP (dispositif de Horiba Jobin-Yvon)

Le plasma à couplage induit est respectivement utilisé comme source d'émission atomique pour l'ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma –Optical Emission Spectrometry*) et comme source d'ions pour l'ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma –Mass Spectrometry*) (Richard, 2009).

ICP-OES et ICP-MS sont deux techniques qui ont la capacité de détecter et de mesurer presque tous les éléments du tableau périodique et simultanément, même ceux qui sont à l'état traces, dans différentes matrices et notamment environnementales.

III.1.3.1 Spectrométrie d'émission atomique couplée à un plasma inductif (ICP-OES)

La spectrométrie d'émission atomique est une technique d'analyse élémentaire très répandue dans les laboratoires, du fait de ses performances et de sa facilité de mise en œuvre. C'est un instrument destiné à la mesure par spectrométrie optique d'atome et d'ions excités par un plasma à couplage inductif. Les atomes et ions excités au sein du plasma émettent des photons dont la longueur d'onde est caractéristique de l'élément. Ce rayonnement émis est ensuite analysé par un spectromètre qui permet d'acquérir des spectres d'émission (figure ci-après). A

partir du spectre il est possible d'obtenir une information qualitative et quantitative sur la composition de l'échantillon.

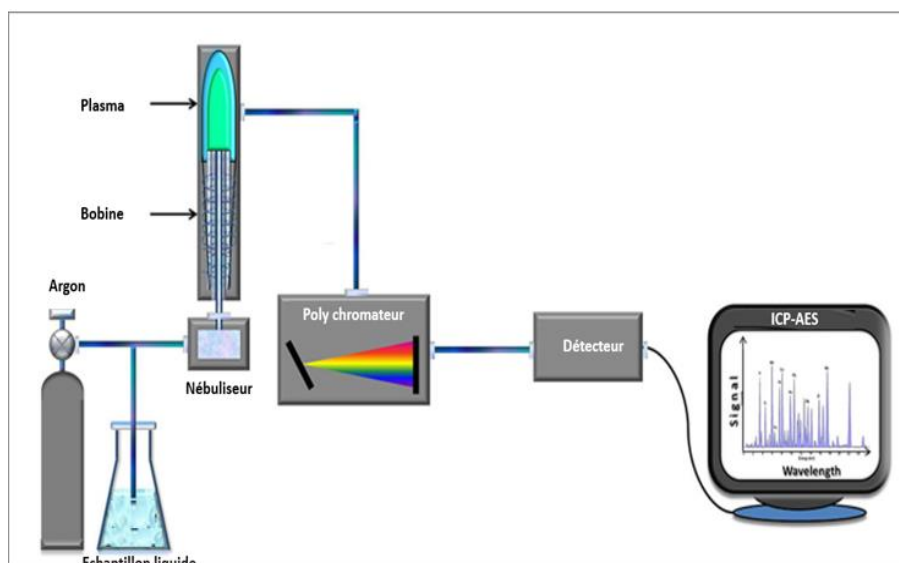


Figure 11 : Instrumentation de l'ICP-OES

L'ICP-OES permet l'obtention de limites de détection de l'ordre du $\mu\text{g.L}^{-1}$ en solution (Barbier, 2014). (Tableau 7)

Tableau 7 : Limites de détection (LDD) en $\mu\text{g/L}$ des éléments métalliques obtenues par ICP-OES VISTA avec une visée radiale et axiale du plasma.

Eléments	nm	LDD ($\mu\text{g/L}$)		Eléments	nm	LDD ($\mu\text{g/L}$)	
		Axial	Radial			Axial	Radial
Ag	328,1	0,5	1	Mg	279,9	0,05	0,1
Al	309,3	0,9	4	Mn	257,6	0,1	0,13
As	193,7	3	12	Ni	231,6	0,7	2,1
Be	313,1	0,05	0,15	Pb	229,3	1,5	8
Cd	214,4	0,2	0,5	S	181,2	4	13
Co	238,9	0,4	1,2	Se	196	4	16
Cr	267,7	0,5	1	Sn	189,9	2	8
Cu	327,4	0,9	1,5	Tl	190,7	2	13
Fe	238,2	0,3	0,9	V	318,5	0,7	2

III.1.3.2 Spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS)

L'ICP-MS permet l'analyse de presque tous les éléments. Le plasma produit par induction est également une excellente source d'ions et son couplage avec un spectromètre de masse dédié à l'analyse inorganique ($m/z = 6$ à 250) se fait grâce à une interface particulière. En ICP-MS, après l'ionisation des atomes de l'échantillon dans le plasma, les ions traversent l'interface vers l'analyseur. Ce dernier permet de séparer les ions en fonction du rapport m/z (Figure 12). Plusieurs types d'analyseurs sont actuellement employés en analyse de traces : les quadripôles associés à des cellules de collisions/réactions afin d'éliminer les interférences isobariques et les secteurs électrostatiques et magnétiques qui permettent une résolution physique des interférences (Batsala et al., 2012).

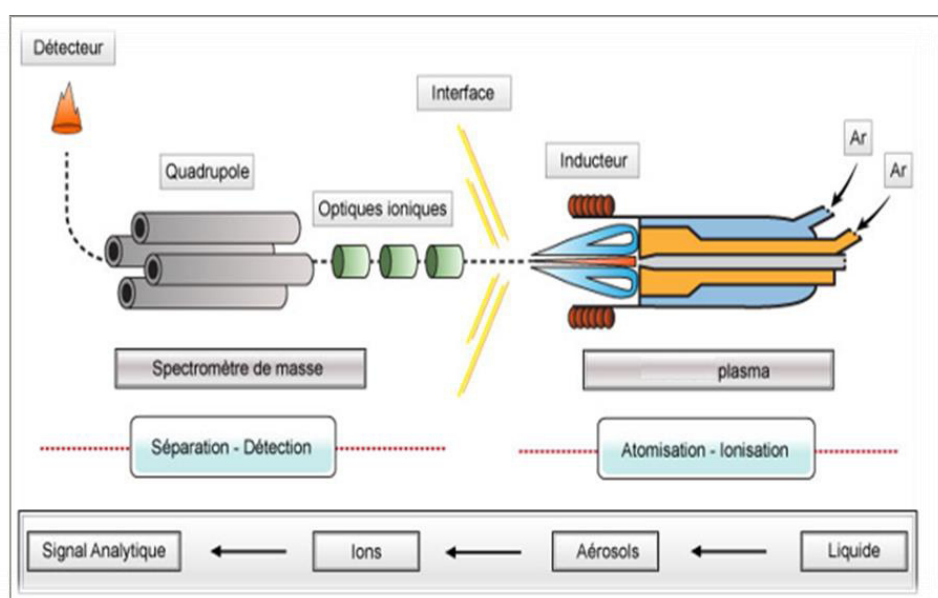


Figure 12 : Dispositif de fonctionnement de l'ICP-MS

L'ICP-MS est un instrument permettant aussi de mesurer des rapports isotopiques, et son domaine de prédilection est l'analyse multi-élémentaire des éléments trace.

L'ICP-MS est une technique qui a une très grande sensibilité et des limites de détection de l'ordre du ng/L comme le montre le tableau 8.

Tableau 8 : Limites de détection (LDD) des isotopes métalliques (en ng/L) mesurées par un instrument ICP-MS Element 2.

Eléments	LDD (ng/L)	Eléments	LDD (ng/L)
⁷ Li	0,1	⁶³ Cu	0,09
⁹ Be	0,3	⁶⁴ Zn	0,2
²⁴ Mg	0,08	⁸⁸ Sr	0,01
²⁷ Al	0,1	⁹⁸ Mo	0,1
⁵¹ V	0,07	¹⁰⁷ Ag	0,1
⁵² Cr	0,1	¹¹⁴ Cd	0,1
⁵⁵ Mn	0,09	¹²⁰ Sn	0,1
⁵⁶ Fe	0,2	¹²¹ Sb	0,04
⁵⁹ Co	0,06	²⁰⁵ Tl	0,05
⁶⁰ Ni	0,2	²⁰⁸ Pb	0,01

Plusieurs auteurs ont employé la technique ICP pour détecter les éléments métalliques dans différentes matrices. Dans des échantillons plastiques de DEEE, Santos et al., (2011) ont dosé les éléments Cd, Cr, Hg et Pb par ICP-MS. Les niveaux de concentration trouvés par ces auteurs étaient de 0,7 – 11,21 mg/kg Cd ; 20,45 – 42,89 mg/kg Cr ; 4,25 – 12,22 mg/kg Hg et 5,60 – 13,57 Pb. Pour déterminer la teneur totale de huit métaux (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb et Zn) dans des sols et des sédiments, Bettinelli et al., (2000) ont utilisé la technique d'analyse classique d'ICP-OES, et le calcul de la répétabilité et la reproductibilité confirment la bonne performance des procédures adoptées. Pour des échantillons d'aliments l'ICP-MS et l'ICP-OES ont été choisis par (Barin et al., 2012) car permettant la détection des éléments Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Sr et Zn à des niveaux de concentration très bas.

III.2 Méthode d'analyse directe du solide

La préparation d'échantillon est souvent employée pour les techniques classiques (ICP-OES et ICP-MS). Cette étape est souvent longue et contraignante car source de pollution par les réactifs employés. Les techniques d'analyse directe du solide se développent afin de réduire voire supprimer cette étape de préparation. La fluorescence X et la spectroscopie sur plasma induit par laser ou LIBS sont des techniques analytiques établies pour l'analyse directe des

échantillons, qui ne demande pas ou quasiment pas de préparation. Leur facilité de mise en œuvre et leur rapidité leur confèrent une place importante dans le domaine de la chimie analytique et notamment dans l'analyse de roches et de sols. En outre, la fluorescence X et la LIBS sont des techniques analytiques bien adaptées à l'analyse *in situ*. Il existe des instruments portables pour les deux techniques d'analyse. Ainsi aucun prélèvement ni de préparation d'échantillon ne sont nécessaires.

III.2.1 La spectroscopie sur plasma induit par laser (LIBS)

Tout comme la technique ICP-OES, la LIBS ou *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*, repose sur l'analyse des rayonnements émis par un plasma, ce dernier est produit par impulsion laser de haute énergie (Villas-Boas et al., 2016). C'est une technique analytique qui a été développée en 1962 par *Brech et Cross* après la découverte du laser en 1960 (Brech and Cross, 1962). Basée sur l'ablation laser, la LIBS est devenue une technique très employée pour l'analyse élémentaire depuis le début des années 2000 grâce au développement de sources laser stables. Elle permet une analyse directe et rapide de tous les types d'échantillons (solides, liquides et gazeux) et détecte simultanément tous les éléments du tableau périodique. La LIBS atteint des limites de détection plus élevées que l'ICP-MS ou l'ICP-OES suivant les montages et l'élément.

La LIBS est composée de laser impulsionnel, d'un dispositif de focalisation et de collecte de lumière ainsi que d'un spectromètre équipé d'un détecteur. La figure 13 montre les différents composant d'un système LIBS.

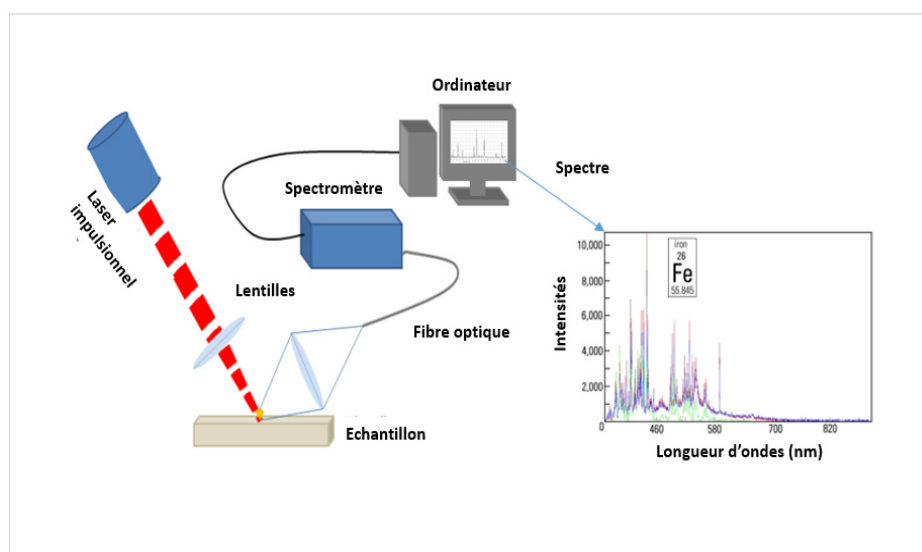


Figure 13 : Montage d'un système LIBS

L'impulsion laser est caractérisée par sa longueur d'onde, son énergie et sa durée d'impulsion. Ces paramètres permettent de générer une fluence suffisante pour ablater l'échantillon afin de créer un plasma (Barbier 2013, Liu et al., 2019; Patatut, 2015).

Le principe de la LIBS ou d'ablation laser consiste à focaliser un laser impulsionnel de haute énergie sur un point de la surface d'un échantillon à analyser (solide, liquide ou gazeux) dans le but de créer un plasma. Cette formation du plasma est provoquée par un échauffement une vaporisation de la matière, au niveau du point focal, due à une densité énergétique supérieure au seuil d'ablation. Le spectre d'émission permet d'identifier et de quantifier les éléments présents dans le rayonnement émis (Picard, 2015; Sirven, 2006) . La technique d'analyse par LIBS a beaucoup d'avantages, elle est simple à mettre en œuvre et servent d'obtenir des résultats très rapidement. Elle permet de détecter et de quantifier les éléments dans un matériau. De plus, l'analyse des échantillons ne nécessite quasiment pas de préparation et peut se réaliser *in situ* (Villas-Boas et al., 2016) à un temps relativement court (quelques secondes à quelques minutes). Tous les éléments y compris ceux qui disposent d'un numéro atomique très bas sont mesurables C, B ...

Tableau 9 : Limites de détections d'éléments analysés par LIBS dans des sols contaminés (Capitelli et al., 2002)

Eléments	Longueurs d'ondes	Limites de détection
	(nm)	(mg/kg)
Cr	520,6	30
Cu	327,4	30
Fe	404,6	500
Mn	475,4	100
Ni	300,3	30
Pb	405,7	50
Zn	472,2	30

La détection rapide de la teneur en éléments métalliques Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn dans le sol est souvent décrite (Yao et al., 2020). Capitelli et al., (2002) ont également utilisé cette

technique pour détecter et quantifier les éléments métalliques Cd, Cr, Cu, Pb et Zn dans des cendres volantes d'incinération de déchets solides municipaux, Yao et al., (2020), ont utilisé la technique LIBS. Les résultats d'analyse montrent des limites de détection inférieurs à ceux requis par la norme (Cd : 11,13 ppm, Cr : 44,87 ppm, Cu : 36,18 ppm, Pb : 10,83 ppm et Zn : 12,27 ppm). Dans des cendres volantes issues d'incinérateurs municipaux et industriels, Stankova et al., (2010) ont mesuré par LIBS des concentrations de Ca, Mg, Fe, Si et Al en bon accord avec les valeurs obtenues en ICP-OES et LA-ICP-MS. Plusieurs études ont montré son intérêt pour l'analyse des DEEE, les éléments Cr, Al, Ba et Ti sont détectés sur des déchets de portables ainsi Sb ou Br dans des polymères issus de DEEE (Costa et al., 2018). (Ángel Aguirre et al., 2013). (Barbier 2013)

III.2.2 La spectrométrie de Fluorescence X (XRF)

La spectrométrie fluorescence X (XRF, *X-ray fluorescence Spectrometry*) est une technique analytique non destructive d'un échantillon solide ou liquide. Comme en ICP-OES et ICP-MS, cette technique analytique donne des informations quantitatives et qualitatives sur la composition de l'échantillon. Elle est particulièrement adaptée aux éléments de haut numéro atomique, la détermination des éléments métalliques majeurs tels que Al, Fe, Mn et le Si, et au métaux traces comme le Ba, Zn, Cu, Cr, Cd, Ni et Sb, supérieur au mg/kg dans le solide. Les limites de détection sont proches de celles de la LIBS (tableau 10) pour les éléments dont le numéro atomique est supérieur à 14, et elles sont de quelques ppm ou de dizaines de ppm pour les éléments avec numéro atomique compris entre 8 et 14 ("Développement de la LIBS pour l'analyse en ligne de produits uranifères ou plutonifères solides," 2015). Le tableau 10 présente des limites de détection (LDD) obtenues par mesure de différents types de sol avec la technique fluorescence X portable (PXRF).

Tableau 10 : Limite de détection (mg/kg) de quelques métaux analysés par PXRF dans différents types de sols avec une durée de mesure de 60 secondes (Pattle Delamore, 2015)

Eléments	Sableux	Limoneux/argileux
	60 secondes	
Mn	130	250
Fe	100	250
Co	75	200
Ni	75	120
Cu	75	100

Son principe de fonctionnement est illustré à la figure 14. L'échantillon est bombardé avec un rayonnement primaire émis par une source de rayon X possédant une haute énergie (généralement 40-60kV, 50-300W) (1). Cela va entraîner l'excitation et l'éjection d'un ou de deux électrons de leur couche K (proche du noyau) (2). Ainsi, un électron d'une couche externe (L ou M) vient remplacer l'électron à l'état excité pour rétablir la stabilité (3). Ce phénomène permet l'émission d'un faisceau de rayon X secondaire (4) appelé fluorescence X. Après l'excitation de l'échantillon, l'énergie libérée qui caractérise le rayonnement émis est détectée.

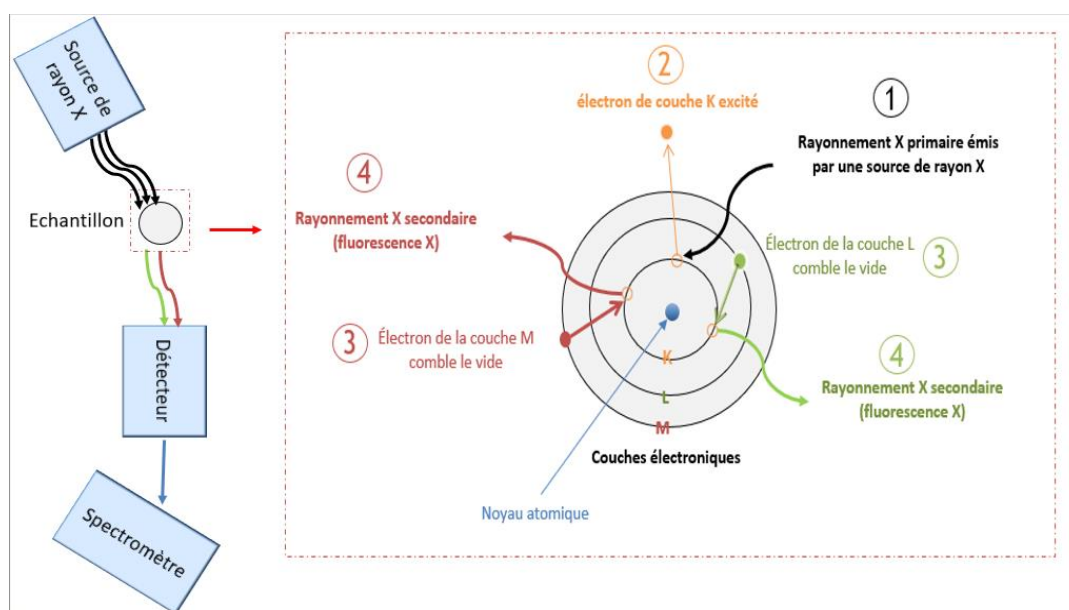


Figure 14 : Principe de la spectrométrie de fluorescence X

La XRF est devenue de plus en plus intéressante pour l'analyse d'échantillons environnementaux, pour lesquelles elle a d'ailleurs pris la relève sur certaines techniques comme la spectrométrie d'absorption atomique (AAS) et l'ICP-OES lorsque des limites de détection élevées sont suffisantes. Rapide, simple et facile à mettre en œuvre, la fluorescence à rayons X (XRF) a été largement utilisée pour déterminer la composition des métaux dans les échantillons solides. Toutefois, cette technique ne permet pas l'analyse de certains éléments comme l'hydrogène, l'hélium car ces éléments ne représentent pas d'électrons sur leur couche L.

La spectrométrie de fluorescence X portable (PXRF) peut être utilisée pour déterminer la composition élémentaire de sols en laboratoire et sur le terrain (Shand and Wendler, 2014).

Wan et al ont montré qu'il était possible de mesurer rapidement les éléments métalliques dans des échantillons de sols à la fois à petite et à grande échelle (Wan et al., 2019b, 2019a). L'instrument mesure une série d'éléments sélectionnés : Ca, Fe, Mn, Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As, K, Ti, V, Rb, Sr, Zr, Nb, Si et Al (Wan et al., 2019).

Conclusion partielle

Les éléments souvent retrouvés dans les déchets EEE sont les métaux : Pb, Cr, Zn, Sb, Ba ... Plusieurs techniques analytiques sont disponibles et relativement simple à mettre en œuvre. Ainsi, afin de bien choisir une méthode et une technique analytique pour les métaux à rechercher, le type d'échantillons et la plage de teneur doivent être pris en compte.

Pour les traces, on préférera employer les techniques ICP MS et OES alors que pour des concentrations élevées les techniques LIBS et PXRF seront suffisantes. Suivant la matrice étudiée (sols, plantes, déchets), plusieurs types de mise en solution peuvent être employés. La technique la plus rapide et permettant d'atteindre tous les métaux est la minéralisation par micro-ondes en présence d'acides.

Les extractions séquentielles permettent d'accéder à la spéciation de l'élément dans un sol, elles reposent également sur une analyse de l'élément par ICP.

PARTIE 2 : MATERIEL ET METHODES

I. Cadre d'étude

I.1. Présentation de la zone d'étude

Notre étude s'est déroulée au Sénégal, à l'extrême ouest du continent africain (Figure 15). C'est un pays d'une superficie de 196 712 km², et sa population est estimée à 16 209 125 d'habitants, représentant une densité de 82 habitants/km². Il est caractérisé par une disparité marquée par le poids démographique et économique à l'axe Dakar-Thiès (Dieng et al., 2018a).

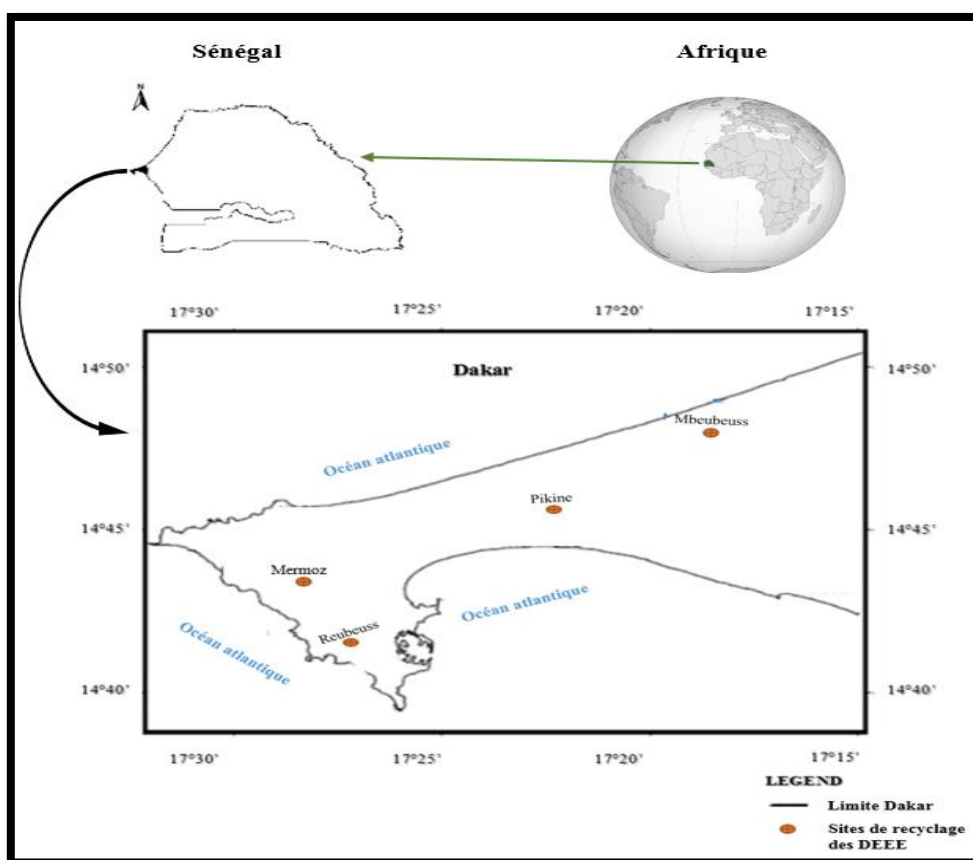


Figure 15 : Localisation des sites de l'étude à Dakar

Dans cette étude, les différentes problématiques des polluants métalliques associées au recyclage informel des DEEE ont été réalisées dans des sites repérés dans la capitale sénégalaise (Dakar).

La région de Dakar, se trouve à l'extrême Ouest du pays et se situe entre les méridiens 17°10 et 17°32 (longitude Ouest) et les parallèles 14°53 et 14°35 (latitude Nord). Elle est limitée à l'Ouest par l'Océan Atlantique et à l'Est par la région de Thiès. Sa superficie est de 547 km² et

qui ne représente que 0.3 % de la superficie nationale. Dakar est de loin la région la plus peuplée du Sénégal avec une population estimée à 3 630 323 habitants, près du quart (25%) de la population totale du pays. C'est également la région la mieux dotée en industries, en infrastructures économiques, sociales et culturelles.

I.2. Localisation des sites d'étude

Le choix des sites de prélèvement a été fait en fonction des objectifs de l'étude. Les sites sont différents de par leur environnement (industriel ou non) et leur population (urbaine, non-urbaine, dense ou plus faible). Les sites sont sélectionnés à partir des activités qui y sont menées ainsi que la faisabilité technique de prélèvement d'échantillons environnementaux. Ce travail s'est déroulé dans quatre grands sites de recyclage informel des DEEE dans la capitale : à Reubeuss, à Mermoz, à Pikine et à Mbeubeuss (Malika).

Le site de Reubeuss est localisé dans la commune de Dakar plateau au Sud-Ouest du centre-ville de Dakar (figure 16). Il se situe dans une zone d'activité (marché « Sandaga », gare routière « Petersen » et bureaux) avec une faible densité d'habitat urbain.



Figure 16 : Situation géographique de la zone de Reubeuss (*Sources : Données cartographiques @2021GoogleMaps ; Mor MBODJI*)

Il s'agit de plusieurs ateliers de démantèlement de DEEE. Ces ateliers sont de petits hangars métalliques d'une surface de 9 m² environ. Ce site est adjacent à des garages de réparation de véhicules et des boutiques de vente et de réparation de téléphones portables et d'ordinateurs. L'activité principale dans ce site est le recyclage, par démantèlement, des équipements électroniques des TIC tels que les cartes électroniques d'ordinateurs portables, les téléphones

mobiles, les imprimantes, les radios et les batteries automobiles. Ces matériaux recyclés sont collectés sur le site de recyclage où ils y arrivent souvent par l'intermédiaire de réparateurs répartis dans toute cette zone. En plus des DEEE, on constate aussi dans le site de Reubeuss une forte activité de récupération de ferrailles et d'autres types de matériaux notamment ceux venant des voitures.

Le site de Mermoz est un grand lieu de manipulation des DEEE présentant plusieurs ateliers de démantèlement et de stockage de e-déchets. Il se situe dans une zone urbaine densément peuplée (dans la commune de Mermoz) au centre-ouest de la capitale (figure 17).

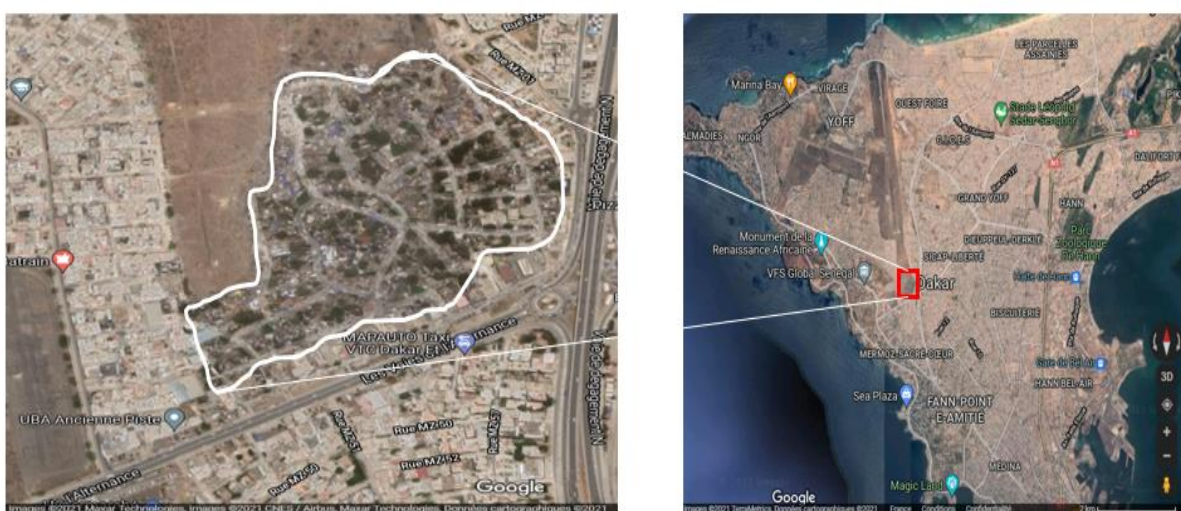


Figure 17 : Situation géographique du site de recyclage des DEEE de Mermoz (Sources : Données cartographiques @2019GoogleMaps ; Mor MBODJI)

Le site est choisi car voisin de quartiers peuplés, (Mermoz, sacré cœur, Liberté 6 extension et village traditionnel de Ouakam) notamment en raison de l'exode rural, la population s'accroît rapidement. Certains habitants vivent dans un dénuement total, tandis que d'autres résident dans de luxueuses villas et immeubles. C'est un site de recyclage des DEEE sans structure qui se trouve dans un vaste milieu, entouré là aussi de garages de réparation de véhicules et d'anciennes voitures abandonnées.

Le démantèlement des gros appareils ménagers tels que les frigo, congélateurs, cuisinières et climatiseurs constitue la principale activité dans ce site, et il s'effectue d'une manière anarchique. Les travailleurs de ce recyclage artisanal sont organisés souvent en deux groupes : ceux qui assurent la récupération des matériaux tels que les éléments métalliques dans les appareils et ceux qui se déplacent pour la collecte auprès de la population.

Le site Pikine, plus connu sous le nom de « Thiourouba » est localisé dans la banlieue de Dakar, au milieu du quartier « Gazelle » à l’Est de la ville de Pikine (figure 18).



Figure 18 : Localisation géographique de la Pikine (*Sources : Données cartographiques @2021GoogleMaps ; Mor MBODJI*)

Entièrement absorbé par l’urbanisation, Pikine est officiellement l’une des villes les plus peuplées de la région de Dakar (Population supérieure à celle de Mermoz). C’est une ville qui s’est bâtie autour d’un exode rural des populations vivant dans des conditions d’extrême précarité. Le site a été choisi car se trouvant à côté du plus grand marché alimentaire de la banlieue « marché syndicat » à moins de 500 mètres. Les recycleurs, souvent des jeunes de moins de 18 ans, viennent généralement du quartier et des métiers proches des secteurs des métaux comme la forge, la menuiserie métallique et la mécanique. Leur choix de ce métier est justifié par les besoins pressants de moyens financiers pour soutenir leur famille qui vit dans une pauvreté extrême.

Comme Reubeuss, le site de recyclage des DEEE à Pikine est composé de petits ateliers (hangars) spécialisés dans l’activité de démantèlement des DEEE et notamment les petits équipements tels que les ordinateurs, écran LCD, imprimantes cartes électroniques et radios. La récupération de ferrailles est importante aussi dans ce site, qui délivre fréquemment une importante quantité de fer.

Le Site de Mbeubeuss quant à lui est une immense décharge à ciel ouvert, et la seule dont dispose la région de Dakar. Elle se trouve au niveau d’un lac partiellement asséché à la

commune de Malika, à environ 30km du centre-ville de Dakar. Elle s'étend sur une longueur de 2.5 km d'environ et sur une surface de 175 ha (figure 19).

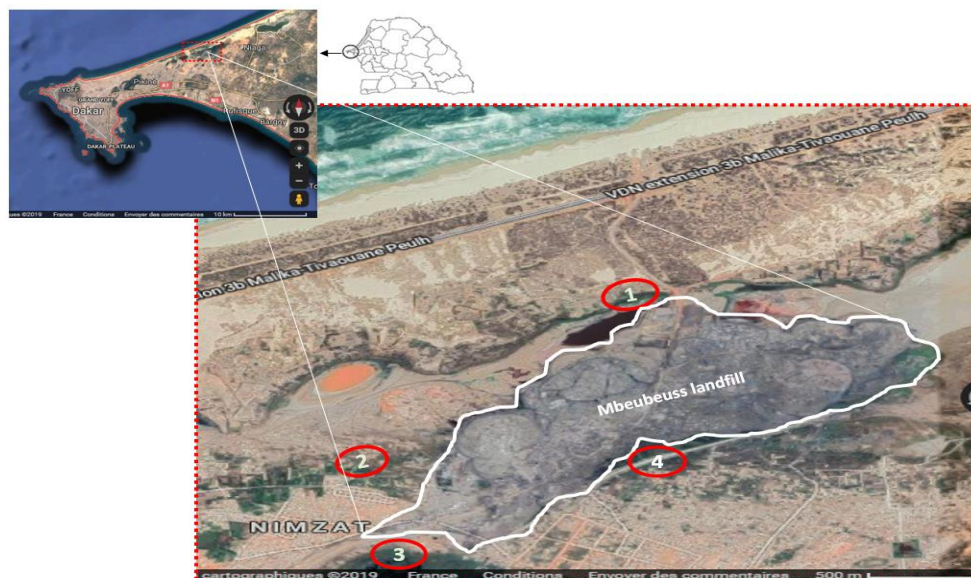


Figure 19 : Situation géographique de la décharge de Mbeubeuss et la zone maraîchère
(Sources : Données cartographiques @2019GoogleMaps ; Mor MBODJI)

Depuis 1970, la décharge reçoit la totalité des déchets produits dans la région de Dakar tels que des ordures ménagères, des déchets municipaux solides, des déchets industriels dont les produits chimiques, les déchets hospitaliers ainsi que les DEEE. Les études menées par IAGU (2011) ont permis d'identifier Mbeubeuss comme un important site de recyclage des DEEE à Dakar. Les équipements usagés viennent de la collecte des déchets municipaux, ils sont composés d'anciens ordinateurs et de téléviseurs et des câbles électriques. C'est une décharge qui connaît une intense activité de récupération des métaux dans les e-déchets par incinération à ciel ouvert.

Les sites maraîchers

La décharge de Mbeubeuss est localisée dans un environnement particulier (dans la zone des « Niayes », principale zone maraîchère au Sénégal, des habitations ainsi qu'un océan à proximité). La partie maraîchère des « Niayes » située aux alentours de Mbeubeuss peut être divisée en deux zones. Une **zone distante au moins d'1 km** de Mbeubeuss et une **autre zone qui est à proximité directe** de la décharge, à environ 200 m. De plus cette **deuxième zone** maraîchère est scindée en deux en raison de la configuration de la décharge, (figure 19), une partie au Nord (1 et 2) et une autre partie au Sud de Mbeubeuss (3 et 4). Les activités agricoles

sont pratiquées de façon artisanale. Parmi les produits cultivés dans cette zone : la tomate, la salade, l'oignon, le navet, le manioc et la courgette.

II. Prélèvement des échantillons

Comme nous l'avons abordé dans le chapitre 3 de la partie 1, les prélèvements, en vue d'une analyse juste, sont primordiaux pour déterminer les contaminants tels que les éléments métalliques.

Des prélèvements de sols, aux niveaux des sites de manipulation des DEEE et de la zone maraichère, ont été effectués. Des échantillons de légumes ont été collectés dans les zones maraichères de Mbeubeuss.

Afin d'avoir une grande couverture sur les zones d'exposition par les éléments métalliques générés par les DEEE, plusieurs échantillons ont été collectés à travers deux campagnes de prélèvement. La première campagne (du 03 Juillet au 15 Août 2019) c'était au niveau des sites de manipulation des DEEE, à Reubeuss, Mermoz, Pikine et Mbeubeuss pour la collecte d'échantillons de sols. La deuxième (du 02 au 16 Janvier 2020) aux niveaux des zones maraichères de Mbeubeuss, pour prélever des échantillons de sols maraîchers et de légumes.

II.1. Echantillons de sols

Le prélèvement des échantillons de sols a été effectué et d'une manière aléatoire à la surface H_0 (< 5 cm). Ils ont été recueillis manuellement et directement à l'aide des flacons d'échantillonnage en polystyrène de 60ml. Chaque flacon a été rempli à ras-bord après avoir enlevé les petits cailloux et végétations qui étaient présents sur le point de prélèvement. Les échantillons ainsi récoltés ont été acheminés vers le laboratoire et conservés à 4°C avant d'être analysés.

A Mbeubeuss, 20 échantillons de sols ont été recueillis dans les points d'incinérations des DEEE et 18 échantillons collectés au niveau de quatre sites maraichers (Figure 20) dans la zone maraichère à sa proximité. A Mermoz, 5 échantillons de sols de surface ont été récoltés dans une surface de démantèlement des e-déchets. Le choix d'un site témoin s'est porté sur un quartier de Dakar (Sicap Liberté) pour évaluer le contexte urbain. Ce site est distant de 5 km environ de Mermoz et 5 échantillons y ont été prélevés. Ce site a été sélectionné parce que suffisamment éloigné pour s'affranchir de l'influence directe des émanations du site et relativement proche pour conserver néanmoins les mêmes caractéristiques du sol. Et à Pikine

et Reubeuss, 8 et 12 échantillons ont été recueillis respectivement dans de petits ateliers situant dans chacun des sites.

Le tableau 11 résume les nombres d'échantillons prélevés dans les sites de manipulation des DEEE à Dakar.

Tableau 11: Les échantillons de sols collectés dans les différents sites de recyclage des DEEE et du site témoin

Sites	Mbeubeuss	Mermoz	Reubeuss	Pikine	Témoin
Activités	Incinération	Démantèlement			–
Nombre d'échantillons	20	5	12	8	5

(-) pas d'activités de recyclage de DEEE

II.2. Echantillons de légumes

Lors de la première campagne d'échantillonnage, 15 échantillons légumes ont été prélevés dans la zone distant d'au moins 1 km de Mbeubeuss maraichère (zone 1). Ces échantillons ont été préparés suivant le protocole indiqué ci-après et un « moyennage » sur plusieurs échantillons du même légume a été nécessaire.

Dans la deuxième campagne, 23 échantillons de légumes ont été collectés, et parallèlement aux prélèvements des sols maraichers, dans les 4 sites de la zone agricole à proximité directe de Mbeubeuss (zone 2). Dans ce cas aussi un moyennage sur plusieurs échantillons de même type et de même site est parfois nécessaire.

Les différents produits maraichers qui ont été prélevés dans chaque zone ainsi que leur nombre sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 12 : Les différents légumes prélevés dans les zones maraichers de Mbeubeuss.

	Sites	Légumes et nombres
Zone 1	1	4 Aubergines, 4 courgettes, 4 betteraves et 3 navets
Zone 2	1	3 oignon vert
	2	2 betteraves et 3 courgettes
	3	2 poireaux, 2 maniocs, feuilles de manioc, 2 poivron vert et 2 salades
	4	3 maniocs, 2 tomates et 2 oignons verts

III. Caractérisation physicochimique

Le pH, le pourcentage d'humidité ainsi que la perte de masse des échantillons de sols maraichers collectés dans quatre sites différents se trouvant à proximité de la décharge de Mbeubeuss, ont été déterminés pour mieux appréhender leurs propriétés. Ces paramètres étudiés jouent un rôle important pour la production et la croissance des cultures végétales. En effet, ils permettent de déterminer la quantité d'eau et d'air disponible à la plante et le taux de matières organiques dans le sol où elle est cultivée. Ils sont essentiels pour assurer la croissance des cultures.

III.1. Le pH

Le pH des sols a été mesuré à l'aide de bandelettes de test à couleurs fixées (MACHEREY-NAGEL). Pour se faire, 2 g de chaque échantillon sont mélangés avec 5ml d'eau déminéralisée, puis agité pendant quelques minutes. Ensuite l'extrémité réactive de la bande de test a été plongée pendant une seconde dans le mélange. La lecture du pH est effectuée en comparant la couleur de bandelette avec l'échelle de couleurs de référence.

III.2. Le taux d'humidité

Pour calculer le pourcentage d'humidité des sols, environ 3.5g de sol, de chaque échantillon, ont été séchés dans des creusets préalablement pesés, à 105°C pendant 72h jusqu'à atteindre une masse constante. Le pourcentage d'humidité est obtenu par le rapport de différence entre la masse de l'échantillon humide et la masse de l'échantillon après séchage. Il a été calculé selon l'équation suivante :

$$\% H = \frac{(A - B)}{(A - C)} \times 100$$

% H = pourcentage d'humidité

A = poids du creuset + échantillon humide (g)

B = poids du creuset + échantillon sec (g)

C = poids du creuset

100 = facteur de conversion en pourcentage

III.3. Le taux de la matière organique

Le taux de la matière organique (% MO) est déterminé par la perte au feu (PAF), selon la méthode développée par le Centre d'expertise en analyse environnementale au Québec (MA. 1010-PAF 1.0). Pour chaque échantillon, 1g de sol séché a été calciné à l'aide d'un four à moufle, à 450°C pendant 3h. Ainsi, le pourcentage de matières organiques de chaque échantillon a été obtenu par la différence de masse avant calcination et après calcination du sol. Le taux a été calculé selon l'équation ci-dessous.

$$\% MO = \frac{(M_1 - M_0)}{(M_0)} \times 100$$

% MO = pourcentage de la matière organique

M₀ : masse avant calcination

M₁ : masse après calcination

100 = facteur de conversion en pourcentage

IV. Techniques analytiques

Les techniques d'analyse par spectrométrie de fluorescence X portable (PXRF), par ICP-MS, et par LIBS ont été employées dans ce travail, en vue de déterminer la concentration des éléments métalliques dans les différents échantillons collectés.

IV.1. La spectrométrie de fluorescence X portable (PXRF)

L'appareil fluorescence X que nous avons utilisé est de type portable (PXRF) est un modèle Thermo Scientific NITON XL2 Analyzer (Figure 20). Cet appareil comprend principalement deux parties : une de rayon X qui permet l'irradiation de la surface de l'échantillon et la réémission d'un spectre caractéristique de sa composition, et un analyseur / détecteur qui identifie les raies composant le spectre. La source est une anode en argent fonctionnant à 42kV et 80μA maximum. Son détecteur est un Semi-conducteur Si-PIN haute performance.

La mesure se fait pendant 60 secondes et d'une méthode pré-établie est choisie afin de mesurer les teneurs en élément sélectionnés : Ba, Sb, Sn, Cd, Sr, Pb, Zn, Cu, Fe, Mn, Ni et Al.

NITON TM XL2 XRF Analyzer		<u>Caractéristiques :</u>	
	Source	rayon X, anode en argent	
	Puissance	45 kV et 80μA	
	Détecteur	Si-PIN	
	Temps d'intégration	45 s	
	Analyse	> 25 éléments	

Figure 20: Le PXRF et caractéristiques

- Préparation et exploitation des données pour les mesures XRF

Tous les échantillons de sols recueillis au niveau des sites ont été analysés d'abord « *in situ* » avec le PXRF. Le sol est placé dans une capsule, scellée par un film avant d'être scanné pendant 60s. La concentration totale des éléments est calculée à partir d'un système de mesure en « mode sol », intégré à l'instrument. Pour étalonner l'appareil, un mode dit « étalonnage interne », prédéfini en usine sur des matériaux de références, a été choisi. C'est un système permettant d'effectuer un étalonnage automatique lors de l'allumage quel que soit le type d'échantillon (Bouzonville et al., 2008).

La détection des éléments métallique est basée sur un algorithme intégré dans l'appareil qui calcule les spectres de la fluorescence X.

La figure 21 montre un spectre représentatif d'un échantillon de sol de Mbeubeuss, obtenu à partir du portatif NITON XL2.

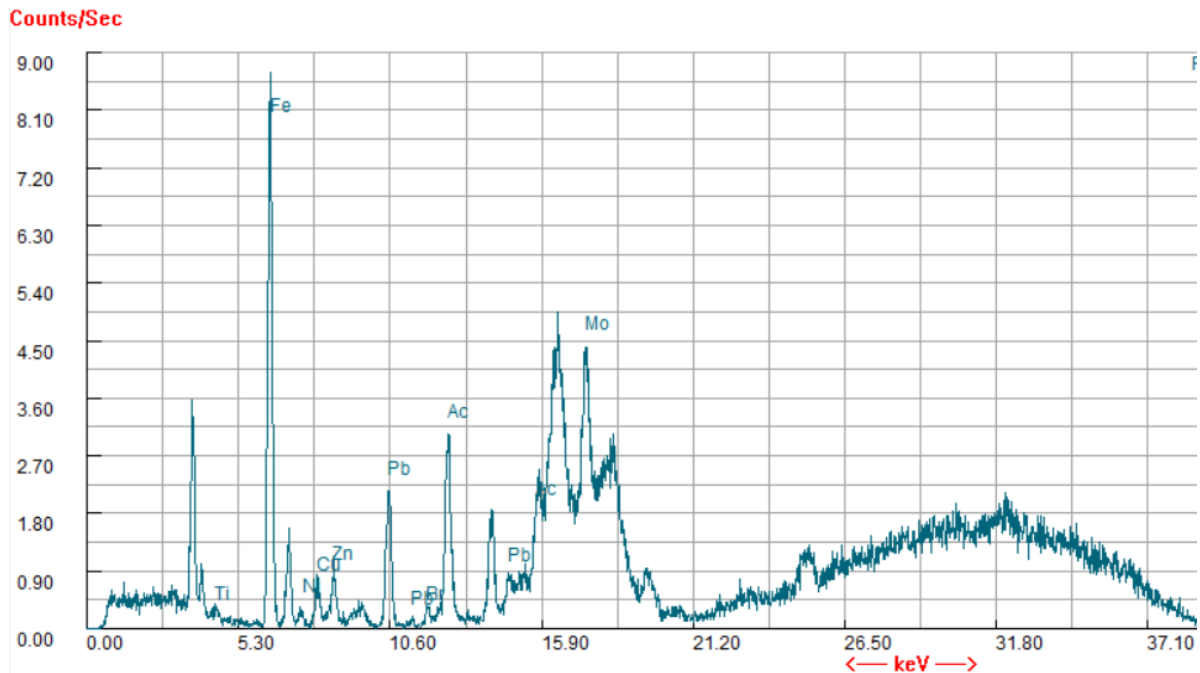


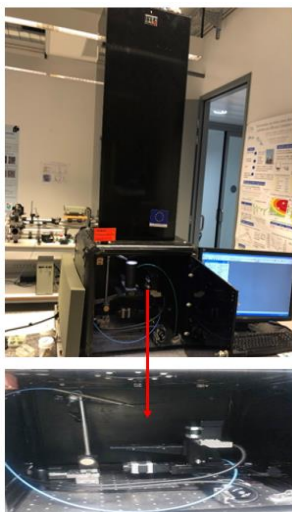
Figure 21 : Un spectre PXRF avec différentes raies (Ti, Ni, Zn, Pb et Mo...) obtenu par analyse d'un échantillon de sol de Mbeubeuss.

L'analyse par le PXRF *in situ* était un premier screening qui a permis de diagnostiquer les zones pour détecter les éléments : Cd, Ni, Sb, Fe, Cu, Zn, Pb et Mn avant d'être acheminés au laboratoire pour des analyses complémentaires par LIBS. Ainsi, tous les éléments majeurs et traces ont été recherchés.

IV.2. Le montage LIBS

La LIBS utilisé pour les mesures est un instrument de laboratoire composé (figure 22) d'un laser Nd : YAG doublé en fréquence émettant à 532 nm (quantel Brio, Lumibird, France), Le faisceau laser a été focalisé sur une surface de 130 μm , et l'énergie optimisée à 25 mJ, un dispositif motorisé permet de tracer des rasters à la surface de la cible. Le laser se situe au-dessus de la chambre d'analyse comme le montre la figure ci-après.

La chambre d'analyse est composée de la platine motorisée, de pointeurs de visée et d'une caméra permettant d'observer la zone de tir.

LIBS**Laser (Quantel) : 532 nm**

Type de laser	Nd : YAG
Fabricant	Lumibird
Durée d'impulsion	5 ns
Fréquence de tir	20 Hz
Energie max	25mJ
Point de focalisation	Surface
Distance focale	10 cm
Dimension du spot à la surface	130 μ m

Figure 22 : Montage LIBS et paramètres de mesure

La lumière émise par le plasma est collimatée vers un faisceau de fibres (Idil Optics, France) et analysée par 5 spectromètres Ocean Optics (HR2000 + et Maya). Un spectre par tir est enregistré, après un délai de 1,5 μ s et un temps d'intégration de 20 ms. Un spectre moyen est calculé à partir de 100 tirs et donc de 100 spectres. Plusieurs répliques (5) de ce spectre moyen sont enregistrés sur chaque échantillon en utilisant des pastilles différentes pour chaque échantillon. (Tableau 13)

Tableau 13 : Paramètres de mesure des spectromètres

Spectromètres (Ocean optics)	185-880 nm
Temps d'intégration	20 ms
Délai	1.5 μ s
Moyenne	100 spectres

La figure 23 montre un spectre LIBS montrant différentes raies qui caractérisent les éléments métalliques. Il a été obtenu par l'analyse d'un échantillon de sol de Mbeubeuss.

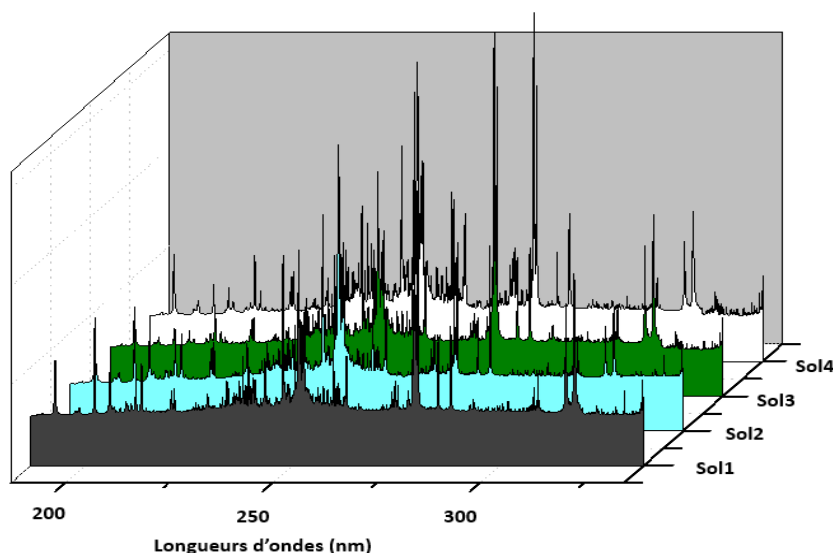


Figure 23 : Spectres LIBS obtenus par mesure d'échantillons de sols

- Préparation et traitement pour les mesures LIBS

Les échantillons de sols ont été préalablement calcinés à 450°C pendant 3h à l'aide d'un four à moufle (Modèle Barnstead F 6000 Furnace) avant d'être analysés. La masse de chaque échantillon de sol calcinés était d'environ 10 g. Après calcination, les poudres obtenues ont été mélangées avec de la cellulose. Les masses mélangées étaient de 300 mg d'échantillon avec 100 mg de cellulose (Sigma Aldrich StQuentin Fallavier France).

Les légumes sont séchés à une température de 105°C, broyés et mélangés avec de la cellulose. Une masse de 200 mg de poudre a été mélangé avec 200mg de cellulose. Les poudres mélangées ont été pressées sous forme de pastilles de 13 mm de diamètre à l'aide d'une presse hydraulique (Lightpath Optical, Grande-Bretagne) : 10 tonnes appliquées pendant 10 minutes. Le séchage des échantillons contribue à une préconcentration des éléments permettant d'obtenir des seuils de détection très bas en particulier pour les légumes.

L'analyse des données a été réalisée à l'aide d'une macro Excel du laboratoire. Toutes les mesures de spectre et d'intensité de raie sont normalisées à l'intensité totale du spectre. La réduction des fluctuations d'un spectre à l'autre est significative et descend en dessous de 5% pour la plupart des raies, même lorsque le rapport signal / fond est proche de 1. Certains traitements de données sont effectués à partir du complément excel XLStat (Addinsoft)

Pour éviter des variations à court terme, toutes les mesures des pastilles ont été acquises en quelques jours. Le contrôle de sensibilité effectué à l'aide de la pastille de matériau de référence. En cas de différence de sensibilité, le système est réoptimisé pour maintenir une variation de sensibilité acceptable (<5%). La quantification est réalisée grâce à des matériaux de référence de composition connue et de nature proche des échantillons. L'étalonnage est contrôlé lors des mesures d'échantillons. Le protocole est celui employé par Stankova et al 2010.

IV.3. La spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS)

Deux appareils ICP-MS ont été employés dans ce travail : ThermoScientific® Element XR, et Agilent 7900

L'instrument Element XR est un ICP HR MS équipé d'un spectromètre de masse haute résolution, il est doté d'un double filtre de masse combinant secteur électrostatique et secteur magnétique. Le secteur magnétique permet la dispersion spatiale des ions de différent rapport m/z . tandis que le secteur électrostatique, il a pour rôle de filtrer les ions en fonction de leur énergie cinétique puis les concentre sur la fente de sortie où se trouve le détecteur. L'appareil offre un pouvoir de résolution de 300 à 10000 permettant de déterminer des éléments dans des matrices complexes en éliminant des nombreuses interférences isobariques et/ou polyatomiques.

L'Agilent 7900 a été aussi utilisé pour les mesures, cet ICP MS est équipé d'un analyseur de type quadripole. Le pouvoir de résolution est inférieur à 300. Cet appareil possède une cellule de collisions/réactions permettant la gestion des interférences isobariques, il est similaire aux instruments employés par Stankova et al 2010 pour l'analyse de cendres d'incinération de déchets ainsi qu'à l'appareil employé par Barbier et al 2014 pour l'analyse de polymères DEEE. Les caractéristiques et conditions de mesure utilisées sont résumées dans le tableau 14.

Tableau 14 : Caractéristiques et paramètres de mesures de l'Element et de l'Agilent 7900

Paramètres du plasma		
Paramètres	Element XR	Agilent 7900
Puissance (W)	1200	1500
Débit de nébulisation (L/min)	1,2	1,04
Débit de solution (µL/min)	200	400
Nébuliseur et chambre de nébulisation	Micromist/helix twinabar	Micromist/Scott à double passage
Taux d'oxyde	6% % UO/U	<2% CeO/Ce
Analyseur		
Paramètres	Element XR	Agilent 7900
Secteurs	Electrostatique/Magnétique	Quadripôle
Resolving power ($R=m/\Delta m$)	300	<300
Répliques de la mesure	5	5
Temps d'intégration	20 ms	0,3 ms

Les concentrations totales des éléments métalliques Sb, Cr, Mn, Cu, Zn, Sr, et Pb (sols maraichers et légumes) ainsi que leurs spéciation (sols maraichers) ont été mesurées par ces instruments d'ICP-MS.

L'étalonnage des appareils est réalisé par mesure d'une série d'étalons multi élémentaires de concentrations connues. Ces solutions sont préparées à partir de standards mono-élémentaires (SPEX 1000 mg/L), puis diluées dans l'acide nitrique suprapur à 2 % v/v. Des blancs de réactifs sont effectués lors des mesures des surnageants d'extraction séquentielles afin de tenir compte de leur pureté.

IV.3.1. Détermination des teneurs totales des métaux

Afin de déterminer, par ICP-MS, la concentration totale des éléments métalliques dans les sols maraichers et de légumes, tous les échantillons ont été mis en solution.

Les échantillons de sols secs ont été minéralisés par micro-ondes (Microwave Digestion System – Ultra Wave). Une masse de 75 mg de chaque échantillon est mélangée avec 8 ml de HNO₃ supra-pur (65%, supra pur Merck, Darmstadt, Germany), le réacteur du micro-onde est ensuite fermé avec une pression d'azote de 40 bars. Les échantillons ont été solubilisés pendant 45 minutes (montée en température = 35 min et température constante = 10 min) à 200°C, avec une pression maximale de 180 bars et une puissance de 1500W. A la fin de la minéralisation, les solutions limpides obtenues ont été transférées dans des fioles jaugées de 100 ml et diluées avec de l'eau dés-ionisée (18MOhms) à 2% de HNO₃ (65%, supra pur Merck, Darmstadt, Germany).

Cette procédure de minéralisation a été vérifiée à l'aide des matériaux de références CRM142 (sol sableux) et CRM402 (trèfle blanc). Ces matériaux de références certifiés ont été minéralisés et analysés dans les mêmes conditions avec les sols pour s'assurer de l'efficacité de la mise en solution.

Les poudres de légumes obtenues ont été minéralisées par l'acide nitrique concentré (65%, supra pur Merck, Darmstadt, Germany). 5 ml d'acide nitrique concentré ont été ajouté dans 0.8 g de chaque échantillon contenu dans des matras, et ces derniers ont été chauffés à 110°C pendant 3h. Après le refroidissement des matras, les solutions de minéralisation ont été diluées avec de l'eau acidifiée (2% HNO₃) à 50 ml avant d'être analysées par spectrométrie de masse à plasma induit (ICP-MS). Afin d'évaluer la qualité des analyses, le matériau de référence certifié (CRM402) a été utilisé. Le CRM été analysé simultanément avec les échantillons de légumes.

IV.3.2. Extraction séquentielle

La spéciation des éléments dans les sols maraichers est évaluée par extractions séquentielles. Pour obtenir les fractions des éléments métalliques (Cr, Cu, La, Mn, Pb, Sb, Sr et Zn), les échantillons de sol ont été soumis à une extraction séquentielle développée par l'organisme européen : Bureau Communautaire de Référence BCR en trois étapes, la procédure détaillée est utilisée par Mocko and Waclawek, (2004).

Ainsi, 0,25g de sol sec de chaque échantillon a été placé dans un tube à centrifuger refermable. Pour chaque étape (étape 1= fraction échangeable, étape 2= fraction réductible et étape 3= fraction oxydable). Les extractions ont été réalisées en employant des réactifs spécifiques à chaque fraction que l'on a ajoutée dans les tubes à centrifuger refermables. Les tubes sont ensuite placés sur un agitateur mécanique et laissés agiter à la température ambiante. L'extraction séquentielle a été effectuée selon la procédure suivante :

- Etape 1 (fraction échangeable, soluble dans l'eau et l'acide) : 10 ml de solution d'acide éthanoïque (CH_3COOH à 0,11 M- pureté) ont été ajoutés dans chaque tube, puis agiter à la température ambiante (25°C) pendant 16 h, à l'aide d'un agitateur mécanique. Ensuite, le surnageant et le culot ont été séparés par centrifugation (6000trs/min) pendant 10 min. Le surnageant est analysé en ICP MS.

- Etape 2 (fraction réductible ou liée aux hydroxydes de Fe – Mn) : Au culot resté dans chaque tube à centrifuger lors de l'étape 1, on a ajouté 10 ml une solution contenant : $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$; 0,1 M) et de l'acide nitrique (HNO_3 ; 0,15 M). L'agitation se fait pendant 12h puis la séparation du surnageant et du culot a été réalisée par centrifugation. Le surnageant est analysé en ICP MS

- Etape 3 (fraction oxydable, liée à la matière organique et aux sulfures) : 5 ml de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 . 8,8 M) a été placé au culot resté dans chaque tube. Les tubes ont été transférés dans des béchers à téflon et laissés à la température ambiante pendant 1 h. puis 2 ml de H_2O_2 ajoutés dans chaque bécher, ensuite placé au bain marie et chauffé à 85°C pendant 2 h jusqu'à ce que le volume soit bien réduit à 1 à 2ml. La solution est transférée dans un tube à centrifuger après refroidissement, 9 ml de solution d'acétate d'ammonium ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$; 1 M) sont ajoutés dans chaque tube avant d'être placés sur l'agitateur mécanique et laisser agiter pendant 16h. La centrifugation permet de récupérer un surnageant analysé en ICP-MS. Dans l'étude, la procédure de l'extraction séquentielle BCR a été répétée trois fois pour pouvoir vérifier sa fidélité.

V. Evaluation du risque sanitaire

Lors d'une ingestion régulière de produits alimentaires, les polluants métalliques peuvent engendrer des conséquences sanitaires pour l'homme, à ce titre, l'US-EPA (United States Environmental Protection Agency) a développé une démarche méthodologique pour évaluer le risque sanitaire par ingestion dans le cadre d'une l'étude d'impact.

V.1. Dose journalière d'exposition (DJE)

Afin d'estimer le risque pour la santé humaine, l'US-EPA a proposé un calcul de la dose journalière d'exposition (DJE). Il représente l'estimation, non cancérigène, de la dose journalière d'exposition à un métal dû à la consommation de légumes. Exprimée en mg/kg/j, elle a été calculée en utilisant l'équation suivante (1) :

$$DJE = \frac{F_{ir} \times C \times Ed \times Efr \times Cf}{Bw \times AT} \times 0,001$$

(1)

Fir : ingestion moyenne du légume en g par jour ;

C : concentration de l'élément (mg/kg de poids sec) ;

Ed : durée d'exposition (70 ans) ;

Efr : est la fréquence d'exposition à l'élément (365 j /an) ;

Cf : rapport de conversion du poids de légume frais en poids sec (qui est de 0,085) (Gebeyehu and Bayissa, 2020a). Ce facteur peut être remplacé par le taux réel d'humidité de chaque légume (Cherfi et al 2016).

Bw : poids corporel d'un adulte (70 kg) ;

AT : temps d'exposition moyen (65 x 365 jours) ;

0,001 : facteur de conversion gramme en kilogramme.

V.2. Quotient de danger (QD) et l'indice de risque (IR)

Le quotient de danger (QD) et l'indice de risque (IR) permettent de caractériser le risque non cancérigène (effet avec seuil) des métaux cibles liée à la consommation des aliments cibles.

Le QD, également nommé Target Hazard quotient (THQ) est le rapport de la dose journalière d'exposition (DJE) et de la dose journalière admissible (DJA) pour les expositions par voie orale. Il a été calculé selon l'équation (2). L'indice de risque (IR) ou le Hazard index (HI) est la somme des quotients de danger individuels des éléments évalués pour chaque type d'aliment. Il est calculé selon l'équation (3). L'indice i représente le type de légume consommé et n le nombre de légumes.

Dans le reste du document on utilisera les dénominations QD et IR.

$$QD = \frac{DJE}{DJA}$$

(2)

$$IR = \sum_{i=1}^{n=9} DJE$$

(3)

Ainsi, si la valeur de QD est supérieure à 1, cela indique que la consommation du légume ciblé peut apporter des effets liés à la toxicité de l'élément cible.

Si le IR est supérieur à 1, des effets sont susceptibles de se produire parmi la population exposée.

Dans le cas contraire QD <1 ou IR <1 aucun effet lié à la consommation des légumes ciblés n'est attendu.

PARTIE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION

**Chapitre I : Evaluation de la contamination des sols des
sites de recyclage informel des DEEE par les éléments
métalliques**

Introduction

Dans ce chapitre, sont exposés les résultats relatifs à l'analyse des éléments métalliques dans des sites de manipulation des DEEE au Sénégal. Dans cette optique, l'étude de la composition élémentaire des échantillons sols a été entreprise. Ces sols ont été collectés dans des sites de recyclage informels des DEEE dans la région de Dakar, les légumes sont cultivés dans une zone de production maraichère à Malika, non loin de la décharge de Mbeubeuss (partie II). Les niveaux de contamination des échantillons collectés par les éléments métalliques ont été évalués à l'aide d'outils analytiques sur site et en laboratoire. Un spectromètre portable de fluorescence (PXRF) a été utilisé pour un diagnostic rapide de plusieurs métaux. Une analyse LIBS a ensuite été effectuée au laboratoire pour obtenir une détermination plus complète des éléments majeurs et traces dans les échantillons. Ainsi les éléments majeurs (Ca, Si, Al, K, Fe, Na et Mg) et traces (Ti, Zn, Ba, Cu, Pb, Mn, Sr, Cr, Ni, Cd et Sn) ont été déterminés dans le compartiment sol. Cette technique a également été appliquée aux légumes afin d'estimer leur potentiel danger.

Les principaux résultats obtenus lors de ces expérimentations font l'objet d'une publication dans le journal *Environmental Science and Pollution Research*. Le titre est « Investigating the metal contamination status from recycling e-waste sites from Dakar, Senegal ». C'est ce qui fait donc l'objet de ce chapitre.

Ce chapitre est divisé en **cinq sections** ou sous chapitres :

La **section 1** de ce chapitre concerne la détermination des teneurs en métaux dans les sols de surface (0-5cm) collectés sur les sites de recyclage informel des DEEE de Dakar, à Mbeubeuss, Pikine, Mermoz et Reubeuss.

Ensuite, dans la **section 2**, les éléments majeurs et traces dans les sols des sites de Mermoz et de Mbeubeuss ont été déterminés. Nous avons traité plus en détail deux sites réputés comme les plus grands sites de manipulation de DEEE à ciel ouvert à Dakar afin d'explorer les métaux qui sont plus présents naturellement et ceux apportés par l'activité de recyclage informel des DEEE.

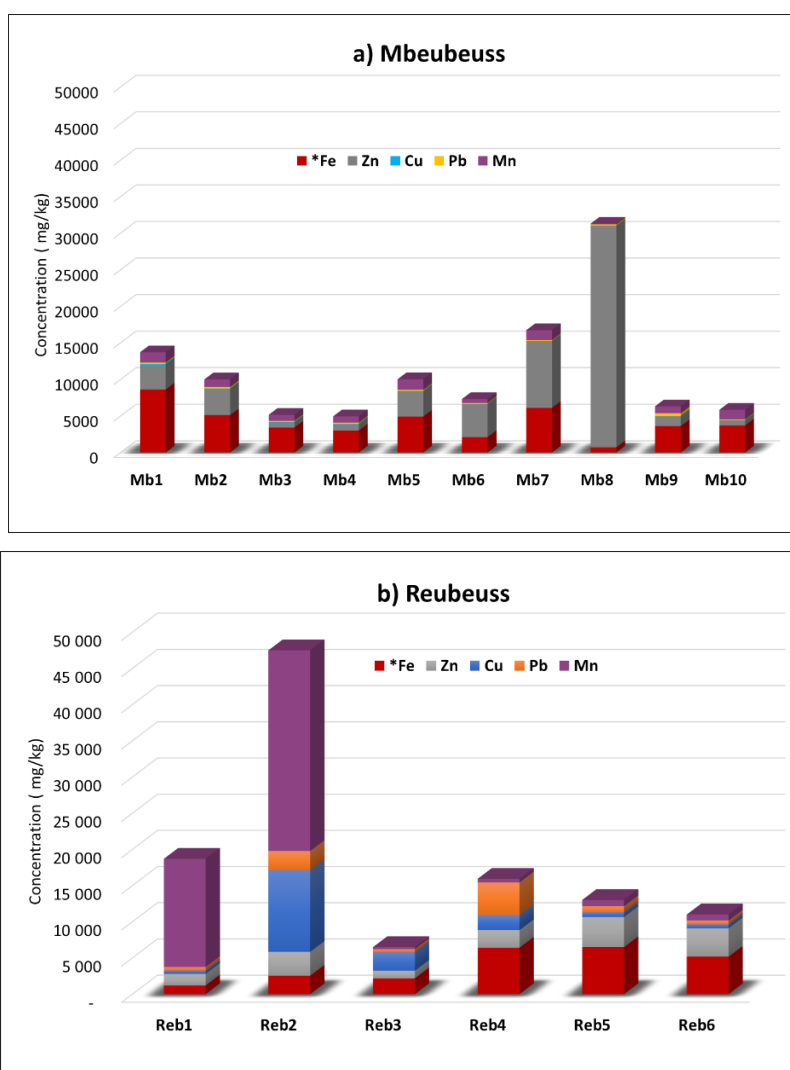
Un test de corrélation (corrélation de Pearson) pour les différents métaux trouvés dans les échantillons de sols des sites de Mbeubeuss et Mermoz est relaté dans la **section 3** pour déterminer s'ils étaient associés entre eux. Ce qui a permis de révéler si l'origine des métaux est naturelle ou anthropique.

En **section 4**, afin d'étudier si les sites étaient un problème significatif en termes de pollution métallique, les teneurs de Pb, Cu, Mn, Cr et Zn dans Mbeubeuss et Mermoz sont comparés avec des valeurs rapportées dans la littérature à partir des sites de recyclage informel de DEEE.

Et en fin dans la **section 5**, le potentiel risque sanitaire des contaminants est évalué à travers l'analyse de légumes provenant de productions maraîchères périurbaines autour de la zone de Mbeubeuss. Afin d'estimer l'impact sanitaire, un calcul de l'indice de risque (IR) proposé par l'EPA (Partie II) est discuté dans cette partie

I.1. Evaluation de la teneur des éléments dans les sols des principales décharges contenant de DEEE

Les mesures issues des sites de Mbeubeuss, Reubeuss, Pikine et Mermoz sont présentées en prenant en compte à la fois les analyses XRF et LIBS sur chaque site de prélèvement. En effet, les résultats des deux analyses sont concordants et les concentrations des éléments majoritairement détectés : Fe, Zn, Cu, Pb et Mn sont présentés en figure 24. L'échelle est identique pour les quatre graphiques afin d'en faciliter la lecture.



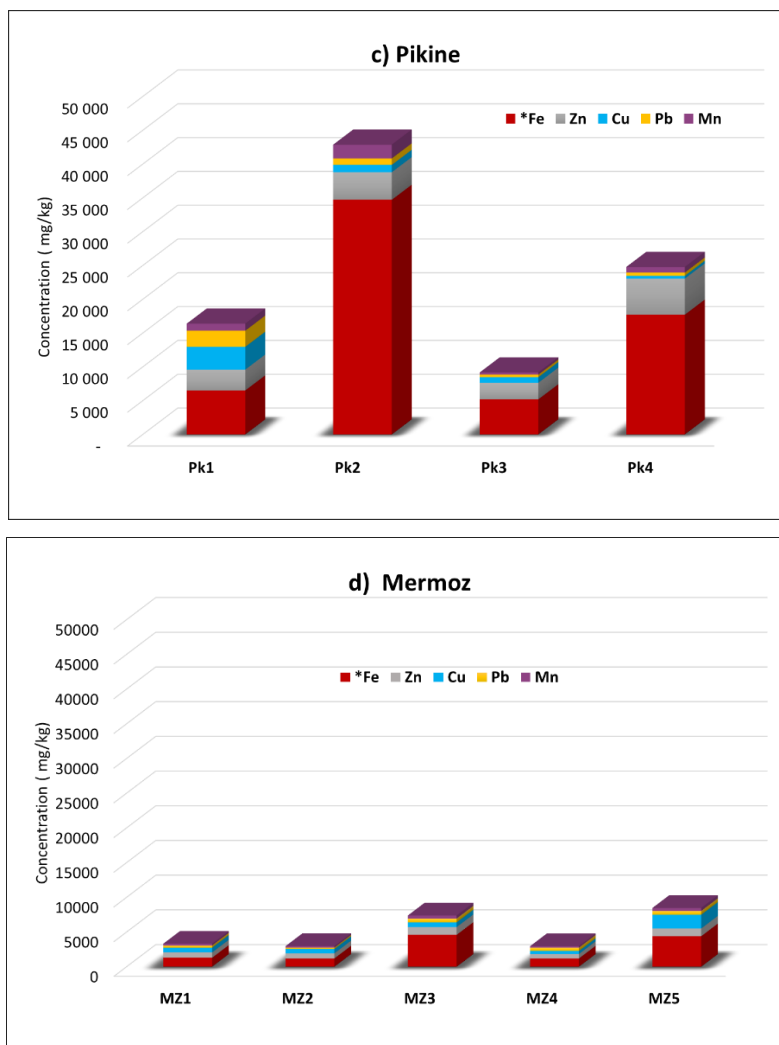


Figure 24 : Teneurs des éléments Cu, Zn, Pb et Mn en mg/kg et Fe en mg/100g dans les sols analysés par LIBS

D'autres éléments sont très rarement détectés sur quelques sites de prélèvement, ils seront discutés plus loin. Les décharges de Reubeuss et Mbeubeuss (figure 24. a et b) contiennent des niveaux en métaux particulièrement élevés avec 2,6 à 9,1 % m/m pour Mbeubeuss (Mb) et 2,6 à 7,3% m/m pour Reubeuss (Reb) en considérant la somme : $[Fe] + [Zn] + [Cu] + [Pb] + [Mn]$. Comme le montrent les 4 figures les sites sont radicalement différents quant à la répartition des métaux. Si Mbeubeuss est riche en zinc et pauvre en cuivre, la tendance sur le site de Reubeuss est différente avec des teneurs en cuivre dépassant 1000 mg/kg à deux points de collecte et plus de 10 000 mg/kg pour un autre. Pour Mbeubeuss, le zinc dépasse 10 000 mg/kg, de même sur le site de Pikine la concentration en zinc dépasse celle du cuivre, mais sans atteindre le niveau de Mbeubeuss. Le site de Reubeuss est également riche en manganèse sur plusieurs points de prélèvement. Le site de Mermoz (Mz) au contraire est moins riche en métaux. Suivant l'atelier, la répartition suivant le prélèvement peut être très variable. Ainsi, si en moyenne le plomb est

à 587 mg/kg, il est présent à plus de 1000 mg/kg sur deux zones de Pikine (Pk) et deux autres zones sur Reubeuss, les valeurs de Mbeubeuss sont au contraire toujours plus faibles pour cet élément.

L'élément Fe était largement prédominant dans les sites. Cela pourrait s'expliquer par la nature du sol dans les sites ou encore la nature des équipements qui y sont manipulés. En effet la manipulation de pièces métalliques à base d'acier (coques d'appareils électro-ménager, ordinateurs, pièces automobile ...) ainsi que leur entreposage peuvent conduire à ce taux de fer. De plus, depuis quelques années on constate que la filière informelle des e-déchets au Sénégal s'intéresse à la récupération aussi des ferrailles. C'est une activité, aujourd'hui qui connaît un engouement sans précédent en raison de la forte demande des métallurgies des pays asiatiques comme l'Inde et la Chine. Les teneurs sont en général largement supérieures à celles des autres éléments (>10 000 mg/kg) aussi la figure représente des concentrations en mg/100g.

Des éléments toxiques tels que le Sb, Cd et Ni sont rarement détectés. Seules quelques mesures réalisées en XRF ont montré la présence de ces éléments (figure 25).

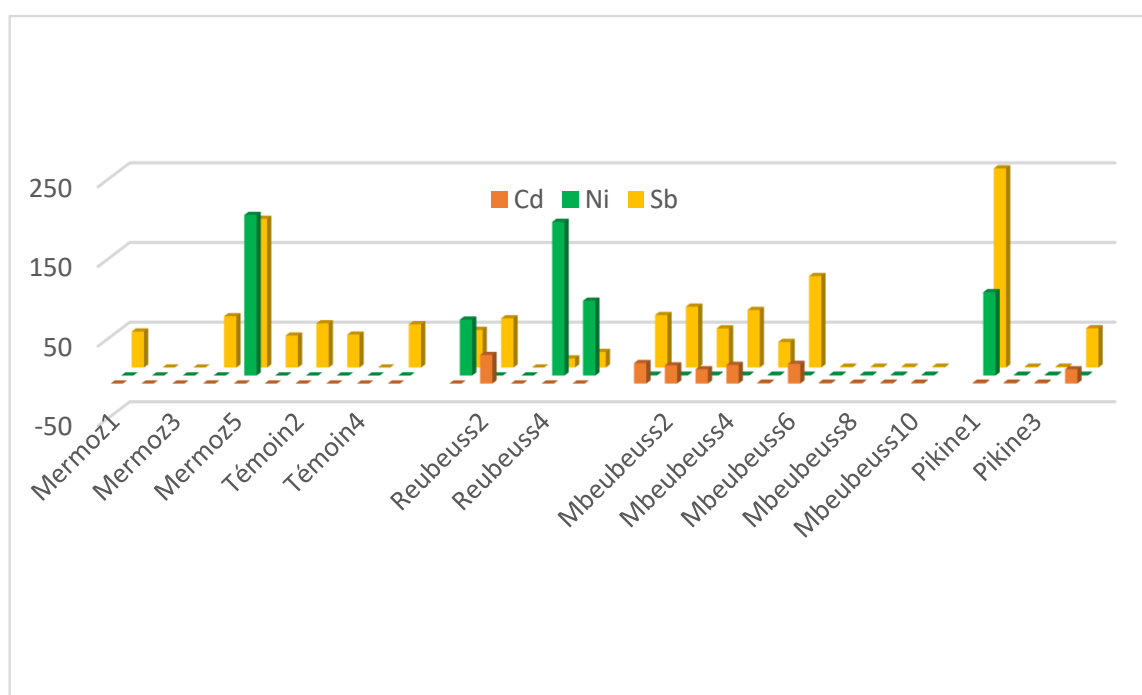


Figure 25 : Concentration des éléments Cd, Ni et Sb (en mg/kg) dans les sols analysés par le PXRf

Les résultats de cette figure montrent la présence de Sb entre 40 et 55 mg/kg sur certains prélèvements de Mermoz et du sol témoin. Un site de Mermoz contenait 186 mg/kg en Sb. Les valeurs de concentration retrouvées par le PXRF sur le site de Reubeuss sont similaires avec 50% des prélèvements contenant de l'antimoine de 47 à 55 mg/kg, il va de même pour les sites de Mbeubeuss et Pikine dont la moitié contiennent de l'antimoine entre 57 et 112 mg/kg. Deux sites de Pikine contiennent 279 et 49 mg/kg en Sb. Il est clair que cet élément n'est pas réparti de façon homogène sur les sites de prélèvement. De plus, les éléments Ni et Cd sont plus rarement détectés avec des valeurs proches de 20 à 30 mg/kg, sauf à (Reubeuss) à environ 200 mg/kg sur deux sites. Pour le Nickel, il est détecté sur un site de Mermoz, trois sites sur cinq à Reubeuss et un site de Pikine. Il n'est pas détecté sur les 10 sites de Mbeubeuss. Les teneurs se situent entre 70 et 201 mg/kg. Cet élément est là aussi réparti de façon très hétérogène.

Ces différentes données obtenues ont révélé que les éléments métalliques Sb, Cd et Ni n'étaient présents que sur quelques prélèvements. Cela pourrait être dû à la différence de surface entre les sites. En effet, Pikine et Reubeuss sont de petits ateliers où l'activité du recyclage de DEEE s'effectue dans de petits hangars de 9m² au maximum. Contrairement à Mbeubeuss et à Mermoz où la manipulation des e-déchets se fait sur de vastes zones à l'air libre. La faible surface des sites pourrait contribuer à la concentration des métaux dans la mesure où dans un espace aéré les éléments peuvent être transportés par le vent alors que dans un endroit clos cette probabilité de transfert est faible.

De plus, les objets manipulés sur les petits sites de Reubeuss et Pikine sont plutôt des équipements tels que les téléphones portables, les ordinateurs, des radios, imprimantes ou encore des batteries de véhicules. Les éléments typiquement apportés par les batteries comme Ni, Cd et Pb y sont retrouvés. A l'opposé, dans les sites de Mbeubeuss et de Mermoz, les équipements électroménagers tels que les réfrigérateurs, cuisinières et autres, que l'on y trouve plus. C'est ce qui expliquerait les teneurs du fer et du zinc au niveau de ces sites et la faible teneur en métaux liés aux batteries et cartes électroniques.

I.1.1. Éléments majeurs et toxiques mesurés dans les sols de la décharge Mbeubeuss à ciel ouvert/Mermoz

La zone dite Mermoz (MZ) est un atelier typique de recyclage des déchets électroniques. Cependant, comme ce site est situé dans une zone urbaine, le sol peut également avoir été contaminé par des métaux en raison d'une activité historique. Pour évaluer ce contexte urbain, une deuxième zone également située dans la ville de Dakar est sélectionnée comme sol non contaminé (T), ce site permettra d'évaluer le « fond urbain ». Les résultats détaillés obtenus par LIBS pour les échantillons prélevés sur les deux sites sont présentés dans les tableaux 15 et 16.

Tableau 15 : Concentration en éléments métalliques dans les sols des sites Mermoz (MZ) et intervalles de confiance à 95%. Concentrations en *% m/m et en mg/kg.

Métaux	Sites					Moyennes
	MZ1	MZ2	MZ3	MZ4	MZ5	
*Ca	2,5 ± 0,3	1,9 ± 0,3	3,3 ± 0,3	3,3 ± 0,3	3,2 ± 0,3	2,9 ± 0,2
*Si	28 ± 1,4	29 ± 1,4	28 ± 1,4	25 ± 1,2	25 ± 1,2	27 ± 2
*Al	3,9 ± 0,2	3,1 ± 0,2	4,7 ± 0,2	3,9 ± 0,14	4,2 ± 0,1	4 ± 0,2
*K	1,5 ± 0,1	1,3 ± 0,06	1,6 ± 0,1	1,4 ± 0,1	1,3 ± 0,1	1,4 ± 0,1
*Fe	1,3 ± 0,1	1,2 ± 0,1	4,6 ± 0,5	1,2 ± 0,1	4,4 ± 0,5	2,5 ± 1,8
*Na	0,45 ± 0,05	0,36 ± 0,04	0,41 ± 0,04	0,37 ± 0,04	0,4 ± 0,04	0,4 ± 0,04
*Mg	0,43 ± 0,04	0,41 ± 0,04	0,41 ± 0,04	0,42 ± 0,04	0,44 ± 0,04	0,4 ± 0,01
Ti	1527 ± 152	1145 ± 114	1615 ± 161	1024 ± 102	3109 ± 311	1684 ± 835
Zn	758 ± 76	736 ± 74	1115 ± 111	640 ± 64	1115 ± 111	873 ± 226
Ba	605 ± 60	390 ± 39	437 ± 44	261 ± 26	430 ± 43	425 ± 123
Cu	691 ± 69	626 ± 62	683 ± 68	441 ± 44	1983 ± 198	885 ± 622
Pb	310 ± 31	193 ± 19	556 ± 55	475 ± 47	549 ± 55	417 ± 159
Mn	256 ± 25	214 ± 21	427 ± 43	206 ± 20	418 ± 42	304 ± 110
Sr	354 ± 35	255 ± 25	621 ± 62	351 ± 35	607 ± 61	438 ± 166
Cr	62 ± 6	53 ± 5	19 ± 2	71 ± 7	24 ± 2	46 ± 23
Ni	49 ± 5	42 ± 4	219 ± 22	51 ± 5	92 ± 9	91 ± 74

* Concentrations en % m/m ; les autres concentrations sont exprimées en mg/kg de poids sec.

Tableau 16 : Concentration en éléments métalliques dans les sols du site témoin (T : non contaminés) avec intervalles de confiance à 95%.

Métaux	Sites					Moyennes
	T1	T2	T3	T4	T5	
*Ca	1,7 ± 0,2	1,8 ± 0,1	2,1 ± 0,2	1,5 ± 0,15	1,6 ± 0,15	1,8 ± 1,2
*Si	39 ± 2	34 ± 2	28 ± 2	35 ± 2	35 ± 2	34 ± 4
*Al	4,1 ± 0,2	4,2 ± 0,2	4,8 ± 0,1	4,4 ± 0,2	4,7 ± 0,2	4,4 ± 0,6
*K	0,7 ± 0,04	0,8 ± 0,04	0,9 ± 0,04	1,1 ± 0,05	0,9 ± 0,04	0,9 ± 0,1
*Fe	1,3 ± 0,13	1,4 ± 0,14	2,1 ± 0,2	1 ± 0,1	1,4 ± 0,14	1,4 ± 0,4
*Na	0,13 ± 0,01	0,1 ± 0,01	0,19 ± 0,02	0,17 ± 0,02	0,14 ± 0,01	0,1 ± 0,04
*Mg	0,38 ± 0,04	0,32 ± 0,03	0,34 ± 0,03	0,41 ± 0,04	0,42 ± 0,04	0,4 ± 0,04
Ti	1403 ± 140	1161 ± 116	4192 ± 419	1197 ± 119	1141 ± 114	1819 ± 1331
Zn	319 ± 32	349 ± 35	565 ± 56	363 ± 36	331 ± 33	385 ± 102
Ba	147 ± 15	244 ± 24	424 ± 42	180 ± 18	158 ± 16	231 ± 114
Cu	690 ± 69	455 ± 45	2952 ± 295	525 ± 52	442 ± 44	1013 ± 1089
Pb	29 ± 3	-	-	104 ± 10	24 ± 2	52 ± 45
Mn	256 ± 25	279 ± 28	351 ± 35	160 ± 16	262 ± 26	262 ± 68
Sr	178 ± 20	234 ± 17	254 ± 12	164 ± 15	137 ± 10	194 ± 49
Cr	56 ± 6	64 ± 5	117 ± 2	58 ± 7	50 ± 2	69 ± 27
Ni	48 ± 5	46 ± 4	71 ± 22	51 ± 5	51 ± 9	53 ± 10

* Concentrations en % m/m ; les autres concentrations sont exprimées en mg/kg de poids sec. (-) non-déecté.

La zone de Mbeubeuss est au contraire un vaste site de 175 hectares, la décharge est la plus importante de la région et en plus des déchets ménagers de la ville de Dakar qui compte plus de 3 millions d'habitants, Mbeubeuss possède un espace spécialement dédié au stockage des DEEE. En raison de la plus grande surface par rapport aux autres sites, les sols mêlés de cendres ont été collectés et analysés sur 10 sites. Les valeurs des métaux les plus importants en termes de concentration sont résumées dans le tableau 17.

Tableau 17 : Concentration (mg/kg, sauf Fe en %) de métaux sélectionnés dans la région de Mbeubeuss.

	Pb	Cu	Zn	Fe (%)	Mn	Sr	Cr
T_{sol}	52 ± 45	1013 ± 1089	385 ± 102	1,4 ± 0,4	262 ± 68	194 ± 49	69 ± 27
Mb. Moy	181 ± 85	66 ± 63	5778 ± 8000	4,1 ± 2,2	981 ± 424	657 ± 200	207 ± 78
Mb1	203 ± 21	230 ± 22	3272 ± 250	8,6 ± 0,7	1394 ± 130	810 ± 60	225 ± 13
Mb2	225 ± 22	85 ± 8	3545 ± 300	5,1 ± 0,4	1035 ± 90	836 ± 70	269 ± 23
Mb3	153 ± 15	66 ± 7	704 ± 66	3,4 ± 0,3	832 ± 83	806 ± 60	198 ± 15
Mb4	183 ± 15	92 ± 8	814 ± 80	3,0 ± 0,2	851 ± 80	735 ± 70	244 ± 23
Mb5	157 ± 15	54 ± 7	3457 ± 250	4,9 ± 0,4	1439 ± 130	622 ± 55	208 ± 11
Mb6	113 ± 10	18 ± 2	4528 ± 350	2,1 ± 0,2	543 ± 40	699 ± 70	241 ± 17
Mb7	119 ± 9	18 ± 3	9135 ± 500	6,1 ± 0,5	1355 ± 120	658 ± 52	183 ± 10
Mb8	164 ± 17	17 ± 2	30311 ± 200	0,7 ± 0,05	113 ± 9	338 ± 25	60 ± 5
Mb9	396 ± 30	48 ± 3	1333 ± 120	3,6 ± 0,3	934 ± 10	806 ± 60	334 ± 21
Mb10	101 ± 10	36 ± 2	687 ± 55	3,7 ± 0,3	1312 ± 100	255 ± 15	104 ± 9

* Concentrations en % m/m; les autres concentrations sont exprimées en mg/kg de poids sec.

Le niveau des éléments majeurs Al, Ca et Si dans les deux sites témoin et Mermoz est très similaire, avec un niveau d'aluminium élevé dans les deux sites avec une valeur maximale de 48000 mg/kg. De même, la concentration assez élevée en calcium (1.8 et 2.9%) est probablement liée au type de sol local, de même que le niveau élevé de fer dans les deux sites urbains (i.e. 1,4 à 2,5% m/m en moyenne). Les concentrations en fer mesurées dans deux sols de Mermoz MZ3 (4,6 %) et MZ5 (4,4 %) sont deux fois plus élevées que les autres zones d'échantillonnage et jusqu'à 8,6 % à Mbeubeuss. Selon la géologie sénégalaise, cette zone est constituée de roches basaltiques représentées par des « hawaïtes » pures ou « hawaïtes-doléritiques », toutes deux riches en andésine-augite et en olivine. En conséquence, les sols résiduels créés par l'altération de la roche locale sont riches en Fe₂O₃ et Al₂O₃ (Fall and Sarr,

2006). La forte concentration en Al et Fe est alors principalement due à la nature de ces roches qui influencent la composition du sol.

Pour le potassium, le sodium et le magnésium, une tendance identique est observée avec des concentrations de 1,4% contre 0,1%. Pour les éléments dont la concentration est inférieure au %, les concentrations varient de 46 ppm pour le chrome à plusieurs milliers de mg/kg pour le titane. Ce niveau de titane a été trouvé dans les deux zones urbaines allant de 1000 à 4000 mg/kg. Le titane est typique de nombreux produits manufacturés et notamment des additifs de peinture déposés sur les appareils électroménagers, l'activité de démantèlement pourrait donc être responsable de ce niveau dû à la manipulation d'objets.

Pour les autres éléments métalliques le niveau était dans l'ordre $Cu \approx Zn > Sr > Ba > Pb > Mn > Ni > Cr$ pour Mermoz, $Zn \gg Mn > Sr > Cr > Pb > Cu$ pour Mbeubeuss alors que pour le sol témoin (T) l'ordre est plutôt $Cu > Zn > Mn > Ba > Sr > Cr > Ni > Pb$.

Le zinc est élevé à Mbeubeuss et Mermoz avec une concentration moyenne allant de 873 mg/kg à 5 778 mg/kg. Les zones contaminées sont au moins trois fois plus riches en zinc que la valeur des sols urbains non contaminés, soit 385 mg/kg. À Mbeubeuss, la teneur en Zn est supérieure à 3 000 mg/kg dans 6 des 10 sites d'échantillonnage (tableau 17), la plage de concentration est de 687 mg/kg à plus de 3 % m/m. Le niveau de manganèse est également supérieur à 1000 mg/kg dans la moitié des sites d'échantillonnage des décharges. Les concentrations les plus élevées se trouvent dans les zones où de nombreux déchets sont brûlés, ce qui conduit à une composition de sol similaire à celle des cendres volantes d'un incinérateur. Dans ces zones, les métaux les plus précieux sont récupérés tandis que les matériaux brûlés sont laissés sur place, la concentration la plus élevée correspond précisément à la zone où a lieu l'incinération des plastiques, huiles et DEEE pour extraire les métaux (c'est-à-dire les sites de Mbeubeuss N°7 & 8).

Dans la zone de Mermoz, la concentration en plomb est également significativement différente de la zone non contaminée, allant de 193 à 556 mg/kg contre un niveau moyen de 52 mg/kg pour le sol urbain non contaminé, avec des valeurs contrastées entre l'échantillon MZ2 et MZ3. Étonnamment, les sites de Mbeubeuss, avec une valeur moyenne de Pb de 181 mg/kg, sont tous inférieurs au niveau moyen de Mermoz indiquant que Mbeubeuss peut difficilement contaminer l'environnement en Pb. La teneur en chrome est par contre plus élevée à Mbeubeuss par rapport aux deux autres sites.

En revanche, la concentration en cuivre était plus élevée dans le sol de référence avec une teneur de 1013 mg/kg par rapport à Mbeubeuss et Mermoz. Le cuivre est utilisé dans de nombreux alliages, il est possible qu'il provienne de l'activité industrielle urbaine actuelle voire historique de la ville de Dakar sans aucun lien avec le recyclage.

I.1.2. Corrélations entre les majeurs et les métaux des zones de Mermoz et Mbeubeuss

Comme observé à partir de nos résultats, les empreintes élémentaires de la contamination des sols sont différentes pour les 3 sites. Afin de rechercher l'origine potentielle de ces métaux, une étude de leur corrélation avec les éléments issus de la roche : Ca, Al, Si ou encore Na et K a été réalisée. La relation entre les principaux éléments du sol (Ca, Al, Ba...) et les métaux lourds (Zn, Pb...) a été calculée à l'aide d'une matrice de corrélation de Pearson. Cette matrice permet d'évaluer par paires le degré de similitude dans la variation de la concentration de deux éléments. L'objectif est de mettre en évidence les éléments potentiellement liés entre eux, aux éléments majeurs du sol comme Si ou Al, et ceux qui sont plus aléatoirement présents. L'association potentielle de métaux avec des éléments majeurs du sol pourrait indiquer s'ils proviennent d'une source naturelle ou, au contraire, anthropique.

Le tableau 18 présente les corrélations inter-éléments observées dans les sols des trois sites différents Mermoz, Mbeubeuss et référence (T). Les éléments sélectionnés sont répertoriés avec les éléments principaux à gauche et les métaux potentiellement toxiques à droite.

Tableau 18 : Corrélation (Pearson) pour les différents éléments détectés dans les sols. Les valeurs significatives sont en gras (à un niveau de 0,05) avec une corrélation positive en orange et les corrélations les plus faibles en gris vert.

	Ca	Sr	Al	Ba	Mg	Fe	Zn	Cu	Mn	Pb	Cr
Ca	1,0	0,91	0,44	0,78	0,39	0,66	0,60	0,41	0,66	0,54	0,38
Sr		1,0	0,47	0,85	0,51	0,83	0,61	0,46	0,72	0,52	0,68
Al			1,0	0,39	0,49	0,44	0,41	0,30	0,59	-0,01	0,36
Ba				1,0	0,52	0,67	0,29	0,27	0,21	0,53	0,46
Mg					1,0	0,36	0,29	0,52	0,30	0,29	0,44
Fe						1,0	0,51	0,26	0,76	0,35	0,67
Zn							1,0	0,59	0,34	0,30	0,30
Cu								1,0	0,35	0,51	0,37
Mn									1,0	0,38	0,81
Pb										1,0	0,65
Cr											1,0

Le calcium est mieux corrélé avec le Sr et le Ba, suggérant leur origine commune de la roche. Mg n'est pas corrélé avec Ca, Sr ou Ba. Les éléments métalliques (Zn, Cr, Cu, Pb...) sont moyennement corrélés entre eux. Le manganèse est mieux corrélé avec le chrome et le fer ($r = 0,81$ et $r = 0,76$ respectivement). L'absence de corrélation du zinc avec les métaux s'explique en partie par la forte variabilité observée de la concentration en zinc de Mbeubeuss de quelques % à quelques centaines de mg/kg. De ce résultat on peut conclure qu'une partie de l'origine du zinc est différente d'un site à l'autre, et notamment entre les sols de Mbeubeuss et les sols de la ville de Dakar. Dans le cas du plomb, il n'y a pas non plus de corrélation avec les métaux et éléments spécifiques des roches (Ca, Si) de sorte qu'une origine anthropique est fortement probable. Pour les métaux présentant une corrélation (c'est-à-dire Mn et Cr ; Mn et Fe), une origine de déchets similaire pourrait être suspectée, c'est-à-dire un alliage similaire, tandis que dans le cas du plomb, l'absence de corrélation avec d'autres métaux suggère un apport par des déchets non métalliques comme par exemple les poussières apportées par la combustion des huiles ou celle des DEEE.

I.1.3. Comparaison des niveaux de métaux avec des sites de décharges et ateliers de recyclage similaires

L'évaluation de la contamination des sols est complexe à estimer, car aucune valeur guide n'est disponible au Sénégal pour les sols urbains ou pour les décharges (Partie 1, chapitre I.3). Il est donc intéressant de situer cette contamination par une comparaison avec d'autres sols de décharges (Figure 26). Les valeurs moyennes des trois sites sont comparées aux valeurs obtenues à partir des décharges et des ateliers similaires de recyclage des déchets électroniques rapportés dans la littérature (Damrongsiri et al., 2016; Luo et al., 2011b; Oguri et al., 2018). Les valeurs recueillies dans les études bibliographiques proviennent de Chine, du Vietnam et des Philippines avec deux types de sites de recyclage des déchets électroniques : un formel (f) et le second informel (if).

Les valeurs guides pour certains métaux, discutées par Mitchell et al pour les jardins urbains de l'État de New York, sont également présentées pour comparaison avec le sol urbain (T) Dakar (Mitchell et al., 2014).

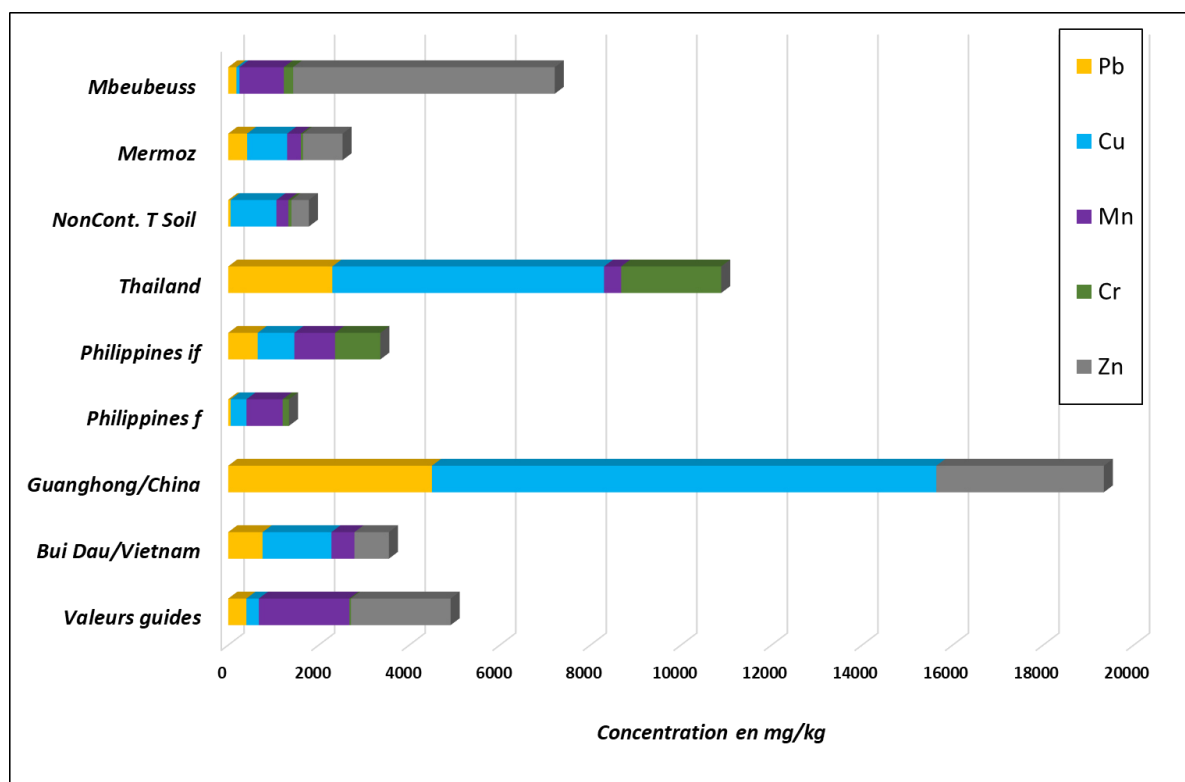


Figure 26 : Comparaison des concentrations de métaux dans les sites de Mbeubeuss, Mermoz avec le site témoin et Valeur guide (Mitchell et al., 2014)

La concentration totale de métaux dans la zone de Mbeubeuss se situe entre celle de sols d'enfouissement contaminés similaires, situés entre la somme des métaux du site de Bangkok (Thaïlande) et celui de BuiDau au Vietnam. Le niveau de zinc à Mbeubeuss est très élevé même en comparaison avec d'autres décharges comme celle de Guangdong, un site d'incinération Chinois.

Le zinc est également très élevé dans la zone de Mermoz par rapport à d'autres zones de déchets électroniques similaires. La concentration du site en chrome est inférieure à celle des autres décharges. La zone de Mbeubeuss est pauvre en cuivre, tandis que la teneur en Mn dans tous les sites d'échantillonnage de Dakar est proche des valeurs correspondantes obtenues sur les sites de Thaïlande, des Philippines et du Vietnam. Mermoz et Mbeubeuss sont significativement plus faibles en Pb et similaires aux sites de recyclage respectivement formels et informels des Philippines.

Le niveau de contamination métallique est lié à la nature des déchets mais aussi aux flux de déchets dus à la population. Le cas du site de démantèlement situé à Bangkok semble proche du site de Mermoz, ce site est tenu par une communauté locale spécialisée dans les activités de démantèlement et de recyclage des DEEE. Les niveaux de contamination sont assez différents avec un niveau six fois plus faible de métaux comme le Pb et le Cu à Mermoz.

Selon l'analyse des métaux de la zone de Mbeubeuss, les ordures ménagères et les e-déchets ne sont pas clairement séparés ce qui pourrait "diluer" les concentrations en métaux. Plus que la concentration elle-même c'est la grande surface de la décharge et sa croissance incontrôlée qui fait le danger du site.

I.2. Evaluation du risque potentiel pour la santé à travers la chaîne alimentaire.

Le danger réel des sols pour les populations vivant autour des décharges ou même en dehors des plus petits sites de recyclage des déchets électroniques est également lié aux activités agricoles locales. Les travailleurs impliqués dans les activités de démantèlement sont directement exposés aux métaux par ingestion accidentelle de sol ou par inhalation de poussières contaminées. La présence d'activités agricoles à proximité directe des décharges et en particulier autour de la zone de Mbeubeuss où se trouve une grande zone maraîchère peut représenter un risque sanitaire important de contamination par la chaîne alimentaire pour une population beaucoup plus importante et ce dans toute la région de Dakar.

La pollution par les métaux provenant de la décharge, y compris les DEEE et autres déchets, soulève des inquiétudes pour la santé des populations vivant dans la région. Le lessivage du sol et le transfert de poussière par le vent pourraient jouer un rôle très important dans le transport des métaux vers les plantes ou l'eau d'irrigation. Le transfert d'éléments métalliques du sol aux plantes est régi par plusieurs facteurs tels que les propriétés du sol et des plantes ou les conditions climatiques (Mandal and Kaur, 2019a; Zhou et al., 2016).

Comme mentionné précédemment, les résultats de ces travaux mettent en évidence un niveau élevé de certains éléments métalliques, tels que le zinc, le fer ou le manganèse dans les sols testés. Pour anticiper un éventuel aléa résultant de l'absorption par les plantes des métaux du sol, il est important d'étudier si les légumes produits dans la région de Dakar mobilisent ou non ces métaux. Quatre légumes typiques, consommés régulièrement dans un plat typiquement sénégalais (Thiebou dieun) ont été analysés : la betterave, le navet, la courgette et l'aubergine, ils proviennent de zones de productions périurbaines à environ 1 km de Mbeubeuss.

Les légumes frais sont difficiles à analyser par spectrométrie LIBS en raison de leur forte teneur en humidité, les échantillons sont donc séchés avant de les compacter. Le séchage des légumes conduit également à une préconcentration des éléments en réduisant la masse de l'échantillon jusqu'à 99%. Ce protocole est particulièrement adapté aux éléments non volatils, c'est pourquoi le mercure ou l'arsenic ne sont pas évalués.

Comme la teneur en eau du légume a été mesurée, les valeurs exprimées dans le tableau 19 sont rapportées au poids frais.

Tableau 19 : Concentrations des métaux dans les différents légumes (en mg/kg poids frais)

Légumes	Métaux					
	Cr	Cu	Fe	Mn	Sr	Zn
Aubergine	0,18 ± 0,02	0,19 ± 0,02	3,22 ± 0,32	0,43 ± 0,04	1,04 ± 0,10	0,91 ± 0,09
Courgette	0,16 ± 0,02	0,69 ± 0,07	2,78 ± 0,28	0,53 ± 0,05	4,31 ± 0,43	1,64 ± 0,16
Navet	0,11 ± 0,01	0,11 ± 0,01	2,83 ± 0,28	0,20 ± 0,02	1,95 ± 0,20	1,22 ± 0,12
Betterave	0,16 ± 0,02	0,86 ± 0,09	9,66 ± 0,97	0,84 ± 0,08	3,54 ± 0,35	3,16 ± 0,32

Pour un même type de plante, les concentrations en strontium, fer et zinc sont significativement supérieures aux valeurs mesurées pour le chrome, le cuivre et le manganèse. Les éléments toxiques comme le Ni et le Pb n'ont pas pu être détectés, une technique plus sensible comme l'ICP-MS devra être utilisée pour étudier ces métaux traces dans les légumes. Les betteraves concentrent plus de métaux que les autres légumes, avec une proportion importante de fer. Le cuivre est également élevé dans les betteraves et les courgettes tandis que le chrome est présent en faible quantité mais dans tous les légumes.

Dans un premier temps les valeurs trouvées sont comparées à des mesures similaires issues de la littérature. Selon les valeurs rapportées dans le tableau 20, les concentrations de chrome peuvent varier de 8 µg/kg (Italie) à 1,5 mg/kg (Grèce) selon la localisation et le légume. L'absorption des métaux dépend fortement de l'espèce végétale (Mandal and Kaur, 2019a). Les valeurs rapportées dans les légumes de Dakar 0,11 à 0,18 mg/kg sont moyennes. Pour le cuivre, la fourchette de concentration est assez large de 16 µg/kg dans la laitue espagnole à 6,19 mg/kg dans les oignons français. Les niveaux de cuivre dans les légumes de Dakar étaient inférieurs à 0,19 à 0,86 mg/kg, ce qui est cohérent avec la faible concentration de cuivre trouvée dans la décharge de Mbeubeuss située à l'extérieur de ces zones maraîchères.

Tableau 20 : Concentrations des métaux dans les différents légumes (en mg/kg poids frais) cultivés dans différentes régions du monde.

Echantillons	Métaux (mg/kg – poids frais)				Pays	Références
	Cr	Cu	Zn	Mn		
<i>Aubergine</i>		0,18	3,19	1,36	Arabie Saoudite	(Mohamed et al., 2003)
		2,79	1,5		France	(Cherfi et al., 2016)
	0,008	1,45	2	1,36	Italie	(Esposito et al., 2019)
	0,12	1,03	1,36	6,20	Pakistan	(Rehman et al., 2018)
<i>Tomate</i>	0,01	1,5	1,6	1,2	Italie	(Esposito et al., 2019)
	0,1	0,9	1,4	1,5	Ethiopie	(Rehman et al., 2018)
		0,3	0,8	0,4	Arabie Saoudite	(Esposito et al., 2019)
<i>Courgette</i>	0,95	0,4	1,33		Algérie	(Gebeyehu and Bayissa, 2020b)
	0,34	0,43	1,24	4,76	Pakistan	(Mohamed et al., 2003)
	0,01	0,98	4,25	1,49	Italie	(Cherfi et al., 2014)
		2,43	3,4		France	(Rehman et al., 2018)
<i>Choux</i>	0,40	0,82	2,06	26,5	Ethiopie	(Esposito et al., 2019)
		0,04	1,31	1,90	Arabie Saoudite	(Rehman et al., 2018)
	0,007	0,271	2,82		Italie	(Esposito et al., 2019)
<i>Salade</i>	0,12	0,12	1,74		Algérie	(Cherfi et al., 2014)
	0,057	0,32	0,13	0,53	Pakistan	(Rehman et al., 2018)
	0,008	0,016		0,02	Espagne	(Bakkali et al., 2012)
	0,036	0,17	1,01	0,95	Grèce	(Stalikas et al., 1997)
<i>Carotte</i>		24	30	15,3	Inde	(Mandal and Kaur, 2019b)
	0,27	0,12	0,70	0,21	Afrique du Sud	(Gupta et al., 2018)
	0,062	0,73	1,42	0,85	Grèce	(Stalikas et al., 1997)
<i>Oignon</i>		0,17	1,35		Egypte	(Radwan and Salama, 2006b)
	0,033	0,015		0,004	Espagne	(Bakkali et al., 2012)
		0,33	2,09	0,43	Arabie Saoudite	(Mohamed et al., 2003)
		6,19	2,9		France	(Cherfi et al., 2016)
<i>Navet</i>		1,91	1,3		France	(Cherfi et al., 2016)
	0,022	0,488	3,92	3,1	Italie	(Esposito et al., 2019)
		2,3	1,7		Inde	(Mandal and Kaur, 2019b)
	0,11	0,12	0,13	1,05	Afrique du Sud	(Gupta et al., 2018)
<i>Betterave</i>	1,50	1,24	1,81		Algérie	(Cherfi et al., 2014)
	0,027	1,08	4,03	3,22	Grèce	(Stalikas et al., 1997)

Les concentrations d'un nutriment essentiel tel que le zinc sont plus élevées, c'est-à-dire de l'ordre du mg/kg, comme indiqué pour la plupart des études (83 %) dans le tableau 20. Un apport alimentaire insuffisant ou sous-optimal en zinc est un problème de santé latent. Pour cet élément, les valeurs vont jusqu'à 4,25 mg/kg en Italie alors qu'elles sont au maximum de 3,16 mg/kg dans notre étude. Comme le montre le tableau 17, le niveau de zinc est assez élevé dans certains des sites d'échantillonnage de la décharge de Mbeubeuss. Le transfert de ce métal n'est pas évident au vu des résultats. La concentration de manganèse trouvée dans notre étude varie de 0,2 à 0,84 mg/kg. En comparaison avec les valeurs de la littérature, les teneurs dans les légumes cultivés dans la région de Dakar sont faibles et surtout en comparaison avec l'étude éthiopienne rapportant plus de 26 mg/kg de Mn dans les choux issus de sols contenant 1616 mg/kg de manganèse. De même, l'étude éthiopienne rapporte une concentration en fer de plus de 40 000 mg/kg dans le sol agricole conduisant à 40 mg/kg de fer dans le chou et 3,7 mg/kg dans la tomate. Dans les légumes testés dans notre étude de la région de Dakar, la concentration en fer s'élève à 9 mg/kg dans les betteraves tandis que la concentration en fer trouvée dans la zone de Mbeubeuss varie de 12000 à 40 000 mg (Fe)/kg. Il convient de noter que les légumes ne sont pas cultivés directement à partir des sols des décharges mais en dehors de cette zone.

La concentration en élément doit être comparée à la dose de référence afin d'évaluer l'impact sanitaire lié à la consommation de ces végétaux et de mieux estimer l'impact potentiel des légumes sur la santé humaine, l'indice de danger est calculé (cette procédure est recommandée par l'US EPA et décrite en détail dans la Partie 2, Chapitre 5) les indices de risque sont présentés dans le tableau 21.

Tableau 21 : Indices de risque (IR) pour la santé, calculés à partir des données du tableau 19

Légumes	Métaux						IR
	Cr	Cu	Fe	Mn	Sr	Zn	
Aubergine	0,28	0,002	0,021	0,014	0,008	0,014	0,339
Courgette	0,25	0,006	0,018	0,018	0,033	0,025	0,35
Navet	0,17	0,001	0,019	0,007	0,015	0,019	0,231
Betterave	0,25	0,008	0,064	0,028	0,027	0,049	0,426

Les valeurs IR sont toutes inférieures à la valeur seuil de 1 (voir Partie 2, section V.2), ce qui montre que la consommation de ces légumes est sans danger. La contribution la plus élevée est pour le chrome, elle est principalement due à sa toxicité plus élevée et donc à sa valeur RfD plus faible, 0,003 mg/kg/j pour une exposition orale au Cr VI. Compte tenu des RI obtenus, un repas avec plus de 1,3 kg d'aubergines ou de betteraves par jour pour un adulte apporterait un $RI > 1$. En utilisant des valeurs plus conventionnelles, les légumes ne présentent aucun risque pour la santé humaine. La deuxième valeur la plus élevée est obtenue pour le Fer puis le Zinc, ces éléments sont également des éléments essentiels qui ne présentent pas de risque pour la santé humaine du fait de la consommation des légumes étudiés. En raison des niveaux élevés de métaux dans les sites de déchets électroniques (tableaux 15, 16 et 17) de la région de Dakar, une étude des sols agricoles situés à proximité des sites d'enfouissement pourrait aider à vérifier et à comprendre comment ces éléments pourraient se déplacer des décharges vers les sols et récoltes.

Conclusion partielle

Cette étude a généré des données utiles sur les teneurs en métaux dans les zones de recyclage des DEEE à Mbeubeuss, Reubeuss, Pikine et Mermoz. Les résultats ont montré la contamination de tous les sites par les éléments métalliques. Les mesures LIBS et XRFP ont permis d'analyser la plupart des éléments toxiques potentiels dont Pb, Cr, Fe, Zn ou Cu. Les éléments Cd, Ni et Sb étaient peu détectés dans les échantillons analysés. Les résultats ont indiqué également que le Pb et Cd étaient plus présents dans les sites de Pikine et de Reubeuss. Les données collectées ont montré des concentrations élevées de Zn, Mn et Fe dans la décharge de Mbeubeuss mais aussi des niveaux élevés de Pb et Zn dans le site urbain de Mermoz, associés au recyclage des DEEE. Après comparaison avec les valeurs rapportées dans la littérature pour des décharges et des ateliers de recyclage de déchets électroniques similaires, il a été découvert que la teneur en métaux des sols des zones étudiées était très similaire. La concentration en cuivre du site de Mbeubeuss est étonnamment très faible par rapport à d'autres sites. La variabilité spatiale importante des concentrations d'éléments représente un défi pour évaluer la toxicité des sols, des mesures rapides sont donc indispensables.

Afin d'évaluer le risque potentiel pour la population locale, la teneur en métal des légumes cultivés à environ 1 km de la décharge de Mbeubeuss a été évaluée à l'aide de LIBS. Les éléments trouvés dans les légumes (c'est-à-dire Zn, Mn, Cr, Cu, Fe) étaient en bon accord avec d'autres études pour les mêmes légumes. Les valeurs obtenues n'ont pas montré de

contamination significative des légumes cultivés à Dakar, dans la zone de recyclage des équipements électroniques de Mbeubeuss. Pour l'évaluation du risque associée à la consommation de chaque légume, les indices de risque des éléments métalliques calculé était inférieur à 1. Cette valeur révèle qu'il n'y a pas de risque sanitaire potentiel pour le consommateur.

Une étude de la biodisponibilité des métaux dans les sols d'une zone agricole plus proche de la décharge devrait être utile pour comprendre les faibles valeurs de contamination des légumes.

Chapitre II : Evaluation de la spéciation des éléments métalliques dans les sols et risque potentiel sanitaire.

Introduction

Comme montré au chapitre précédent, la teneur des éléments Zn, Fe, Cr ... dans les sols des décharges et ateliers de recyclage peut être élevée. Les métaux sont peu transférés vers les légumes, aussi une étude plus approfondie a été menée directement sur les sols maraîchers ainsi que sur d'autres légumes issus de la région de Mbeubeuss.

Dans ce travail en raison des faibles concentrations des éléments, l'ICP-MS a été employé afin de déterminer : Cr, Mn, Cu, Zn, Sr, La, Sb et Pb.

Dans les sols, les éléments métalliques se trouvent sous différentes formes chimiques (spéciation) dont la mobilité et la toxicité sont différentes, les protocoles d'extraction séquentielles développés par le BCR sont employés afin d'accéder à ces informations. Dans cette étude, les formes d'association et la teneur des éléments métalliques mobiles et biodisponibles dans le sol ont été recherchées, pour ce faire, dix-huit échantillons de sols prélevés sur quatre sites maraîchers à proximité de Mbeubeuss ont été soumis à l'extraction séquentielle BCR à trois étapes. Les différentes formes des éléments sont obtenues suivant le schéma résumé à la figure 27.

La mobilité et la biodisponibilité des éléments métalliques dans les sols sont influencées par les caractéristiques physico-chimiques tels que la texture du sol, le pH, la matière organique et l'humidité des sols. Selon ces propriétés physiques, le transfert des éléments métalliques vers la partie souterraine des sols et leur disponibilité pour les plantes peuvent être facilités ou inhibés. C'est pourquoi, nous avons étudié au préalable, le pH, le taux de matière organique ainsi que la teneur en eau dans les sols.

La procédure d'extraction séquentielle BCR est entreprise dans ce travail. Elle a permis de déterminer la spéciation des éléments métalliques Cr, Mn, Cu, Zn, Sr, La, Sb et Pb. Cette méthode d'extraction chimique fait appel à l'utilisation de réactifs qui permettent d'extraire et d'isoler les éléments associés aux différents constituants du sol. Dans cette approche, les fractions échangeables, réductibles et oxydables, des éléments métalliques Cr, Mn, Cu, Zn, Sr, La, Sb et Pb ont été recherchées. Ces fractions correspondent respectivement aux phases acido – solubles, liées aux oxydes, et liées aux matières organiques. La fraction échangeable représente la partie mobile et biodisponibles des éléments métalliques dans les sols (Gleyzes et al., 2002), et potentiellement plus toxique pour l'environnement (Mocko and Wacławek, 2004).

La teneur totale des métaux issus de la minéralisation des sols par acide assisté par micro-ondes a été aussi déterminé.

La fraction résiduelle est obtenue par différence entre la somme des concentrations extraites et la teneur totale obtenue après minéralisation.

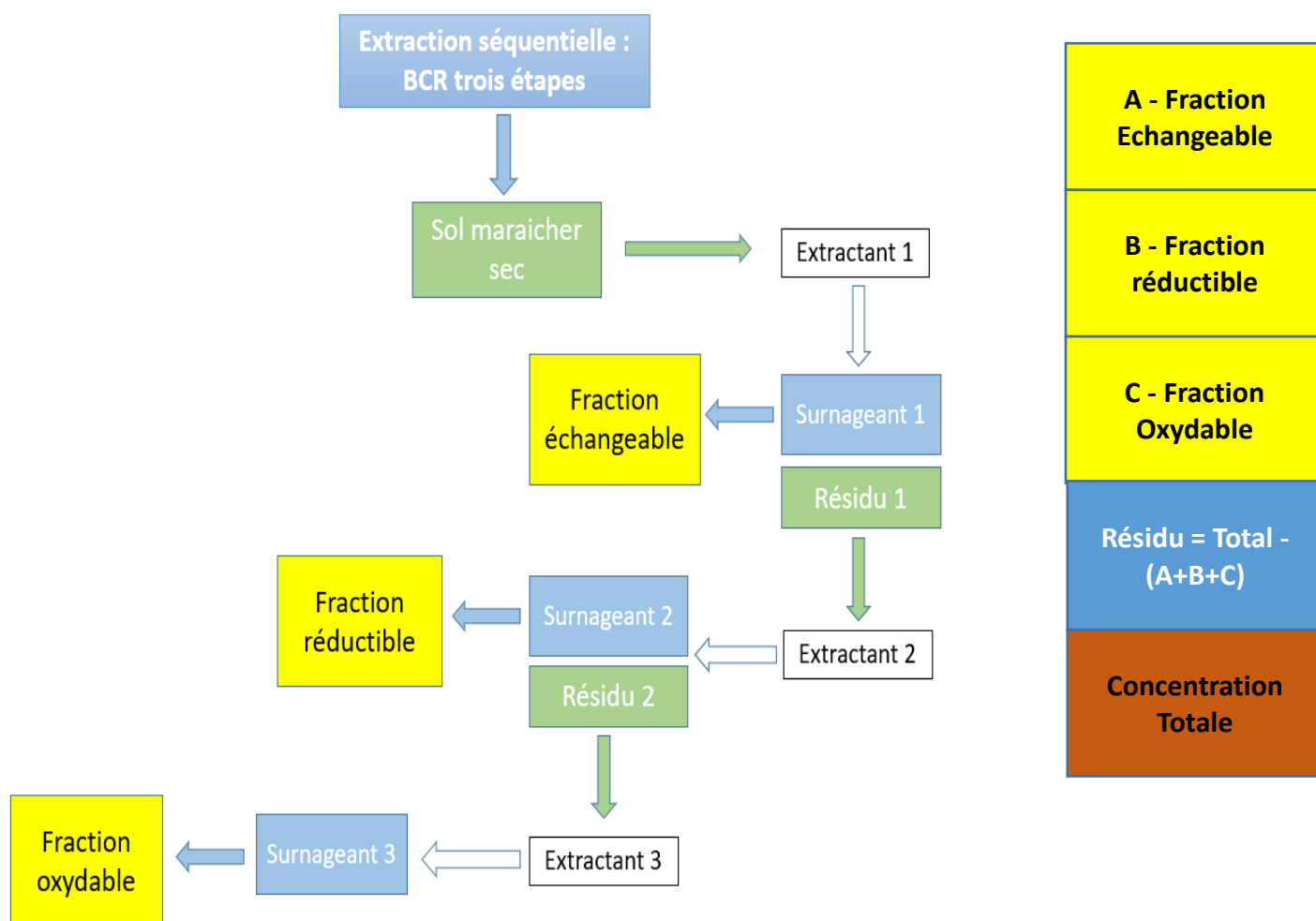


Figure 27 : Procédure d'extraction séquentielle BCR à trois étapes

Afin de mieux évaluer le transfert sol-plante, onze légumes collectés directement à partir des sols étudiés ont été analysés. C'est une étude quantitative des éléments métalliques dans les plantes qui consiste, après la mesure du total, à comparer les niveaux de contamination des légumes dans les différents sites. Une relation entre les teneurs en métaux dans les sols, dans les légumes et les paramètres physico-chimiques est ensuite recherchée afin de pouvoir définir la source et la mobilité des métaux dans cette zone.

Ce travail vise aussi à évaluer les effets négatifs sur la santé humaine que peut engendrer l'ingestion des légumes contaminés par les métaux. En effet, certains métaux tels que le zinc, le cuivre et le manganèse, sont indispensables pour la vie des organismes vivants, mais qui peuvent se révéler toxiques à de fortes doses. D'autres n'ont aucune utilité pour la vie même avec de faibles concentrations, c'est le cas du plomb et du cadmium. Par conséquent, la question du risque potentiel sanitaire peut être posée lors de la consommation des aliments cultivés dans les sols contaminés par les éléments métalliques. En s'appuyant sur la teneur totale des métaux mesurée dans les plantes, la dose journalière estimée, le quotient de danger ainsi que l'indice de risque sont calculés.

Ce chapitre sera présenté donc de la façon suivante :

La première partie concerne la caractérisation physico-chimique des sols maraichers,

La deuxième partie est consacrée essentiellement à la détermination des formes chimiques (spéciation) des métaux Cr, Cu, Mn, Pb, Sb, Sr et Zn dans les sols par extraction séquentielle. Il y est discuté l'origine et la mobilité des éléments métalliques dans les sols maraichers étudiés.

La troisième partie de ce travail présente la concentration totale des éléments métalliques Cr, Mn, Cu, Zn, Sr, Sb et Pb trouvée dans les légumes, cette fois collectés dans la zone maraichère à proximité directe de la décharge de Mbeubeuss. Cette partie s'attachera aussi à estimer l'origine anthropique des éléments métalliques dans les légumes et particulièrement du plomb par l'approche d'isotopie du plomb dans les sols et légumes.

A partir des données de la troisième partie nous avons ensuite employé l'approche proposée par l'agence de protection de l'environnement des États-Unis (USEPA calculs détaillés à la Partie 2 en section 5) afin d'estimer le risque pour la santé associée à la consommation de ces nouveaux légumes. **La quatrième partie** de ce chapitre regroupe ces calculs.

II.1. Caractérisation physico-chimique

Les résultats de l'analyse des caractéristiques physico-chimiques des sols maraîchers étudiés aux alentours de Mbeubeuss sont présentés dans le tableau ci-après. L'humidité et la teneur en matière organique des sols sont différentes d'un site à l'autre. L'humidité varie de 0,7 à 5,2%, avec le taux le plus bas au site S1 et le plus élevé au site S3. Pour la matière organique, les sites sont caractérisés par des teneurs comprises entre 0,8% (S1) et 1,7% (S4). Une valeur inférieure à 14% est considérée comme très pauvre en matière organique, ce qui est un inconvénient majeur pour un sol agricole. Les résultats du pH des échantillons de sols présentent des valeurs qui sont plutôt neutre (à 7) en S1, S2 et S4. Par ailleurs, sur les échantillons de sol en S3 le pH des sols indiqué est légèrement acide et qui est à 6,5.

Tableau 22 : Caractérisation physico-chimique des échantillons de sols maraichers

Paramètres	Sites			
	S1	S2	S3	S4
Humidité (%)	0,7	2,2	5,2	3,1
Matière organique (%)	0,8	1,1	1,0	1,7
pH	7,0	7,0	6,5	7,0

Ces résultats obtenus mettent en évidence les sols étudiés qui ne retiennent pas l'eau et qui sont pauvres en matière organique. (Mench and Baize, 2004) estime qu'il existe une dépendance réciproque entre la teneur en eau et la matière organique des sols. Selon ces auteurs, l'humidité augmente avec la teneur en matière organique. La faible tendance de l'humidité et de la teneur en matière organique dans les sols pourrait être liée au caractère textural des sols dans les sites maraichers. En effet, la zone maraîchère de Mbeubeuss est située dans un cordon de dunes de sable et de dépressions le long de la côte atlantique (IAGU, 2011). Or, la texture des sols sableux est légère et constitue une catégorie de sol qui ne retient pas l'eau et qui est naturellement pauvre en matière organique (Soltner, 2003), généralement estimé à 2 % ou moins (CPVQ, 2000).

L'apport en matière organique est alors nécessaire et fréquent afin d'optimiser une production agricole, ainsi, dans la zone de production de Malika, proche de Mbeubeuss, les maraîchers utilisent le fumier de volaille comme engrais pour améliorer leurs sols, et pourtant cela ne semble pas augmenter la réserve organique des sols étudiés. En effet, les fientes jouent un rôle de fertilisant mais ne contribuent pas à la formation de la réserve organique du sol (Petit et al.,

2005). Des résultats similaires ont été rapportés par Koull and Halilat, (2016) qui ont étudié les effets de la matière organique sur les propriétés physiques et chimiques des sols sableux de la région d'Ouargla (Algérie), ils ont trouvé un taux de matière organique de 0.30 %.

II.2. Spéciation par extraction séquentielle

Pour obtenir les fractions des éléments métalliques (Cr, Cu, Mn, Pb, Sb, Sr et Zn), les échantillons de sol ont été soumis à une extraction séquentielle BCR en trois étapes, comme décrit dans le tableau 23. Après chaque étape de l'extraction, le surnageant et le résidu des échantillons ont été séparés par centrifugation (6000trs/min) pendant 10 min.

Les résultats de ce travail ont été acquis par ICP-MS et traités afin d'obtenir des concentrations en métaux en mg/kg.

Tableau 23 : Résumé des conditions expérimentales de l'extraction séquentielle BCR

Étapes	Fractions	Procédures des extractions
1	Echangeable : soluble à l'eau et l'acide	10 ml de solution d'acide acétique (0,11 M CH_3COOH) ont été ajoutés dans des tubes contenant 0,25 g de sol sec
2	Réductible : liée aux hydroxydes de Fe-Mn	Au résidu de l'étape 1, 10 ml d'une solution contenant du chlorhydrate d'hydroxylamine ($\text{NH}_2\text{OH-HCL}$; 0,1 M) et de l'acide nitrique (HNO_3 ; 0,15 M) ont été ajoutés.
3	Oxydable : liée à la matière organique et aux sulfures.	5 ml de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 . 8,8 M) ont été placés dans le résidu de l'étape 2 et laissé à 25°C pendant 1 h ; puis 2 ml de H_2O_2 ajoutés dans chaque tube, ensuite les tubes placés au bain marie et chauffés à 85° pendant 2 heures. Après refroidissement, 9 ml de solution d'acétate d'ammonium ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$; 1 M) ont été ajoutés dans chaque tube.

II. 2 .1 Répartition des différentes fractions et mesure du total dans les sols maraichers

Quatre sites maraichers ont été étudiés dans l'objectif de déterminer la spéciation des éléments métalliques. Tous les sites se situent au voisinage de la décharge de Mbeubeuss (10 à 200 m), avec les sites S1 et S2 d'un côté, proches de la mer et S3 et S4 de l'autre côté. Toutefois, les sites S3 et S4 plus proches de la décharge (Figure 28).

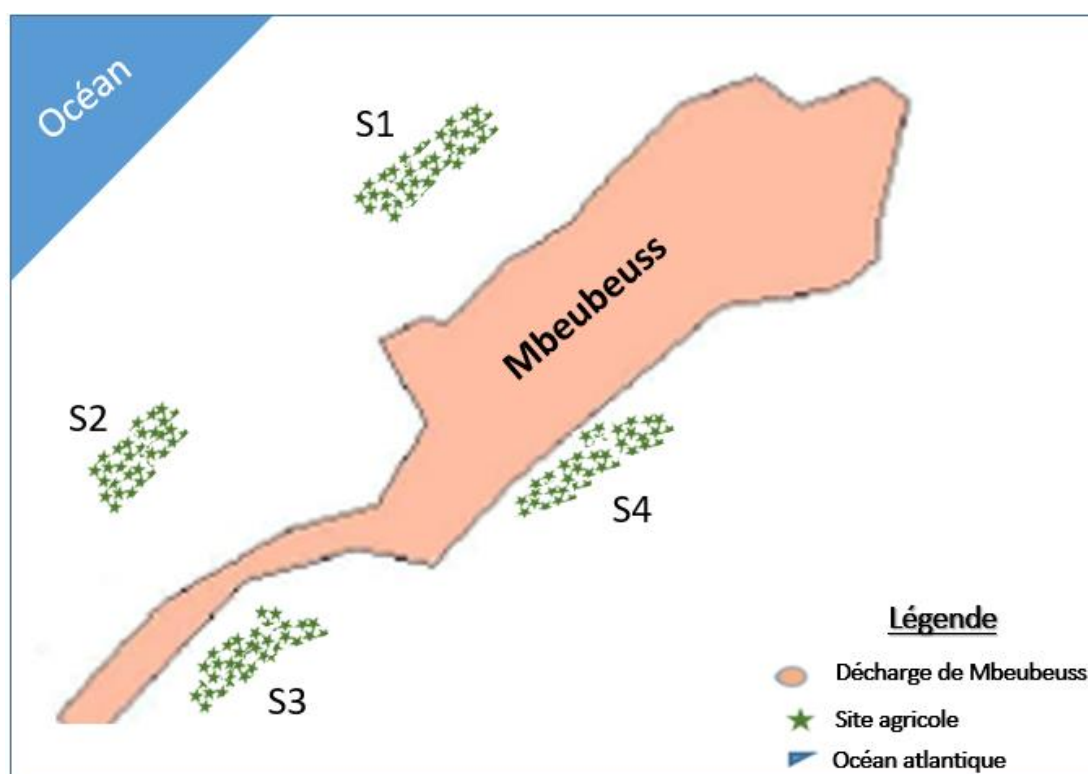


Figure 28 : Sites maraichers au voisinage direct de la décharge de Mbeubeuss

Les teneurs en éléments métalliques (fractions et total) des échantillons de sols dans les différents sites sont indiquées dans le tableau 24 et la figure 29. Les valeurs des fractions métalliques sont comparées avec celles du total, et leur différence estimée comme la fraction résiduelle.

Tableau 24 : Concentration des éléments métalliques (en mg/kg) dans les différentes fractions de sols étudiés (18 échantillons)

Sites	Fractions	Eléments métalliques (en mg/kg)						
		Sb	Pb	Sr	Cr	Cu	Mn	Zn
S1	Echangeable	Nd	0,17	14,9	0,16	0,22	5,92	4,9
	Réductible	0,2	0,61	2	0,37	0,48	2,85	3,8
	Oxydable	0,33	1,04	1,7	1,21	1,23	0,94	5,12
	Total	0,54	3,25	50,5	4,6	4,4	31,8	48,5
S2	Echangeable	Nd	0,13	5,32	0,16	0,29	23,94	8,8
	Réductible	0,21	0,87	1,33	0,33	0,97	5,9	3,85
	Oxydable	0,13	1,04	1,46	1,48	1,53	1,1	7,6
	Total	0,51	4,5	28,13	5,7	4,87	49	47,8
S3	Echangeable	Nd	0,22	10,72	0,15	0,35	47,3	21
	Réductible	0,13	2,83	3,98	0,51	1,53	65,7	16,15
	Oxydable	Nd	0,98	1,11	2,41	1,95	2,5	8
	Total	0,26	11,9	31,26	9,6	9,1	175,5	73,1
S4	Echangeable	Nd	0,55	12	0,64	0,32	42	33,5
	Réductible	Nd	7,55	5,04	0,49	1,69	49,8	41,25
	Oxydable	Nd	3,33	0,55	0,83	3,02	2,91	12,41
	Total	0,19	18,6	25,4	8,3	8,2	119	94,7

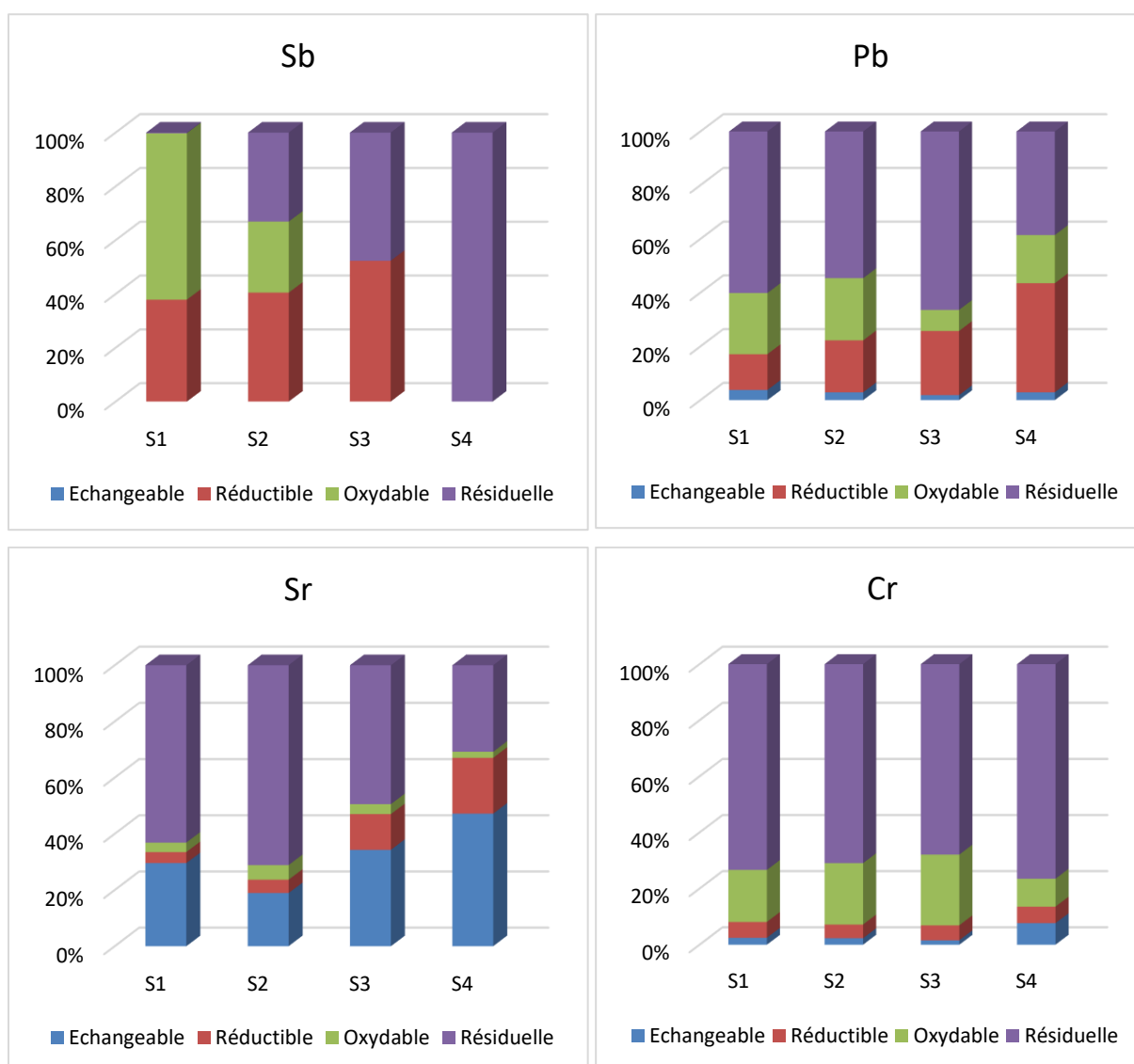
Il ressort des résultats présentés dans le tableau 24, que la teneur totale des métaux dans les sols, prélevés sur les quatre sites maraîchers à côté de la décharge de Mbeubeuss, variait comme suit : Sb : 0,19 – 0,54 mg/kg ; Pb : 3,25 – 18,60 mg/kg ; Sr : 25,40 – 50,50 mg/kg ; Cr : 4,60 – 9,60 mg/kg ; Cu : 4,40 – 9,10 mg/kg ; Mn : 31,80 – 175,5 mg/kg et Zn : 47,80 – 94,70 mg/kg.

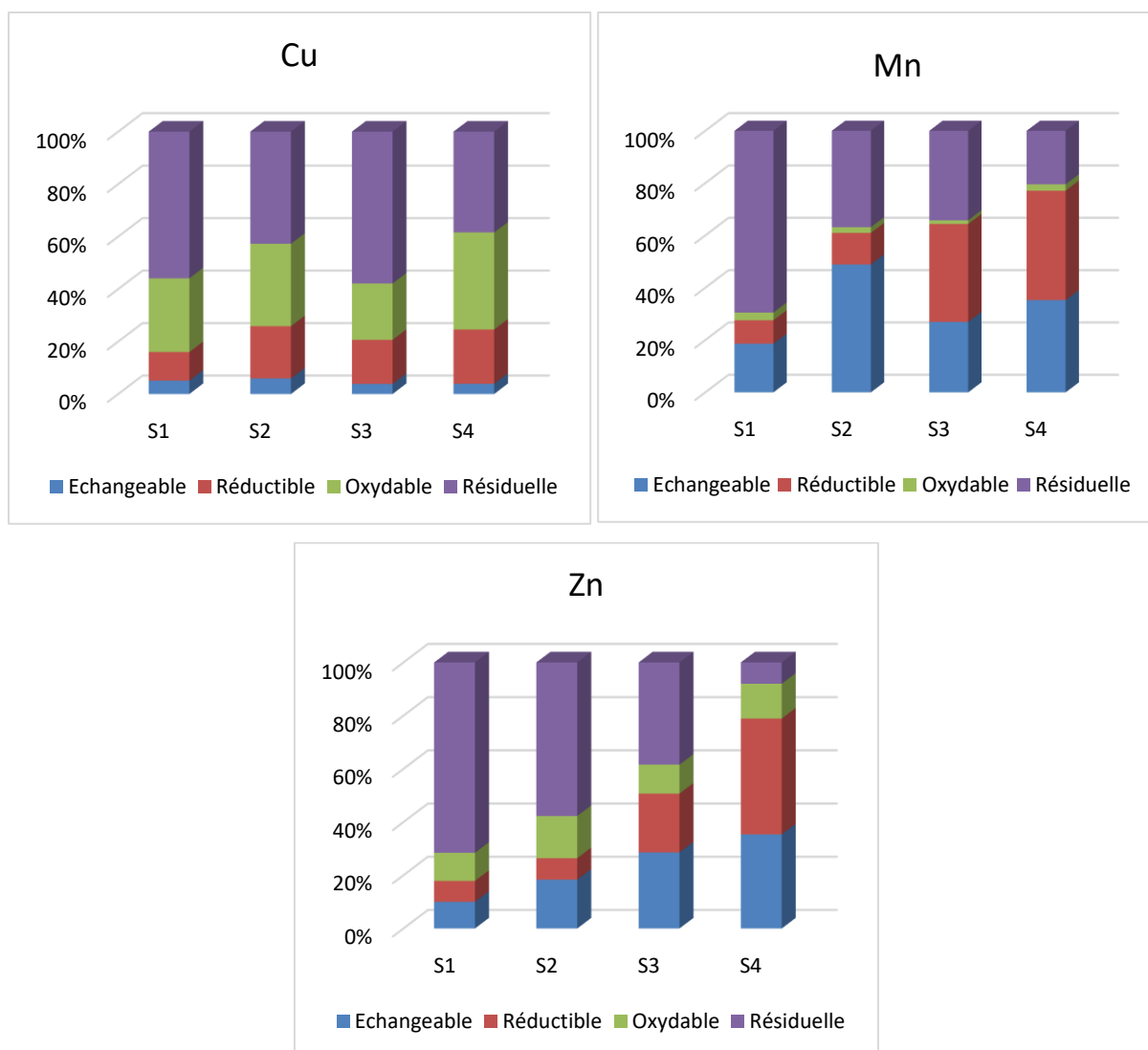
L'antimoine n'est présent que dans quelques échantillons, sa répartition à nouveau est très aléatoire dans les prélèvements. Les données ont révélé aussi que les sites S3 et S4 ont concentré plus d'éléments (Pb, Cr, Cu, Mn et Zn) que les sites S1 et S2 (Sb et Sr). Ces résultats suggèrent que la teneur totale des métaux dans les sols dépend à la fois de la position des sites (par rapport

à la décharge) et aussi au niveau de transfert métallique par dépôt atmosphérique ou par lessivage.

Une vue d'ensemble des résultats présentés sur la figure 29, montre que la majeure partie des éléments est liée à la fraction résiduelle, indiquant une faible disponibilité pour les plantes. Les résultats montrent aussi, dans tous les sites, une grande variabilité des fractions mobilisables. En effet, les équations de solubilité / extractibilité sont dépendantes du site, du sol et des métaux (Gandois et al., 2010).

La figure 29 illustre la répartition des éléments dans les fractions. Selon la répartition variable des éléments métalliques dans les différentes fractions, nous avons divisé les métaux en 4 groupes.





La fraction résiduelle est obtenue en calculant la différence de la concentration totale et des fractions : Résiduelle = Total - (Échangeable + Réductible + oxydable)

Figure 29 : Répartition des métaux dans les différentes fractions de l'extraction séquentielle.

La discussion est articulée autour des éléments regroupés suivant leur distribution dans les fractions

Antimoine

L'antimoine n'a été détecté que dans quelques échantillons, il n'est discuté que dans les fractions où il a été trouvé. Comme indiqué précédemment, la répartition de Sb sur les prélèvements est très aléatoire. Ainsi, il est peut-être présent dans l'aliquot servant à une mesure d'extraction séquentielle et pas dans le suivant. Pour le total, sur les échantillons de sol analysés, Sb est présent dans 7 échantillons sur 18 (Tableau annexes). Présent dans les plastiques en tant que retardateur de flamme (Desportes et al., 2018), l'antimoine peut contaminer les sols par

dépôt de poussières. Dans notre cas, le niveau reste inférieur au mg/kg. Sa spéciation dépend du site, il s'est principalement lié à la fraction résiduelle dans les 5 échantillons de sols en S4, et est prédominant dans la fraction oxydable dans 3 échantillons sur 4 en S1 (0,33 mg/kg) et dans la fraction réductible, dans 2 échantillons sur 4 en S2 (0,21 mg/kg). Le Sb est partagé dans les fractions réductibles et résiduelles en S3 (0,13 mg/kg), à environ 50 % dans chacune des phases. En outre, l'élément Sb est assez présent dans les fractions de réductible S1 (0,20 mg/kg) et oxydable de S2 (0,13 mg/kg), à des taux de > 35% et > 20% respectivement. La forte liaison de Sb dans la fraction S4 résiduelle ainsi que la très faible concentration trouvée indiquent que le métal n'est pas biodisponible.

L'étude de la spéciation et de la mobilité de l'antimoine détecté sur les sols a montré que Sb était plus présent dans la fraction résiduelle (38,3 mg/kg) avec un taux compris entre 27, 3 et 52,6% (Tan et al., 2018). Ces différences de concentrations trouvées par ces auteurs par rapport à cette étude seraient liées à la source de pollution. En effet, ces auteurs ont collecté ces échantillons dans une rizière située à proximité (à 221m) directe d'une mine de Sb de Xikuangsha, en Chine.

Plomb, Chrome et Cuivre

Les éléments Pb, Cr et Cu sont majoritairement présents dans la phase résiduelle, dans tous les sites, à avec un taux de répartition de 50 à 85% et des teneurs allant de 2 à 8 mg/kg (sauf en S4 pour le Pb et Cu). La fraction échangeable est inférieure à 5 % pour ces éléments sur tous les sites, et représente des teneurs inférieures à 0,65 mg/kg. On note également que dans la fraction réductible, les teneurs en Cr (0,33 - 0,51 mg/kg) et Cu (0,48 - 1,69 mg/kg) dans les quatre sites qui représentent des taux de distribution dans les sols qui sont inférieurs à 5%, et 10 à 20% respectivement. Tandis que le Pb, dans la phase réductible (0,61 - 7,55 mg/kg), il est inférieur à 5% en S1, S2 et S3, et il est autour de 20% en S4. La fraction oxydable présente des concentrations de 0,93 à 3,33 mg/kg Pb, de 0,83 à 2,41 mg/kg Cr et de 0,23 à 3,02 mg/kg Cu dans tous les sites. Ces teneurs correspondent à des pourcentages compris entre 5 et 40 %.

On peut déduire de ces résultats que les éléments Pb, Cr et Cu ont une faible mobilité dans les sols, et sont donc peu disponibles. Dans la phase résiduelle, les fractions métalliques sont liées aux structures cristallines des minéraux du sol, et les oxydes Fe-Mn de la phase réductible ont tendance à lier les métaux en formant un complexe insoluble (Cornu and Blandine, 2000).

Strontium, Manganèse et Zinc

Même si la fraction résiduelle est prédominante dans S1, S2 et S3 pour Sr (55 - 80%) et Zn (25 - 80%) ainsi que Mn dans S1 (80%), la concentration en Sr dans la fraction échangeable est élevée, de 5,32 à 14,91 mg /kg dans la plupart des sols. De plus, cette fraction varie de 5,92 à 47,30 mg/kg pour le Mn, à un taux de réparation de l'ordre de 40 %. De plus, dans les sites S2, S3 et S4, les éléments Sr, Mn et Zn sont assez disponibles avec des teneurs comprises entre 15 et 30%. En S1, la fraction échangeable du Zn trouvée est inférieure à 10 %. On note également la fraction réductible qui contient essentiellement du Mn (2,85 - 65,64 mg/kg) en S3 et S4 avec un taux de distribution d'environ 40 %. Dans ces mêmes sites, cette fraction est assez représentée par le Sr (1,33 - 5,04 mg/kg) et le Zn (3,80 - 41,25 mg/kg) avec des taux de distribution de 15 - 20 % et 22 - 30 % respectivement. Cependant, dans la fraction réductible en S1 et S2, les éléments Sr, Mn et Zn sont peu présents (moins de 15%). De même, dans tous les sites, la fraction oxydable a des teneurs faibles en Sr (0,55 - 1,70 mg/kg) et Mn (0,94 - 2,91 mg/kg) qui sont inférieures à 10 %, et en Zn (5,12 - 12,41 mg/kg) entre 10 et 20 %.

II. 2. 2. Mobilité et origine des éléments métalliques dans les sols

Les résultats montrent une présence majoritaire des métaux dans les fractions résiduelles des différents sites et une répartition dispersée des éléments Sr, Mn et Zn dans les autres phases. Dans cette fraction, les éléments métalliques forment une liaison forte avec les minéraux silicatés ce qui les rend peu ou non extractibles (Deschamps et al., 2006). La proportion élevée dans la fraction échangeable, de Sr en S4 et de Mn en S2 indique qu'ils sont plus mobiles et biodisponibles dans ces sols. Le strontium et le manganèse sont des éléments retrouvés naturellement dans les sols, et leur mobilité pourrait être mise en jeu par des mécanismes biogéochimiques (Bourrelie et Berthelin, 1998). Ceux sont des processus de transport et de transformation cyclique des éléments métalliques ou composé chimique entre le sol et le liquide interstitiel. C'est un phénomène qui résulte de l'érosion chimique ou bien de l'activité biologique (micro-organismes) qui altère les roches pour former des composés plus mobiles. Les teneurs élevées en zinc dans les fractions résiduelles et réductibles peuvent résulter de la forte fixation de l'élément par les minéraux silicatés et les oxydes Fe-Mn. Et en phase oxydable, le Zn serait complexé par la matière organique des sols, ce qui le rendrait peu mobile et limiterait sa biodisponibilité. Des auteurs ont indiqué que le Zn est l'un des éléments les plus dispersés parmi toutes les fractions (Kerolli–Mustafa et al., 2015).

Si les concentrations retrouvées sont variables suivant les sites, on peut constater d'après la figure 30 que sur un même site, les mesures sont également dispersées. Une répartition hétérogène des éléments dans les différents échantillons est obtenue.

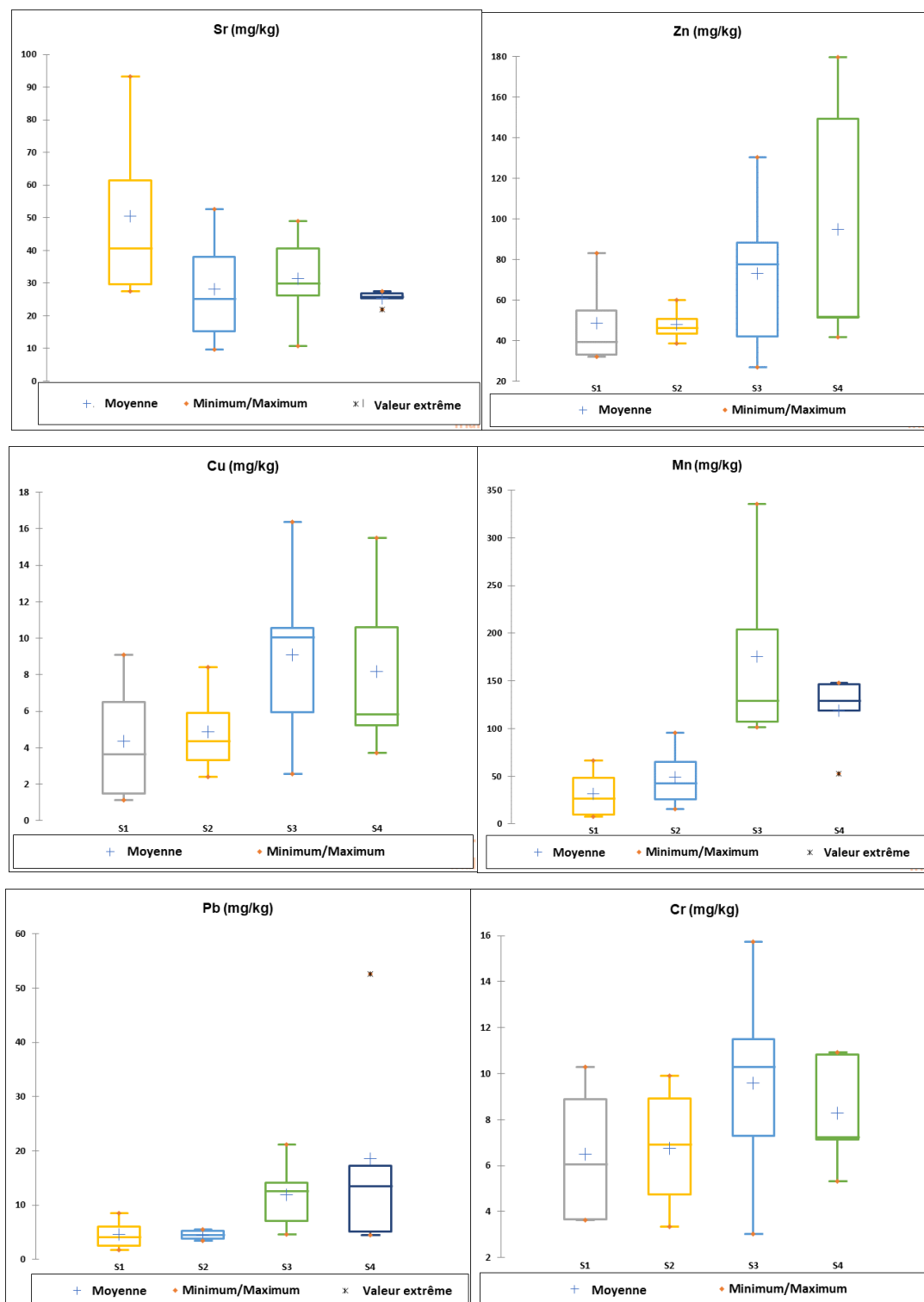


Figure 30 : Boîtes à moustache montrant les concentrations individuelles de métaux dans les différents sites.

Nous pouvons noter sur cette figure que la teneur des éléments Zn et Mn était plus élevée en S3 et S4 qu'en S1 et S2 de façon très marquée. Cette différence de concentrations s'expliquerait d'une part par la situation géographique des sites (figure 28), les teneurs retrouvées en Zn et Mn sur les prélèvements de la décharge sont très élevées pour ces deux éléments aussi l'apport de particules via l'atmosphère paraît fortement probable car dans cette zone, la direction principale du vent est de l'océan vers Mbeubeuss. Le vent est l'élément météorologique ayant le plus d'influence sur les niveaux des métaux dans les sols (Caron et al., 2003). Les sites S1 et S2 seraient moins exposés aux poussières de la décharge que les sites S3 et S4. Le vent serait susceptible de transporter et de diffuser les polluants métalliques, associés aux particules atmosphériques, de la décharge vers S3 et S4.

Pour les métaux Cr, Pb et Cu, ils sont présents à plus faibles concentrations, la variabilité sur les sites est plus grande en particulier pour les sites S3 et S4 qui sont légèrement plus élevés que S1 et S2 également plus homogène. Pour S4, la différence de spéciation des éléments dans les différentes fractions pourrait aussi être liée à sa position par rapport à la décharge. En S4, les champs cultivés sont à proximité immédiate de la décharge de Mbeubeuss à moins de 10 m environ, contrairement aux autres sites qui sont plutôt de 50 à 200 m de Mbeubeuss.

Enfin pour le cas du Cu, la décharge étant pauvre en cet élément ($<100\text{mg/kg}$), il est probable que la combinaison avec l'épandage (fientes de volailles) utilisé par les agriculteurs pour fertiliser les sols, soit en partie responsable de la présence de cet élément dans les sols. En effet, la quantité d'épandage utilisée pourrait apporter un surplus des teneurs en métaux car il est également reconnu que ces épandages contiennent des métaux à forte teneur (IAGU, 2011).

L'étude de corrélation (tableau 25) montre que la teneur en Zn et Cu était liée à l'occurrence de matière organique ($R>0,62$ pour les deux éléments). Sb, lorsqu'il est présent, est en corrélation avec l'humidité du sol. Il est à noter que nos sols avaient une très faible teneur en eau, cette faible teneur en eau dans les sols réduit le transfert de métaux (Petrizzelli, 1989). On voit aussi, à partir de ce tableau, que la part importante représentée par la fraction oxydable pour certains éléments (Sb, Pb, Cr, Cu et Zn) serait liée à la matière organique des sols. Or comme discuté dans la partie II.1, la MO est faible et l'épandage des sites étudiés avec de la fiente de volaille, utilisé par les agriculteurs, pourrait contribuer de manière significative à la teneur en métaux des sols. Il est connu que ce fumier contient des métaux et notamment Zn et Pb, et qu'un sol avec une concentration en matière organique naturellement faible est plus souvent amendé

(Onakpa et al., 2018). Cependant, un faible niveau de matière organique pourrait favoriser une forte lixiviation des métaux vers les horizons inférieurs du sol (Adesokan et al., 2016).

Tableau 25 : Matrice de corrélation (pearson) entre les teneurs éléments métalliques dans les différents échantillons et les paramètres physicochimiques.

Variables	Cr	Mn	Cu	Zn	Sr	Sb	Pb	Humidité (%)	Matière organique (%)	pH
Cr	1									
Mn	0,743	1								
Cu	0,900	0,768	1							
Zn	0,685	0,546	0,755	1						
Sr	0,516	0,094	0,222	0,118	1					
Sb	-0,252	-0,252	-0,170	-0,289	0,022	1				
Pb	0,546	0,435	0,787	0,727	-0,071	-0,269	1			
Humidité (%)	0,426	0,510	0,340	0,081	0,027	-0,532	0,146	1		
Matière organique (%)	0,573	0,521	0,620	0,831	0,055	-0,231	0,512	-0,017	1	
pH	-0,133	-0,374	-0,118	0,183	0,012	-0,300	0,029	-0,206	0,356	1

Paramètres étudiés avec coefficient de corrélation $r^2 = 0,60$ au seuil de 5%

Le facteur pH est non corrélé aux autres facteurs mesurés sur les différents sites. Il ne semble donc pas influencer la mobilité et la biodisponibilité des éléments métalliques dans les sols. Cependant, la spéciation des éléments est souvent influencée par l'acidité du sol (pH acide) qui rend les métaux labiles. Le pH des sols à texture sableuse est faiblement acide (5,4 – 7,3), mais la mobilité et la biodisponibilité des éléments métalliques ne sont pas correctement prédites avec un pH > 6 (Gandois et al., 2010).

En résumé

Dans cette partie, nous avons montré clairement que la majorité des éléments étudiés sont liés principalement à la phase résiduelle. Cependant, dans le cas où les conditions oxydantes et réductrices sont influencées par des facteurs tels que la faible teneur en matières organiques et la texture sableuse des sols, les métaux liés aux fractions réductibles et oxydables peuvent devenir labiles et biodisponibles. La mobilité et la biodisponibilité des métaux dans les sols peut conduire à la contamination des plantes qui se traduit ensuite par un potentiel risque pour

la santé humaine. Afin d'évaluer les risques liés à la consommation des aliments produits dans les sols maraichers de Mbeubeuss, les teneurs des divers éléments métalliques dans les légumes cultivés directement dans les sites S1, S2, S3 et S4 ont été déterminées.

II.3. Concentration des éléments métalliques dans les légumes

Comme évoqué dans le chapitre précédent la contamination des plantes par les métaux est la résultante de la mobilité et la biodisponibilité de ces éléments dans les sols, qui contribuent au transfert des éléments de la phase solide des sols aux tissus des plantes. Contrairement au premier lot de légumes analysé (Partie 3, Section I.2), ces légumes sont cultivés directement sur les sols analysés.

Comme vu précédemment les concentrations en certains métaux sont très basses aussi les mesures par ICP-MS ont été réalisées à nouveau. Ainsi de nouveaux éléments tels que le Pb et le Sb qui n'ont pas été détectés aux premières analyses des légumes du chapitre 1 de la partie 3 sont recherchées dans ces légumes. La concentration totale des éléments métalliques (Cr, Mn, Cu, Zn, Sr, Sb et Pb) dans les différents légumes (mg/kg poids sec) est présentée dans le tableau 26. Pour les éléments communs aux deux lots de légumes (Zn, Mn, Cu et Sr), les valeurs trouvées en LIBS et en ICP MS après mises en solution sont en bon accord.

Les concentrations individuelles et la somme des concentrations des éléments : Cr, Mn, Cu, Zn, Sr, Sb et Pb, dans les différents légumes (mg/kg poids sec) sont présentées dans le tableau 26

Tableau 26 : Teneur en éléments métalliques (mg/kg de poids sec) dans les légumes cultivés dans la zone maraîchère à proximité immédiate de Mbeubeuss

Sites	Légumes	Eléments métalliques (en mg / kg de poids sec)							Σ métaux
		Cr	Mn	Cu	Zn	Sr	Sb	Pb	
	CRM 402 (analysis)	5,17	28,71	20,89	57,59	27,57	< LD	4,7	
	CRM 402 (Ref)	5,19	-	-	25,2	-	-	-	
	Limites autorisées <i>(Adedokun et al., 2016)</i>	2,3		40	20			0,3	
S1	oignon vert	3,50	38,06	9,26	50,99	40,11	< LD	0,91	142,83
S2	Bettrave	2,60	11,71	9,88	45,57	23,47	< LD	0,93	94,17
	courgette	2,14	12,97	15,32	39,23	30,35	< LD	0,51	100,52
S3	poireau	3,22	40,29	10,51	32,82	39,95	0,12	1,30	128,21
	manioc	2,25	5,25	2,90	34,64	16,85	0,11	0,56	62,57
	feuilles de manioc	4,44	53,24	11,13	29,36	50,57	0,43	3,39	152,56
	poivron vert	2,44	21,96	5,71	29,29	11,77	< LD	0,88	72,05
	salade	2,85	47,40	7,69	36,00	26,99	0,21	1,83	122,97
S4	manioc	2,73	22,99	3,71	31,84	19,54	0,18	1,67	82,67
	tomate	3,25	10,30	10,39	41,53	16,74	0,13	0,63	82,98
	oignon vert	3,07	39,18	7,65	45,24	46,92	< LD	1,09	143,15

<LD : inférieure à la limite de détection ; (-) : Non détecté

Les résultats de ce tableau indiquent l'accumulation de métaux (Σ métaux) trouvés dans les légumes qui était dans l'ordre : Feuille de manioc > Oignon vert S4 > Oignon vert S1 > Poireau > Salade > Courgette > Betterave > Tomate > Manioc S4 > Poivron vert > Manioc S3. Les niveaux de Cr et de Pb trouvés dans les légumes étaient supérieurs aux limites de 2,3 mg (Cr)/kg et 0,3 mg (Pb)/kg recommandées par la FAO/OMS, 2011 et la norme nationale chinoise de sécurité sanitaire des aliments (Adedokun et al., 2016), à l'exception du Cr dans les courgettes en S2 et dans le manioc en S3. La concentration en zinc était bien au-dessus de la limite de 20 mg/kg, en particulier dans les légumes S1 et S2. Les concentrations les plus élevées pour Cr et Pb ont été trouvées dans les feuilles de manioc en S3 pour Cr (4,44 mg / kg poids sec) et Pb

(3,39 mg / kg poids sec), et à l'opposé la valeur la plus élevée pour Zn provenait d'un légume-racine (oignon vert) dans S1 (Zn 50,99 mg / kg poids sec). La concentration de Cu retrouvée dans toutes les espèces végétales, et dans tous les sites, était inférieure à la limite maximale autorisée (40 mg/kg), avec une teneur maximale retrouvée dans la courgette en S2 (15,32 mg/kg poids sec). La concentration de Mn et Sr trouvée dans les légumes varie de 5,25 à 53,24 mg/kg poids sec, et de 11,77 à 50,57 mg/kg poids sec respectivement, alors qu'elle reste inférieure à 0,43 mg/kg poids sec pour le Sb lorsqu'il est détecté, notamment dans les légumes cultivés S3.

Ceci montre que la capacité d'accumulation et d'absorption des éléments métalliques diffère selon les espèces végétales. D'après le tableau 26, la concentration totale moyenne trouvée dans les légumes indique que les métaux s'accumulent plus dans les plantes à feuilles (feuilles de manioc, oignon vert, poireau et salade) que dans les plantes à fruits (tomate, courgette et poivron vert) et racines (manioc et betterave), avec un excès de 10 à 37%. Cette variation de la concentration des éléments métalliques dans les différentes espèces de végétaux pourrait être attribuée aux différences de leur morphologie et physiologie pour l'absorption et l'accumulation des métaux. Les légumes à feuilles ont généralement une croissance rapide et un taux de transpiration élevé par rapport aux autres légumes, favorisant ainsi l'absorption des métaux par les racines et leur translocation vers les parties aériennes de la plante (Kumar et al., 2009). Les feuilles sont également en contact direct avec les contaminants apportés par dépôt atmosphérique issus de poussières de la décharge ou par l'épandage.

II.4. Isotopie du plomb

Pour estimer l'origine potentielle du plomb incorporé aux plantes, le rapport isotopique du plomb peut être utilisé. L'objectif de cette approche est potentiellement de distinguer la part du plomb anthropique de la part du plomb issu du fond géochimique. L'efficacité de cette méthode a été démontré dans plusieurs études environnementales (Semlali et al., 2000). L'analyse du rapport isotopique du plomb peut ainsi constituer un outil complémentaire permettant d'identifier l'origine d'une exposition.

L'hypothèse est que l'origine du plomb émanant des poussières de Mbeubeuss peut être différente de celle apportée par l'eau ou le dépôt de fumier. L'eau et les autres sources d'amendement des sols agricoles sont difficiles à collecter, de sorte que seuls les sols ont été testés. Les rapports isotopiques $^{206/207}\text{Pb}$ et $^{208/207}\text{Pb}$ des sols agricoles et des légumes ont été déterminés (tableau 27). Les isotopes du Pb dans les échantillons ainsi que le calcul des rapports

a été effectuée par ICP-MS. Un standard certifié du Pb, à une dilution proche des échantillons de sols et de légumes a été analysé.

Tableau 27 : Rapport isotopique de $^{206}/^{207}\text{Pb}$ et $^{208}/^{207}\text{Pb}$ des échantillons de sols maraîchers et de légumes mesurés par ICP-MS.

Sols	Rapports isotopiques		Légumes	Rapports isotopiques	
	$^{206}/^{207}\text{Pb}$	$^{208}/^{207}\text{Pb}$		$^{206}/^{207}\text{Pb}$	$^{208}/^{207}\text{Pb}$
S1-1	2,37	1,09	Betterave	2,36	1,08
S1-2	2,33	1,08	Manioc S4	2,19	0,97
S1-3	2,32	1,08	Tomate	2,29	1,03
S1-4	2,33	1,06	Poireau	2,28	1,02
S2-1	2,31	1,05	Courgette	2,33	1,04
S2-2	2,32	1,06	Poivron vert	2,28	1,03
S2-3	2,34	1,07	Manioc S3	2,36	1,10
S2-4	2,36	1,08	Feuille de manioc	2,37	1,09
S3-1	2,34	1,08	Oignon vert S1	2,21	0,98
S3-2	2,33	1,06	Oignon vert S4	2,34	1,07
S3-3	2,34	1,06	Salade	2,27	1,00
S3-4	2,33	1,07			
S3-5	2,32	1,06			
S4-1	2,33	1,07			
S4-2	2,37	1,09			
S4-3	2,34	1,07			
S4-4	2,31	1,05			
S4-5	2,33	1,07			

Deux groupes avec des signatures distinctes ont été obtenus (Figure 31), le premier montre des rapports isotopiques $^{206}/^{207}\text{Pb}$ entre 1,05 et 1,09 et $^{208}/^{207}\text{Pb}$ de 2,31 à 2,37, ce groupe rassemble la plupart des échantillons de sols et de légumes. Les légumes, courgette, le poireau, maniocs, feuille de manioc et tomate sont inclus dans ce groupe. Et pour le deuxième, les légumes, oignons verts, Betterave, Salade et Poivron vert ont donné des rapports isotopiques différents de ceux observés dans les sols. Cela pourrait indiquer que le Pb trouvé dans les légumes ne

provient pas des sols, tandis que pour le premier groupe, le Pb trouvé dans ce groupe de légumes proviendrait des sols.

L'analyse des rapports isotopiques du plomb mesurés dans sols et légumes ont permis de fournir des indicateurs précis aux sources émettrices du plomb. La variation des abondances isotopiques du Pb observées indiquent que les produits agricoles sont soumis à la contamination des sols par le plomb qui provient de diverses sources.

Les rapports isotopiques du Pb notés sur légumes du 1^{er} groupe suggèrent une contamination anthropique et récente des sols par le Pb associée à la même source qui serait la décharge de Mbeubeuss. Ceci peut laisser donc penser aux dépôts de Pb provenant de poussières atmosphériques sur les sols et caractérisés par le recyclage des déchets et notamment l'incinération des DEEE dans la décharge. En outre, cette approche isotopique pourrait confirmer l'idée que le Pb dans les fractions échangeables (mobiles et biodisponibles) dans les sols est le même trouvé dans les légumes du groupe 1. Il semblerait aussi probable que les signatures du plomb mesurées dans ce 1^{er} groupe de légumes proviennent des fumiers de volaille utilisés par les maraîchers pour fertiliser les sols. Rappelons que l'amendement par les fumiers organiques représente une source d'apport notable d'éléments métalliques dans les sols.

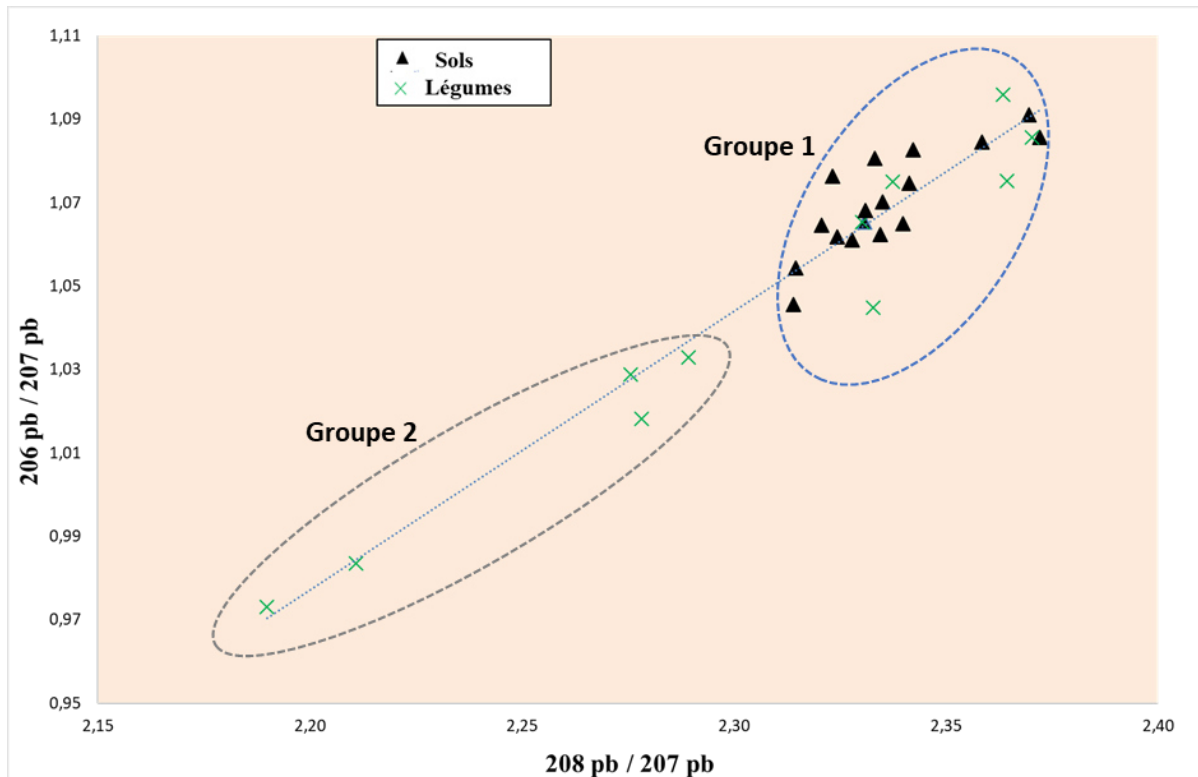


Figure 31: Distribution des rapports isotopiques de 206/207 Pb et 208/207 Pb des échantillons de sols maraîchers et de légumes.

Ce travail, sur l'isotopie du plomb dans les échantillons de sols et de légumes, est un complément de l'étude sur la spéciation des éléments métalliques par extraction séquentielle. Ainsi, la détermination des rapports isotopiques du plomb nous a permis de répondre tout simplement et de façon précise à la question concernant l'origine de la contamination des légumes par les métaux, notamment par le plomb. L'analyse isotopique est un indice d'origine sans être une mesure absolue.

II.5. Évaluation du risque pour la santé à travers la chaîne alimentaire

Nous nous sommes intéressés à l'évaluation du risque sanitaire. Cette approche est utilisée afin d'estimer les effets sanitaires sur la santé associés à la consommation des légumes produits sur les sols maraichers contaminés par les métaux.

Le processus élaboré par l'US-EPA est employé dans ce travail pour déterminer les dangers des éléments métalliques. Ainsi, la dose journalière d'exposition (DJE), le quotient de danger (QD) ainsi que l'indice de risque (IR) sont estimés. Les différents paramètres calculés sont détaillés dans la partie 2 (Matériel et méthodes).

II. 5.1. Dose journalière d'exposition

La dose journalière d'exposition (DJE) de chaque élément métallique étudié, pour l'adulte, est présenté dans le tableau 28.

Tableau 28 : Dose journalière d'exposition (DJE) des éléments métalliques dans les légumes

Légumes	Fir ^a	DJE (en mg/kg/j)						
		Cr	Mn	Cu	Zn	Sr	Sb	Pb
Betterave	11,51	0,00013	0,0006	0,00051	0,00235	0,00121		0,00005
Tomate	36,62	0,00053	0,00169	0,00171	0,00682	0,00275	0,00002	0,0001
Poireau	9,795*	0,00014	0,00177	0,00046	0,00144	0,00175	0,000005	0,00006
Courgette	28,412	0,00027	0,00165	0,00195	0,005	0,00387		0,00006
Poivron vert	26,779	0,00029	0,00264	0,00068	0,00352	0,00141		0,0001
Manioc	98,078**	0,00099	0,00231	0,00128	0,01523	0,00741	0,00005	0,00025
Feuille de manioc	41,66	0,00082	0,00994	0,00208	0,00548	0,00944	0,00008	0,00063
Oignon vert	29,033	0,00045	0,00495	0,0012	0,00664	0,00522		0,00012
Salade	20,18	0,00025	0,00429	0,0007	0,00326	0,00244	0,00002	0,00016
	Total DJE	0,004	0,03	0,01	0,05	0,03	0,0002	0,0015
	DJA ^b	0,003	0,14	0,04	0,3	0,6	0,0004	0,0035

Fir est la quantité de légumes ingérée (en g/jour)

^a (Cherfi et al., 2014)

*Comparable aux épinards ;

**Comparable à la pomme de terre ;

DJA est la dose orale maximale de référence (en mg/kg/jour) ;

^b (USEPA, 2002)

Les résultats obtenus montrent, pour chaque légume, des valeurs de DJE des éléments métalliques étudiés, qui sont inférieures à leurs apports quotidiens maximal tolérable (ou DJA), comme le montre le tableau 28. Cela indique qu'il n'y a pas de danger pour la population adulte de consommer ces aliments séparément. De même, les valeurs totales DJE obtenues liées à la consommation de tous les légumes, sont inférieures aux DJA. Pour les éléments Mn, Cu, Zn, Sr, Sb et Pb les valeurs de DJE sont 0,03 ; 0,01 ; 0,05 ; 0,03, 0,0002 et 0,0015 mg/kg respectivement. Seule la valeur DJE de Cr pour la consommation de tous les légumes était supérieure à la DJA (0,004 mg / kg > 0,003 mg / kg). Comme pour l'étude précédente, la valeur

de DJA du Cr VI est prise comme référence, le chrome reste élevé et présente un potentiel risque lié à la consommation quotidienne des légumes cultivés dans cette zone maraîchère.

Dans le cas du chrome, nous avons donc comparé les contributions (en %) de chaque légume à cet apport journalier estimé (figure 32).

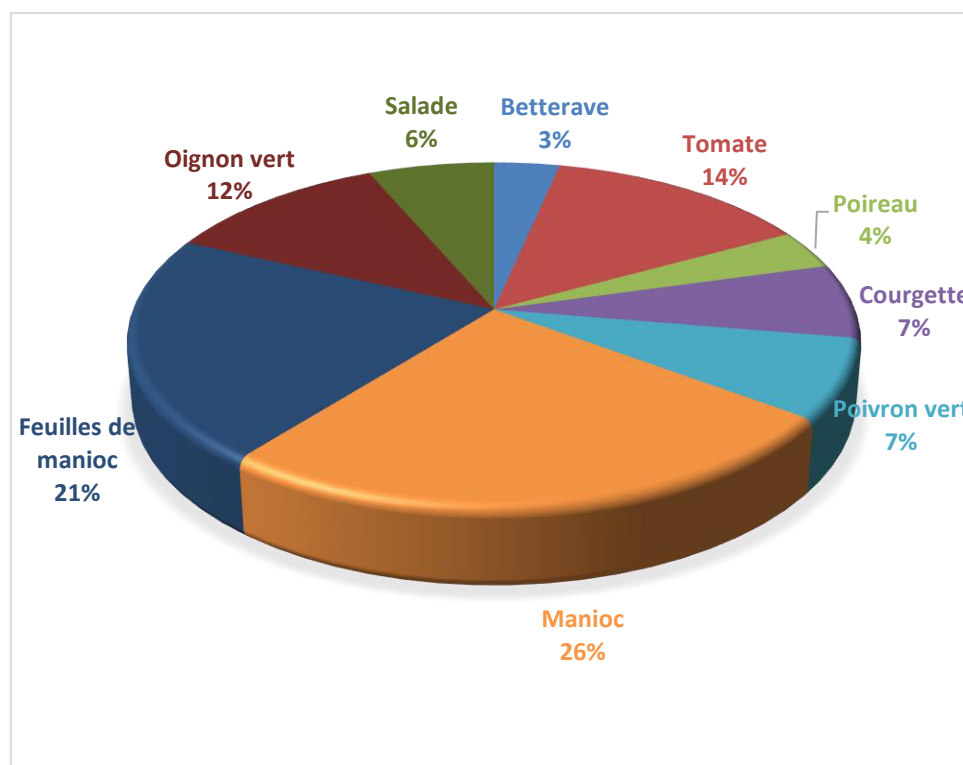


Figure 32 : Pourcentage de contribution de chaque légume dans la DJE du Cr estimée

Ainsi, la répartition de la DJE de Cr dans les légumes variait d'une façon considérable. Les principales contributions proviennent de la consommation de manioc (26 %) et des feuilles de manioc (21 %). La tomate et l'oignon vert représentent 14 et 12% respectivement. Cela s'explique par les quantités d'ingestion moyennes par jour qui sont plus importantes pour ces légumes. Quant aux restes des légumes (salade, betterave, poireau, courgette et poivron vert) ils contribuent chacun à moins de 10 % de la DJE. Donc, l'ingestion d'un aliment avec le manioc, les feuilles de manioc, la tomate et l'oignon vert, apporte plus de 50 % de la DJE en Cr, soit 73 %. Les aliments qui fournissent un apport au-delà de 50% de la DJE présentent un risque pour la consommation (Mench and Baize, 2004). Cela suggère donc qu'une attention particulière doit être portée à ces produits alimentaires, par exemple le manioc dans notre étude. En se basant sur la recommandation de l'Organisation des Nations unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO), la quantité moyenne de légumes consommée par jour par cette population

(302 g) est très faible. En effet, dans son dernier rapport sur « Fruits et légumes – éléments essentiels de ton alimentation », la FAO a recommandé une consommation d'au moins 400 g des légumes par personne par jour (FAO, 2021). La faible consommation des légumes devait normalement constituer un moyen d'éviter l'exposition aux éléments métalliques et plus particulièrement au chrome, ce qui n'est pas le cas dans la présente étude. Ainsi le contrôle régulier des cultures maraîchère devrait être proposé.

L'apport métallique provient également des autres aliments. Il est à noter que tous ces légumes étudiés (sauf la salade), sont des produits qui sont ingérés par la population du Sénégal pour la plupart du temps, avec du riz et du poisson. C'est l'exemple du fameux plat national qui est le riz au poisson « ou Thiébou Dieune ». Il s'agit de deux aliments fortement consommés en quantité significative par la population sénégalaise, notamment de Dakar, donc, leur apport en éléments métallique peut participer de manière notable à l'exposition aux métaux étudiés. Par exemple pour le poisson, des auteurs, en étudiant la contamination métalliques (Fe, Zn et Cr) dans une espèce (Brama-Brama) à Dakar et les résultats indiquent une contamination du poisson par ces éléments métalliques avec des concentrations de 24,4 µg/g Cr, 77,5 µg/g Fe et de 16,7 µg/g Zn (Dione et al., 2018). De même, la détermination de la teneur en métaux lourds de différents produits halieutiques du littoral sénégal-mauritanien a montré des concentrations en Pb qui sont significativement supérieures aux limites recommandées par l'OMS dans les espèces étudiées et notamment le poisson (Toure et al., 2016). Donc il est important de tenir compte de la contribution de cet aliment pour lequel un risque d'exposition aux éléments Zn et Pb ne peut être exclu.

Des auteurs rapportent que le chrome, sous sa forme trivalente, est nécessaire à la vie et ne présente aucun risque pour la santé humaine (ANSES). Toutefois, une exposition orale au chrome hexavalent comporte de potentiel risque pour la santé des populations (Anses, 2012). Cela signifierait ainsi que la consommation des aliments produits dans la zone maraîchère, à proximité de Mbeubeuss, exposerait la population adulte au Cr VI. Par conséquent un survenu d'effets toxiques sur leur santé à long terme pourrait avoir lieu.

II.5.2. Quotient de danger et indice de risque

Le tableau 29 présente les résultats de calcul du quotient de danger (QD) et de l'indice de risque (IR). Les données de ce tableau montrent que les QD des éléments Mn, Cu, Zn, Sr, Sb et Pb, associés à la consommation de toutes les espèces végétales, sont inférieurs à l'unité et donc non toxiques. Néanmoins ceux-ci peuvent être classés Sb, Pb > Cu > Mn > Zn > Sr. Le QD du Cr donne une valeur de 1,30 qui dépasse la valeur limite 1.

Tableau 29 : Valeurs du quotient de danger (QD) et de l'indice de risque (IR) pour les éléments métalliques dans les légumes.

Sites	Légumes	Eléments métalliques							IR
		Cr	Mn	Cu	Zn	Sr	Sb	Pb	
	DJA (mg/kg) (USEPA, 2002)	0,003	0,14	0,04	0,3	0,6	0,0004	0,0035	
S1	Oignon vert	0,15	0,04	0,03	0,02	0,01		0,03	0,29
S2	Betterave	0,04	0,004	0,01	0,01	0,002		0,01	0,10
	Courgette	0,09	0,01	0,05	0,02	0,01		0,02	0,22
S3	Poireau	0,05	0,01	0,01	0,005	0,003	0,01	0,02	0,11
	Manioc	0,33	0,02	0,03	0,05	0,01	0,12	0,07	0,63
	Feuilles de manioc	0,28	0,07	0,05	0,02	0,02	0,20	0,18	0,81
	Poivron vert	0,10	0,02	0,02	0,01	0,002			0,20
	Salade	0,09	0,03	0,02	0,01	0,004	0,05	0,05	0,24
S4	Tomate	0,18	0,01	0,04	0,02	0,005	0,05	0,03	0,34
	QD	1,30	0,21	0,26	0,17	0,06	0,44	0,41	

Toutes les valeurs d'IR sont inférieures à l'unité aussi. Cependant on pouvait remarquer que le IR trouvés pour les feuilles de manioc (0,81) et du manioc (0,63) étaient très proches de 1. De ces données on en a conclu qu'il n'y a pas de risque sanitaire pour la population adulte pour la consommation d'un seul des légumes testés.

Si l'on considère les QD, il faut noter que QD n'est pas une véritable mesure du risque, mais reflète un niveau de préoccupation concernant les éléments toxiques dans les aliments (Javed

and Usmani, 2016). Ainsi, une valeur QD supérieure à 1 ne signifie pas que les consommateurs adultes ont effectivement été exposés aux effets toxiques. Toutefois, ce paramètre étant un indicateur de risque sur la possibilité d'apparition d'effets toxiques à long terme, il doit être donc considéré.

Au vu de ces résultats, un potentiel risque sanitaire non cancérogène, lié au Cr, pourrait survenir sur la population adulte lors d'une ingestion à long terme des légumes en même temps. Les effets non cancérogènes du Cr sur l'homme, sont bien décrits dans la littérature. L'élément Cr dans, ce travail, désigne l'élément total, à savoir la somme [CrIII]+[Cr VI] : chrome trivalent (Cr III) et chrome hexavalent (Cr VI). Le Cr III est la forme que l'on retrouve naturellement dans les végétaux. C'est un élément essentiel pour l'organisme humain (Mathieu, 2018) en cas de carences, des effets neurologiques peuvent être observés (Anses, 2012). Il est à noter que c'est seulement la forme hexavalent qui peut engendrer des risques sanitaires pour les populations. Le QD en Cr obtenu dans ce travail a révélé donc un danger pour la population si le chrome absorbé est du Cr VI, il serait donc indispensable d'étudier la spéciation du chrome dans les légumes et dans l'alimentation en général.

Compte tenu des caractères toxicologiques et d'exposition des deux formes du chrome (Cr III et Cr VI), nous avons envisagé des scénarii d'expositions à ces formes de Cr afin de mieux caractériser les risques (tableau 30).

Tableau 30 : Scénario de détermination des quotients de danger pour le Cr III et Cr VI.

Scénario	Cr III	Cr VI	DJE Cr III (DJA = 1,5 mg/kg)	DJE Cr VI (DJA=0,003 mg/kg)	QD Cr III	QD Cr VI
1	0%	100%	0	0,004	0	1,30
2	10%	90%	0,0004	0,0036	0,00027	1,17
3	50%	50%	0,002	0,002	0,00135	0,65
4	90%	10%	0,0036	0,0004	0,0024	0,13
5	100%	0%	0,004	0	0,0027	0

On remarque, à travers les différents scénarii étudiés, pour le chrome trivalent que les quotients de danger sont inférieurs à 1 même avec une proportion égale à 100%. Donc il n'y a pas de risque pour le Cr III pour la consommation des légumes. Etant donné que l'apport en chrome

est uniquement lié à l'alimentation, on note les DJE à 90% et 100% qui sont inférieures aux doses journalières de Cr III conseillées (0,06 mg) par l'agence française de sécurité des aliments (Marie and Olivier, 2005) et des QD < 1. Cependant, si la totalité ou la majorité de l'apport se fait sous forme de Cr VI, on constate un QD de 1,30 dépassant le seuil limite 1.

L'hypothèse de 100% de Cr VI dans les légumes devrait être évaluée vu que la forme trivalente du Cr est toujours présente dans les légumes.

De plus, il a été montré qu'à la suite d'une exposition par voie orale à la forme hexavalente, le Cr est réduit en chrome trivalent au niveau stomacal (Bourrelier and Berthelin, 1998). Cependant, il faudra prendre aussi en compte l'apport en chrome hexavalent des autres aliments tels que les céréales (riz, mil, blé etc.) et les produits halieutiques (poissons etc.) qui sont consommés au quotidien par ces populations de Dakar.

On signale que l'exposition à long terme au Cr VI, par voie orale pourrait être associée à des dommages tels que les troubles gastro-intestinaux (ulcères, douleurs abdominales etc...). Un Syndrome hépatorénal ou une hémolyse intra vasculaire peut également survenir, au regard des connaissances scientifiques (Anses, 2012). Chez l'Homme, une exposition chronique au chrome VI via l'eau de boisson a été rapportée en Chine (Anses, 2012). Les effets liés à cette ingestion chronique, à des doses estimées de l'ordre de 0,57 mg Cr VI/kg p.c./j, sont des effets gastro-intestinaux (ulcérations buccales, diarrhées, douleurs abdominales, dyspepsies et vomissements) et hématologiques (leucocytoses et neutrophiles immatures).

Conclusion partielle

De ce chapitre, nous avons pu mettre en évidence la contamination de la zone de production maraîchère à proximité de cette décharge par les éléments métalliques. Ainsi, le transfert sol-plante des éléments métalliques a été étudié et le potentiel risque sanitaire évalué. L'évaluation du pH, les taux de la matière organique et d'humidité des sols des quatre sites maraîchers, pouvant influencer ce transfert, montre des résultats conformes à la texture sableuse des sols. L'étude de la spéciation des métaux par extraction séquentielle indique que les éléments Sb, Pb, Sr, Cr, Cu, Mn et Zn sont principalement liés à la fraction résiduelle, la moins disponible pour les plantes, à l'exception du Sr en S4 et le Mn en S2 liés à la fraction échangeable. Ce qui suggère qu'ils sont mobiles et biodisponibles dans ces sites. L'étude de l'origine de ces métaux à travers leurs teneurs totales serait liée à l'activité anthropique. En effet, les données suggèrent que le recyclage informel des DEEE mené dans la décharge de Mbeubeuss pourrait conduire,

par dépôt atmosphérique, à l'accumulation des éléments dans les sols. Par ailleurs l'étude de corrélation de Pearson indique que la présence des métaux dans les sols pourrait être liée à la matière organique des sols, qui peut être apporté par l'épandage dans les champs.

Les données ont montré que les éléments Cr, Zn et Pb étaient les principaux contaminants des légumes. Leurs niveaux étaient supérieurs aux valeurs recommandées (2,3 , 20 et 0,3 mg/kg respectivement). Aussi, selon le type de légume testé, l'absorption des métaux par les espèces végétales était dans l'ordre : feuille > fruit > racine. Pour connaître l'origine de cette contamination de ces produits, les résultats de l'isotopie du Pb montrent que les métaux dans légumes n'étaient pas tous issus des sols. Les mesures ont révélé que les courgettes, poireaux, maniocs, feuilles de manioc et tomates auraient été contaminés par les sols. Par ailleurs, à partir l'indice de risque et la dose journalière d'exposition calculés, les légumes ne constituent pas un risque pour les consommateurs. Malgré la situation géographique de cette zone maraichère, les légumes analysés ne présentent pas de risques sanitaires. Néanmoins, comme dans les légumes des zone périphériques, le chrome est également présent dans les légumes de la zone maraichère de Mbeubeuss avec un QD qui dépasse le seuil de danger. L'élément chrome est le seul à représenter un danger. Une surveillance de cet élément, et de sa spéciation dans les légumes, devrait être proposée.

PARTIE 4 : CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Conclusion générale

Les déchets des équipements électriques et électroniques (DEEE) sont particulièrement problématiques depuis de nombreuses années dans le monde. En effet, avec l'augmentation rapide proportionnellement à l'utilisation des appareils électroniques et électriques ainsi que leur composition, le traitement des DEEE est de plus en plus complexe. Ils contiennent des quantités considérables de matériaux toxiques tels les éléments traces métalliques (plomb, le mercure, le cadmium, le nickel et le chrome etc...), rendant ainsi leur traitement difficile dans la gestion des déchets électroniques. Les e-déchets sont également composés de métaux précieux ou stratégiques tels que l'or, l'argent, cuivre et palladium, ce qui confère leur recyclage le potentiel d'être une activité attrayante. En Afrique de l'Ouest et plus particulièrement au Sénégal, les DEEE ont augmenté de façon exponentielle à cause de l'importation des e-déchets des pays industrialisés qui viennent s'ajouter sur la production locale. Le problème est d'autant plus critique qu'il n'existe pas de circuit formel pour la gestion des e-déchets. Les DEEE sont souvent retrouvés dans des sites de recyclage des DEEE, ou abandonnés tout simplement dans les rues ou encore jetés dans des décharges sauvages. Des ateliers de recyclage sont organisés de façon anarchique et peuvent disperser les métaux sur les sols.

Le but de cette thèse était d'évaluer les effets néfastes des DEEE sur l'environnement et la santé humaine à Dakar, au Sénégal. Ces effets ont été étudiés à travers les éléments métalliques qui sont susceptibles d'être libérés lors du recyclage informel des DEEE. La principale approche novatrice proposée pour atteindre cet objectif était d'évaluer les niveaux de contamination des sols par les éléments métalliques et les potentiels risques sur l'environnement et la santé des populations. Cette méthodologie a permis d'adopter une démarche multi-échelle basée sur : le diagnostic des teneurs en éléments métalliques dans les sites de recyclage des DEEE à l'échelle du terrain, par XRFP et la détermination par l'analyse au laboratoire par LIBS (1) ; la comparaison des concentrations avec les teneurs obtenues dans d'autres sites d'activité de recyclage similaire (2) ; l'étude d'impact sur l'environnement par la quantification et la spéciation des métaux dans les sols maraichères proche de site de recyclage des DEEE (3), ainsi que la détermination de leurs teneurs dans des légumes cultivés sur ces sols (4) ; l'évaluation du potentiel risque sanitaire, lié à la consommation des légumes exposés aux éléments métalliques générés par les DEEE, par l'approche proposée par US EPA (5).

En (1), au niveau des principaux sites de recyclage des DEEE identifiés à Dakar, à Mbeubeuss, Mermoz, Pikine et Reubeuss, la contamination des sols par les éléments métalliques a été mis

en évidence. Les données ont montré la contamination des sites étudiés par les métaux Pb, Cr, Fe, Mn et Zn en comparaison avec les résultats du site témoin. L'étude de comparaison des sites d'études avec d'autres sites de recyclage similaire des DEEE (2) a apporté des informations complémentaires à l'évaluation des niveaux des éléments métalliques dans les sites d'étude. En effet, la comparaison a montré des tendances de concentration des métaux trouvés dans les sites de ce travail qui étaient similaires à celles d'autres sites de manipulation des DEEE contaminés par les éléments métalliques et issus de la littérature. A l'issue des résultats de ces deux approches, nous avons pu démontrer que les sites de recyclages des DEEE sélectionnés à Dakar étaient contaminés de façon bien différente par les éléments métalliques.

Afin d'étudier l'impact environnemental (3), la caractérisation physico-chimique montre un pH neutre (en S1, S2 et S4) à légèrement acide (en S3) et des taux d'humidité et de matières organiques relativement faibles dans tous les sites, typique des sols sableux.

L'étude de la spéciation par extraction séquentielle suivant l'approche BCR a révélé que les éléments (Sb, Pb, Sr, Cr, Cu Mn et Zn) sont majoritairement dans la fraction résiduelle. Ces résultats nous ont permis de conclure que les éléments métalliques d'intérêt ne sont pas mobiles et pas biodisponible dans les sols maraichers. Néanmoins, nous avons pu constater que les éléments métalliques pouvaient être présents en proportions non négligeables dans les autres fractions de certains sites. C'est le cas par exemple du Mn (S2) dans la fraction échangeable, le Cu (S1, S2 et S4) dans la fraction oxydable ainsi que le Zn (S4) dans la fraction réductible. Ce qui suggère que dans certaines conditions physico-chimiques, les éléments peuvent devenir mobiles et biodisponible dans les sols.

L'étude conjointe de la quantification des métaux de deux lots de légumes produits dans les zones maraichères de Mbeubeuss a été effectuée. Pour le lot 1, collecté à environ 1 km de la décharge, les résultats montrent des concentrations en Cr, Cu et Mn proches de celles des légumes trouvées dans la littérature. Toutefois, la teneur en Zn était inférieure aux valeurs notées dans les légumes dans d'autres pays du monde. Ceci est étonnant dans la mesure où cet élément était fortement présent dans Mbeubeuss. L'élément ne semblait pas migrer vers cette zone maraichère. Pour le lot 2, recueilli directement des 4 sites maraichers à proximité de Mbeubeuss (à environ 10 à 200 m), les concentrations du Cr, Zn et Pb trouvées dans légumes étaient supérieures aux limites recommandées par la FAO, l'OMS et la norme chinoise de sécurité sanitaire des aliments. Nous avons aussi constaté que les plantes à feuilles avaient concentré beaucoup plus les métaux, suivies les plantes à fruit ensuite les plantes à racines.

L'étude de corrélation de Pearson entre la concentration des métaux dans les sols et les paramètres physicochimiques nous a aussi montré que Sr, Pb, Cr, Cu et Zn sont corrélés à la matière organique. On en a déduit que cette corrélation serait associée à l'épandage par les fumiers de volailles appliqués sur les sols maraichers par les cultivateurs, qui est riche en matières organiques. Le calcul des rapports isotopiques $^{206/207}\text{Pb}$ et $^{208/207}\text{Pb}$ du sol et des légumes maraichers a indiqué un groupe de légumes avec des signatures isotopiques identiques à celles des sols, ce qui atteste que le plomb trouvé dans ces deux matrices provient de la même source et qui pourrait être la décharge de Mbeubeuss. Un autre groupe de légumes a été identifié avec des signatures isotopiques différentes de ceux des sols. Cela a montré que le plomb dans ces légumes n'a pas la même origine que le plomb détecté dans les sols.

En plus de l'analyse quantitative des métaux dans les légumes, les risques sanitaires liés à leur consommation ont été évalués. Le 1^{er} lot de légumes donne des indices de risque inférieurs à la valeur limite de 1. Pour le 2^{ème} lot, les résultats ont indiqué un potentiel risque d'exposition (DJE > DJA) et sanitaire (QD > 1 ; IR > 1) lié à l'élément chrome s'il est absorbé sous forme de Cr VI, et ce pour la consommation de tous les légumes ensemble. Ces valeurs de QD et IR laissent envisager de potentiels risques sanitaires tels que des effets hémorragiques, gastrointestinaux et syndrome hépatorénal ou une hémolyse intra vasculaire.

Du point de vue environnemental, cette thèse confirme l'hypothèse que les DEEE seraient une source de pollution métallique. Mes travaux sur les sites de recyclage des DEEE à Dakar ont bien montré une contamination des sols par des éléments métalliques et notamment de métaux toxiques tels que le Pb, Sb, Zn, Cr, Cu et Ni. L'étude sur la zone maraichère du site de recyclage des DEEE de Mbeubeuss a montré également une disparité des sites en métaux et un pouvoir de transfert de certains éléments vers les plantes. Les travaux sur les produits cultivés dans la zone maraichère ont montré une contamination des légumes par le Cr, Zn, Pb et Sb.

Du point de vue sanitaire, ces travaux de recherche ont montré, à travers d'une étude d'évaluation du risque, que l'ingestion des légumes cultivés dans la zone de Mbeubeuss contribue à l'exposition à long terme aux éléments métalliques et notamment au chrome. Ce qui a permis d'informer sur les risques sanitaires de cet élément tels que des maladies chroniques et graves.

Perspectives

Ces travaux de thèse ont contribué à la connaissance des effets néfastes des déchets d'équipements électriques et électroniques sur l'environnement et la santé humaines. Les études qui ont été menées au cours de cette thèse comportent des limites qui peuvent alimenter les perspectives suivantes :

Afin d'étoffer l'aspect d'étude environnementale, il serait intéressant de déterminer la spéciation de certains éléments en particulier le chrome afin d'évaluer leur toxicité réelle. En complément de cette étude il faudrait envisager de déterminer la teneur en éléments métalliques dans les matrices air et eau (souterraine et surface). En effet, lors du recyclage informel des DEEE, les contaminants métalliques peuvent être dispersés dans l'atmosphère, ce qui peut altérer la qualité de l'air. Aussi les métaux dans l'air pourraient être transportés vers les eaux de surface, par lessivage par la pluie ou par simple dépôt atmosphériques. De même, la lixiviation des sols peut entraîner les éléments métalliques qui sont trouvés dans les sites maraichers vers les eaux souterraines de la nappe.

D'autre part, une perspective pourrait concerner l'étude sur les polluants organiques persistants (POPs) tels que les Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les dioxines et furanes. En effet, ces polluants peuvent être libérés lors des procédés d'incinération des e-déchets dans Mbeubeuss. Ils présentent des effets toxiques sur l'environnement et la santé humaine. En raison de leurs propriétés ubiquistes, les POPs peuvent être recherchés dans tous les milieux de l'environnement (eau, sol, air et végétation).

Concernant l'évaluation du risque sanitaire, une des perspectives serait d'évaluer l'exposition aux éléments métalliques par voie d'inhalation des populations de recycleurs. Les effets sans seuil (ou cancérigène) et l'exposition des enfants aux éléments métalliques peuvent être étudiés. Si l'objectif de cette étude ne visait pas l'exposition aux polluants organiques, une évaluation du risque à l'exposition aux POPs pourrait être envisagée après une étude des niveaux de contamination dans les milieux environnementaux.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Ackah, M., 2019. Soil elemental concentrations, geoaccumulation index, non-carcinogenic and carcinogenic risks in functional areas of an informal e-waste recycling area in Accra, Ghana. *Chemosphere* 235, 908–917. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.07.014>
- Ackah, M., 2017. Informal E-waste recycling in developing countries: review of metal(loid)s pollution, environmental impacts and transport pathways. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 24092–24101. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0273-y>
- Adedokun, A.H., Njoku, K.L., Akinola, M.O., Adesuyi, A.A., Jolaoso, A.O., 2016. Potential human health risk assessment of heavy metals intake via consumption of some leafy vegetables obtained from four market in Lagos Metropolis, Nigeria. *J. Appl. Sci. Environ. Manag.* 20, 530–539. <https://doi.org/10.4314/jasem.v20i3.6>
- ADEME, 2007a. Rapport Final: Bilan qualitatif de la contamination par les éléments tracés métalliques et les composés tracés organiques et application quantitative pour les éléments tracés métalliques.
- ADEME, 2007b. Bilan des flux de contaminants entrant sur les sols agricoles de France métropolitaine : Bilan qualitatif de la contamination par les éléments tracés métalliques et les composés tracés organiques et application quantitative pour les éléments tracés métalliques. Rapport final. France métropolitaine.
- ADEME, FANGEA, E., Développement Durable, D., DEPROUW, A., OVER, M., HOUVENC, S., PENSEC, A., 2018. Rapport Annuel du registre des déchets d'équipements électriques et électroniques. 132 pages.
- Adesokan, M.D., Adie, G.U., Osibanjo, O., 2016. Soil Pollution by Toxic Metals near E-waste Recycling Operations in Ibadan, Nigeria. *J. Health Pollut.* 6, 26–33. <https://doi.org/10.5696/2156-9614-6-11.26>
- Agazzi, A., Pirola, C., 2000. Fundamentals, methods and future trends of environmental microwave sample preparation. *Microchem. J.* 67, 337–341. [https://doi.org/10.1016/S0026-265X\(00\)00085-0](https://doi.org/10.1016/S0026-265X(00)00085-0)

- Ahmad, N., Akhtar, M.S., Zafar, R., Ahmed, R., Hussain, S., Ishaq, M., Naeem, M., 2019. Assessment of Heavy Metals in Vegetables, Sewage and Soil, Grown Near Babu Sabu Toll Plaza Lahore, Pakistan 20, 7.
- Akessa, D.P.V., 2014. Evaluation des risques alimentaires et environnementaux en liaison avec la présence d'ETM dans les sols et les denrées alimentaires des zones d'Akouédo et d'Abouabou (Côte d'Ivoire) [WWW Document]. URL http://archives.uvci.edu.ci:52002/data/UNA/import_sauvegarde_14032018_una/THES_E_636933362026861391.pdf (accessed 9.29.21).
- Akortia, E., Olukunle, O.I., Daso, A.P., Okonkwo, J.O., 2017. Soil concentrations of polybrominated diphenyl ethers and trace metals from an electronic waste dump site in the Greater Accra Region, Ghana: Implications for human exposure. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 137, 247–255. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.12.008>
- Alabi, O., Bakare, A., 2015. Perceived public health effects of occupational and residential exposure to electronic wastes in Lagos, Nigeria. *The Zoologist* 13, 62–71.
- Álvarez, E.A., Mochón, M.C., Sánchez, J.C.J., Rodríguez, M.T., 2002. Heavy metal extractable forms in sludge from wastewater treatment plants. *Chemosphere* 47, 765–775. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00021-8](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00021-8)
- Andeobu, L., Wibowo, S., Grandhi, S., 2021. An Assessment of E-waste Generation and Environmental Management of Selected Countries in Africa, Europe and North America: A Systematic Review. *Sci. Total Environ.* 148078. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148078>
- Ángel Aguirre, M., Hidalgo, M., Canals, A., Nóbrega, J.A., Pereira-Filho, E.R., 2013. Analysis of waste electrical and electronic equipment (WEEE) using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) and multivariate analysis. *Talanta* 117, 419–424. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.09.046>
- Anses, 2012. AVIS de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail relatif à l'évaluation des risques sanitaires liés aux dépassements de la limite de qualité du chrome dans les eaux destinées à la consommation humaine.

- Awasthi, A.K., Zeng, X., Li, J., 2016. Environmental pollution of electronic waste recycling in India: A critical review. *Environ. Pollut.* 211, 259–270. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.11.027>
- Bacon, J.R., Davidson, C.M., 2007. Is there a future for sequential chemical extraction? *Analyst* 133, 25–46. <https://doi.org/10.1039/B711896A>
- Baffi, C., Bettinelli, M., Beone, G.M., Spezia, S., 2002. Comparison of different analytical procedures in the determination of trace elements in lichens. *Chemosphere* 48, 299–306. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00094-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00094-2)
- Baize, D., 2010. Teneurs totales en plomb en fonction de la profondeur dans les sols « naturels ». Le point de vue d'un pédologue. *ArcheoSciences Rev. Archéom.* 127–135. <https://doi.org/10.4000/archeosciences.2709>
- Baize, D., 1997. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France): Références et stratégies d'interprétation. Programme ASPITET. Quae.
- Bakkali, K., Martos, N.R., Souhail, B., Ballesteros, E., 2012. Determination of Heavy Metal Content in Vegetables and Oils From Spain and Morocco by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Anal. Lett.* 45, 907–919. <https://doi.org/10.1080/00032719.2012.655658>
- Baldé, C.P., Forti, V., Kuehr, R., Stegmann, P., 2017. Global E-waste Monitor 2017 [WWW Document]. URL <https://www.itu.int/en/ITU-D/Climate-Change/Pages/Global-E-waste-Monitor-2017.aspx> (accessed 2.6.20).
- Barbier, S., 2014. Study of plasma spectrometry techniques for the analysis of complex optical spectra materials : application to rare earths elements and plastics (Theses). Université Claude Bernard - Lyon I.
- Barin, J.S., Pereira, J.S.F., Mello, P.A., Knorr, C.L., Moraes, D.P., Mesko, M.F., Nóbrega, J.A., Korn, M.G.A., Flores, E.M.M., 2012. Focused microwave-induced combustion for digestion of botanical samples and metals determination by ICP OES and ICP-MS. *Talanta* 94, 308–314. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.03.048>

- Batsala, M., Chandu, B., Sakala, B., Nama, S., Domatoti, S., 2012. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). *Int. J. Res. Pharm. Chem.* 10.
- Bensakhria, A., 2018. Toxicité aiguë. pp. 21–28.
- Bernard, C., 2011. Conséquences sanitaires du commerce des déchets électriques et électroniques du Nord vers le Sud, *Santé internationale*. Presses de Sciences Po.
- Bettinelli, M., Beone, G.M., Spezia, S., Baffi, C., 2000. Determination of heavy metals in soils and sediments by microwave-assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis. *Anal. Chim. Acta* 424, 289–296. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)01123-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)01123-5)
- Bonelli, M.G., Ferrini, M., Manni, A., 2019. Lead collection after automatic components removal from printed circuit boards as a “novel” process for noble metals recovery from WEEE. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 289, 012002. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/289/1/012002>
- Boudenne, J.-L., Coulomb, B., Prudent, P., 2011. Méthodes d'évaluation de la biodisponibilité des métaux lourds dans des sols contaminés 5.
- Bourrelier, P., Berthelin, H., 1998. Contamination des sols par les éléments en traces: Les risques et leur gestion (Rapport de l'Académie des sciences N° 42) Académie des sciences.
- Bouzonville, A., Colin, A., Durin, L., Gruffat, V., Chassagnac, T., 2008. Analyse rapide des métaux et autres minéraux dans des milieux solides pollués (déchets, sols) à l'aide de méthodes non destructives de terrain par fluorescence X.
- Brech, F., Cross, L., 1962. Brech, F. and Cross, L. (1962) Optical Microemission Stimulated by a Ruby Laser. *Applied Spectroscopy*, 16, 59-64. [WWW Document]. URL <https://www.hanspub.org/reference/ReferencePapers.aspx?ReferenceID=139118> (accessed 9.26.21).
- Butler, O.T., Cook, J.M., Harrington, C.F., Hill, S.J., Rieuwerts, J., Miles, D.L., 2008. Atomic spectrometry update. *Environmental analysis. J. Anal. At. Spectrom.* 23, 249. <https://doi.org/10.1039/b718954k>

- Cabral, M., Dieme, D., Verdin, A., Garçon, G., Fall, M., Bouhsina, S., Dewaele, D., Cazier, F., Tall-Dia, A., Diouf, A., Shirali, P., 2012. Low-level environmental exposure to lead and renal adverse effects: a cross-sectional study in the population of children bordering the Mbeubeuss landfill near Dakar, Senegal. *Hum. Exp. Toxicol.* 31, 1280–1291. <https://doi.org/10.1177/0960327112446815>
- Camara, B., Absa, L., Faye, P.M., Ndior Cabrale, M., Fall, M., Toure, A., Ndiaye, M., Sene Mbaye, M., Diouf, A., 2010. P165 - Récupération du plomb de batteries et saturnisme à Dakar, Sénégal. *Arch. Pédiatrie, Congrès des Sociétés de Pédiatrie - Supplementary abstracts* 17, 91. [https://doi.org/10.1016/S0929-693X\(10\)70565-0](https://doi.org/10.1016/S0929-693X(10)70565-0)
- Capitelli, F., Colao, F., Provenzano, M.R., Fantoni, R., Brunetti, G., Senesi, N., 2002. Determination of heavy metals in soils by Laser Induced Breakdown Spectroscopy. *Geoderma* 106, 45–62. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(01\)00115-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(01)00115-X)
- Caravanos, J., Clark, E., Fuller, R., Lambertson, C., 2011. Assessing Worker and Environmental Chemical Exposure Risks at an e-Waste Recycling and Disposal Site in Accra, Ghana. *Blacksm. Inst. J. Health Pollut.* 1, 16–25. <https://doi.org/10.5696/jhp.v1i1.22>
- Caron, S., Saison, J.Y., Thomas, P., 2003. Mesure des métaux lourds dans l'agglomération lilloise [WWW Document]. [Http://revues.inist.fr/pollution-Atmospherique](http://revues.inist.fr/pollution-Atmospherique). <https://doi.org/10.4267/pollution-atmospherique.1923>
- Castro, J.P., Pereira-Filho, E.R., 2018. Spectroanalytical method for evaluating the technological elements composition of magnets from computer hard disks. *Talanta* 189, 205–210. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.06.062>
- Cetin, B., 2014. Soil concentrations and source apportionment of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and trace elements around a heavily industrialized area in Kocaeli, Turkey. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 8284–8293. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2825-8>
- Chbib, C., 2017. Pollution des sols et des eaux souterraines par les pesticides dans la région d'Akkar au nord du Liban : évaluation des risques sanitaires (These de doctorat). Lille 1.

- Cherfi, A., Abdoun, S., Gaci, O., 2014. Food survey: Levels and potential health risks of chromium, lead, zinc and copper content in fruits and vegetables consumed in Algeria. *Food Chem. Toxicol.* 70, 48–53. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2014.04.044>
- Cherfi, A., Cherfi, M., Maache-Rezzoug, Z., Rezzoug, S.-A., 2016. Risk assessment of heavy metals via consumption of vegetables collected from different supermarkets in La Rochelle, France. *Environ. Monit. Assess.* 188, 136. <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5140-7>
- Cornu, S., Blandine, C., 2000. Extractions séquentielles et spéciation des éléments traces métalliques dans les sols naturels. *Etude Gest. Sols* 7, 179–189.
- Costa, V.C., Castro, J.P., Andrade, D.F., Victor Babos, D., Garcia, J.A., Sperança, M.A., Catelani, T.A., Pereira-Filho, E.R., 2018. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) applications in the chemical analysis of waste electrical and electronic equipment (WEEE). *TrAC Trends Anal. Chem.* 108, 65–73. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.08.003>
- CPVQ, 2000. Guide des pratiques de conservation en grande cultures: Gestion de la matière organique.
- Cruz, S.M., Schmidt, L., Dalla Nora, F.M., Pedrotti, M.F., Bizzi, C.A., Barin, J.S., Flores, E.M.M., 2015. Microwave-induced combustion method for the determination of trace and ultratrace element impurities in graphite samples by ICP-OES and ICP-MS. *Microchem. J.* 123, 28–32. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.05.008>
- Damrongsiri, S., Vassanadumrongdee, S., Tanwattana, P., 2016. Heavy metal contamination characteristic of soil in WEEE (waste electrical and electronic equipment) dismantling community: a case study of Bangkok, Thailand. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 23, 17026–17034. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6897-5>
- Deng, W.J., Louie, P.K.K., Liu, W.K., Bi, X.H., Fu, J.M., Wong, M.H., 2006. Atmospheric levels and cytotoxicity of PAHs and heavy metals in TSP and PM_{2.5} at an electronic waste recycling site in southeast China. *Atmos. Environ.* 40, 6945–6955. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.06.032>

- Deschamps, T., Benzaazoua, M., Bussière, B., Belem, T., Mbonimpa, M., 2006. Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. *VertigO*. <https://doi.org/10.4000/vertigo.2171>
- Desportes, I., Fangeat, E., Desqueyroux, H., 2018. Impacts sanitaires potentiels de la gestion des déchets électriques et équipements électroniques : brève comparaison des connaissances dans les pays émergents et les pays occidentaux. *Environ. RISQUES SANTE* 17, 57–64.
- Développement de la LIBS pour l'analyse en ligne de produits uranifères ou plutonifères solides, 2015.
- Dieng, D., Diop, C., hadji Mamadou Sonko, E., Gning, J., Djitte, M., Ibrahima Diaby Gassama, C., 2018a. Gestion des déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) au Sénégal : acteurs et stratégie d'organisation de la filière. *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 11, 2393. <https://doi.org/10.4314/ijbcs.v11i5.35>
- Dieng, D., Diop, C., Sonko, E.H., Gning, J., Djitte, M., Gassama, C., 2018b. Gestion des déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) au Sénégal : acteurs et stratégie d'organisation de la filière. *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 11, 2393. <https://doi.org/10.4314/ijbcs.v11i5.35>
- Dione, C., Diagne, I., Ndiaye, M., Diebakate, C., Ndiaye, B., Diop, A., 2018. Contamination Métallique D'une Espèce De Poisson (Brama Brama) De La Côte Dakaroise. *Eur. Sci. J.* 14. <https://doi.org/10.19044/esj.2018.v14n12p374>
- Diop, C., 2014. Etude de la contamination, de la spéciation et de la biodisponibilité des éléments traces métalliques dans les eaux et sédiments côtiers et estuariens au Sénégal : Evaluation de la toxicité potentielle. Université de Lille 1.
- Doelsch, E., Feder, F., Findeling, A., Duval, Y., 2005. Eléments traces métalliques : Impact de l'épandage d'une boue d'épuration sur la mobilité et la spéciation des ETM d'un andosol (mars 2005). Montpellier CIRAD-CA.
- El Hachimi, M.L., Fekhaoui, M., Abidi, A.E., Rhoujatti, A., 2014. Heavy metal contamination of soils from abandoned mines: The case of Aouli-Mibladen-Zeïda mines in Morocco. *Cah. Agric.* 23, 213–219. <https://doi.org/10.1684/agr.2014.0702>

- Enda, E., 2017. Etats des lieux du secteur informel des déchets en Afrique et dans les Caraïbes : pour une gestion inclusive et sociale.
- Esposito, M., De Roma, A., Cavallo, S., Miedico, O., Chiaravalle, E., Soprano, V., Baldi, L., Gallo, P., 2019. Trace elements in vegetables and fruits cultivated in Southern Italy. *J. Food Compos. Anal.* 84, 103302. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2019.103302>
- Falciani, R., Novaro, E., Marchesini, M., Gucciardi, M., 2000. Multi-element analysis of soil and sediment by ICP-MS after a microwave assisted digestion method. *J. Anal. At. Spectrom.* 15, 561–565. <https://doi.org/10.1039/b000742k>
- Fall, M., Sarr, A.M., 2006. Geotechnical characterization of expansive soils and their implications in ground movements in Dakar. *Bull. Eng. Geol. Environ.* 66, 279. <https://doi.org/10.1007/s10064-006-0070-1>
- FAO, 2021. Fruits et légumes – éléments essentiels de ton alimentation: Année internationale des fruits et des légumes, 2021, note d'information. FAO, Rome, Italy. <https://doi.org/10.4060/cb2395fr>
- Faomowe Foko, R., Mbodji, M., Kêdote, M., Diaw, M., Touré, M., Bah, F., Lam, A., Diop, C., Touré, A., Sall, F., Cabral, M., Fall, M., 2021. Risque chimique et santé respiratoire des manipulateurs des déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) à Dakar (Sénégal). *Arch. Mal. Prof. Environ.* 82, 438–448. <https://doi.org/10.1016/j.admp.2021.04.008>
- Fernández-Ondoño, E., Bacchetta, G., Lallena, A.M., Navarro, F.B., Ortiz, I., Jiménez, M.N., 2017. Use of BCR sequential extraction procedures for soils and plant metal transfer predictions in contaminated mine tailings in Sardinia. *J. Geochem. Explor.* 172, 133–141. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.09.013>
- Filgueiras, A.V., Lavilla, I., Bendicho, C., 2002. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *J. Environ. Monit.* 4, 823–857. <https://doi.org/10.1039/B207574C>
- Filippi, L., 2020. La décharge de déchets électroniques d'Agbogbloshie, véritable défi économique et environnemental pour le Ghana [WWW Document]. Franceinfo. URL <https://www.francetvinfo.fr/monde/afrique/societe-africaine/la-decharge-de-dechets->

- electroniques-dagboglobshie-veritable-defi-economique-et-environnemental-pour-le-ghana_3863287.html (accessed 10.5.21).
- Fink, H., Panne, U., Niessner, R., 2001. Analysis of recycled thermoplasts from consumer electronics by laser-induced plasma spectroscopy. *Anal. Chim. Acta* 440, 17–25. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)01357-X](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)01357-X)
- Flipo, F., 2006. Projet E-dechets: Ecologie des infrastructures numériques [WWW Document]. URL http://www.lcsp.univ-paris-diderot.fr/IMG/pdf/int_flipo_edechet_final_av06.pdf (accessed 4.22.20).
- Gandois, L., Probst, A., Dumat, C., 2010. Modeling trace metal extractability and solubility in French forest soils by using soil properties. *Eur. J. Soil Sci.* 61, 272–296. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2009.01215.x>
- Ge, Y., Murray, P., Hendershot, W.H., 2000. Trace metal speciation and bioavailability in urban soils. *Environ. Pollut.* 107, 137–144. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00119-0](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00119-0)
- Gebeyehu, H.R., Bayissa, L.D., 2020a. Levels of heavy metals in soil and vegetables and associated health risks in Mojo area, Ethiopia. *PLOS ONE* 15, e0227883. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0227883>
- Gebeyehu, H.R., Bayissa, L.D., 2020b. Levels of heavy metals in soil and vegetables and associated health risks in Mojo area, Ethiopia. *PLOS ONE* 15, e0227883. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0227883>
- Gimeno-García, E., Andreu, V., Boluda, R., 1996. Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils. *Environ. Pollut.* 92, 19–25. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(95\)00090-9](https://doi.org/10.1016/0269-7491(95)00090-9)
- Gleyzes, C., Tellier, S., Astruc, M., 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *TrAC Trends Anal. Chem.* 21, 451–467. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(02\)00603-9](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)00603-9)
- Grant, K., Goldizen, F.C., Sly, P.D., Brune, M.-N., Neira, M., Berg, M. van den, Norman, R.E., 2013. Health consequences of exposure to e-waste: a systematic review. *Lancet Glob. Health* 1, e350–e361. [https://doi.org/10.1016/S2214-109X\(13\)70101-3](https://doi.org/10.1016/S2214-109X(13)70101-3)

- Gullett, B.K., Linak, W.P., Touati, A., Wasson, S.J., Gatica, S., King, C.J., 2007. Characterization of air emissions and residual ash from open burning of electronic wastes during simulated rudimentary recycling operations. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 9, 69–79. <https://doi.org/10.1007/s10163-006-0161-x>
- Gupta, S.K., Ansari, F.A., Nasr, M., Chabukdhara, M., Bux, F., 2018. Multivariate analysis and health risk assessment of heavy metal contents in foodstuffs of Durban, South Africa. *Environ. Monit. Assess.* 190, 151. <https://doi.org/10.1007/s10661-018-6546-1>
- Halim, L., Suharyanti, Y., 2020. E-Waste: Current Research and Future Perspective on Developing Countries. *Int. J. Ind. Eng. Eng. Manag.* 1, 25. <https://doi.org/10.24002/ijieem.v1i2.3214>
- Harmsen, J., Rulkens, W.H., Eijsackers, H.J.P., 2005. Bioavailability: concept for understanding or tool for predicting? *Land Contam. Reclam.* 13, 161–171.
- Hassan, N.M., Rasmussen, P.E., Dabek-Zlotorzynska, E., Celo, V., Chen, H., 2007. Analysis of Environmental Samples Using Microwave-Assisted Acid Digestion and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Maximizing Total Element Recoveries. *Water. Air. Soil Pollut.* 178, 323–334. <https://doi.org/10.1007/s11270-006-9201-3>
- He, K., Sun, Z., Hu, Y., Zeng, X., Yu, Z., Cheng, H., 2017. Comparison of soil heavy metal pollution caused by e-waste recycling activities and traditional industrial operations. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 9387–9398. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8548-x>
- Herat, S., Periathamby, A., 2012. E-waste: A Problem or an Opportunity? Review of Issues, Challenges and Solutions in Asian Countries. *Waste Manag. Res. J. Int. Solid Wastes Public Clean. Assoc. ISWA* 30. <https://doi.org/10.1177/0734242X12453378>
- Hibbert, K., Ogunseitan, O.A., 2014. Risks of toxic ash from artisanal mining of discarded cellphones 278, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.089>
- IAGU, 2011. Villes ciblées – Décharge de Mbeubeuss : Analyse des impacts et amélioration des conditions de vie et de l’environnement à Diamalaye (Malika), Dakar [WWW Document]. URL http://www.iagu.org/PURE/PDF/rap_final_pure.pdf (accessed 9.26.19).

- Idrees, N., Tabassum, B., Abd_Allah, E.F., Hashem, A., Sarah, R., Hashim, M., 2018. Groundwater contamination with cadmium concentrations in some West U.P. Regions, India. *Saudi J. Biol. Sci.* 25, 1365–1368. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2018.07.005>
- INERIS, 2019. Fiches de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Cuivre et ses composés.
- INERIS, 2016. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Plomb et ses dérivés inorganiques.
- INERIS, 2012. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Manganèse et ses dérivés.
- INERIS, 2007. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Antimoine et ses dérivés.
- INRS, 2019. Base de données fiches toxicologiques : trioxyde de chrome.
- INRS, 2014. Base de données fiches toxicologiques : Mercure et composés minéraux.
- INRS, 2006. Base de données fiches toxicologiques : Arsénic et composés minéraux.
- Iop, G.D., Krzyzaniak, S.R., Silva, J.S., Flores, E.M.M., Costa, A.B., Mello, P.A., 2017. Feasibility of microwave-assisted ultraviolet digestion of polymeric waste electrical and electronic equipment for the determination of bromine and metals (Cd, Cr, Hg, Pb and Sb) by ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* 32, 1789–1797. <https://doi.org/10.1039/C7JA00123A>
- ISO-17402, 2008. Qualité du sol — Lignes directrices pour la sélection et l'application des méthodes d'évaluation de la biodisponibilité des contaminants dans le sol et les matériaux du sol [WWW Document]. URL <https://cdn.standards.iteh.ai/samples/38349/33d83edb17d54d5d86180c79c8237c09/ISO-17402-2008.pdf> (accessed 11.9.20).
- Javed, M., Usmani, N., 2016. Accumulation of heavy metals and human health risk assessment via the consumption of freshwater fish *Mastacembelus armatus* inhabiting, thermal power plant effluent loaded canal. *SpringerPlus* 5. <https://doi.org/10.1186/s40064-016-2471-3>

- Juste, C., 1988. Appréciation de la mobilité et de la biodisponibilité des éléments en traces du sol. *Sci. Sol* 26 103-112.
- Kerolli–Mustafa, M., Fajković, H., Rončević, S., Ćurković, L., 2015. Assessment of metal risks from different depths of jarosite tailing waste of Trepča Zinc Industry, Kosovo based on BCR procedure. *J. Geochem. Explor.* 148, 161–168. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.09.001>
- Koull, N., Halilat, 2016. Effets de la matière organique sur les propriétés physiques et chimiques des sols sableux de la région d’Ouargla (Algérie). *Rev. Sci. Gest. Dir. Gest.* 23, 9–20.
- Kumar, A., Sharma, I.K., Sharma, A., Varshney, S., Verma, P.S., 2009. Heavy metals contamination of vegetable foodstuffs in Jaipur (India). *Electron. J. Environ. Agric. Food Chem.* 8, 96–101.
- Lamprea, K., 2009. Caractérisation et origine des métaux traces, hydrocarbures aromatiques polycycliques et pesticides transportés par les retombées atmosphériques et les eaux de ruissellement dans les bassins versants séparatifs péri-urbains. 296.
- Leleyter, L., Rousseau, C., Biree, L., Baraud, F., 2012. Comparison of EDTA, HCl and sequential extraction procedures, for selected metals (Cu, Mn, Pb, Zn), in soils, riverine and marine sediments. *J. Geochem. Explor.* 116–117, 51–59. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.03.006>
- Leung, A., Cai, Z.W., Wong, M.H., 2006. Environmental contamination from electronic waste recycling at Guiyu, southeast China. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 8, 21–33. <https://doi.org/10.1007/s10163-005-0141-6>
- Leung, A.O.W., Duzgoren-Aydin, N.S., Cheung, K.C., Wong, M.H., 2008. Heavy Metals Concentrations of Surface Dust from e-Waste Recycling and Its Human Health Implications in Southeast China. *Environ. Sci. Technol.* 42, 2674–2680. <https://doi.org/10.1021/es071873x>
- Liénard, A., Colinet, G., 2014. Synthèse bibliographique sur la mobilité des éléments traces dans les sols et l’utilisation de la stabilisation physico-chimique comme technique de gestion in situ des sites contaminés. BASE.

- Liu, K., Tian, D., Li, C., Li, Y., Yang, G., Ding, Y., 2019. A review of laser-induced breakdown spectroscopy for plastic analysis. *TrAC Trends Anal. Chem.* 110, 327–334. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.11.025>
- Long, Y.-Y., Feng, Y.-J., Cai, S.-S., Hu, L.-F., Shen, D.-S., 2014. Reduction of heavy metals in residues from the dismantling of waste electrical and electronic equipment before incineration. *J. Hazard. Mater.* 272, 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.02.048>
- Longas, N., Garcia-Arrona, R., Ostra, M., Millan, E., 2009. Application of Experimental Design in Acid Digestion Optimization for Cd, Cr, and Pb Determination in Plastic Materials by Atomic Absorption Spectrometry. *At. Spectrosc.* 30, 47–53.
- Lukose, N., 2015. A Review on E-waste Management and Recycling Challenges in India 6, 12.
- Luo, C., Liu, C., Wang, Y., Liu, X., Li, F., Zhang, G., Li, X., 2011a. Heavy metal contamination in soils and vegetables near an e-waste processing site, south China. *J. Hazard. Mater.* 186, 481–490. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.024>
- Luo, C., Liu, C., Wang, Y., Liu, X., Li, F., Zhang, G., Li, X., 2011b. Heavy metal contamination in soils and vegetables near an e-waste processing site, south China. *J. Hazard. Mater.* 186, 481–490. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.024>
- Macklin, M.G., Ridgway, J., Passmore, D.G., Rumsby, B.T., 1994. The use of overbank sediment for geochemical mapping and contamination assessment: results from selected English and Welsh floodplains. *Appl. Geochem.* 9, 689–700. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(94\)90028-0](https://doi.org/10.1016/0883-2927(94)90028-0)
- Mandal, R., Kaur, S., 2019a. Impact of environmental pollution on trace elements in vegetables and associated potential risk to human health in industrial town Mandi-gobindgarh (India). *Chemosphere* 219, 574–587. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.034>
- Mandal, R., Kaur, S., 2019b. Impact of environmental pollution on trace elements in vegetables and associated potential risk to human health in industrial town Mandi-gobindgarh (India). *Chemosphere* 219, 574–587. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.034>

- Marie, D., Olivier, D., 2005. Evaluation et gestion du risque sanitaire lié au dépassement de la limite de qualité du chrome dans l'eau de distribution. 88.
- Mathieu, B., 2018. Chrome VI et ses composés et risque de cancer | Cancer et environnement [WWW Document]. URL <https://www.cancer-environnement.fr/493-Chrome-VI-et-ses-composes.ce.aspx> (accessed 10.3.21).
- Mello, P.A., Diehl, L.O., Oliveira, J.S.S., Muller, E.I., Mesko, M.F., Flores, E.M.M., 2015. Plasma-based determination of inorganic contaminants in waste of electric and electronic equipment after microwave-induced combustion. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 105, 95–102. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.09.002>
- Mench, M., Baize, D., 2004. Contamination des sols et de nos aliments d'origine végétale par les éléments en traces. Mesures pour réduire l'exposition. *Courr. Environ. INRA* 31–56.
- Mitchell, R.G., Spliethoff, H.M., Ribaud, L.N., Lopp, D.M., Shayler, H.A., Marquez-Bravo, L.G., Lambert, V.T., Ferenz, G.S., Russell-Anelli, J.M., Stone, E.B., McBride, M.B., 2014. Lead (Pb) and other metals in New York City community garden soils: factors influencing contaminant distributions. *Environ. Pollut. Barking Essex* 187, 162–169. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.01.007>
- Mmereki, D., Li, B., Baldwin, A., Hong, L., 2016. The Generation, Composition, Collection, Treatment and Disposal System, and Impact of E-Waste, E-Waste in Transition - From Pollution to Resource. *IntechOpen*. <https://doi.org/10.5772/61332>
- Mocko, A., Waclawek, W., 2004. Three-step extraction procedure for determination of heavy metals availability to vegetables. *Three-Step Extr. Proced. Determin. Heavy Met. Availab. Veg.* 380, 813–817.
- Mohamed, A.E., Rashed, M.N., Mofty, A., 2003. Assessment of essential and toxic elements in some kinds of vegetables. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 55, 251–260. [https://doi.org/10.1016/S0147-6513\(03\)00026-5](https://doi.org/10.1016/S0147-6513(03)00026-5)
- Mombo, S., 2016. Transferts des métaux et métalloïdes dans le système sol-plante-atmosphère : mécanismes biogéochimiques et conséquences environnement-santé 261.

- Mombo, S., Schreck, E., Dumat, C., Laplanche, C., Pierart, A., Longchamp, M., Besson, P., Castrec-Rouelle, M., 2016. Bioaccessibility of selenium after human ingestion in relation to its chemical species and compartmentalization in maize. *Environ. Geochem. Health* 38, 869–883. <https://doi.org/10.1007/s10653-015-9767-z>
- Niu, L., Yang, F., Xu, C., Yang, H., Liu, W., 2013. Status of metal accumulation in farmland soils across China: From distribution to risk assessment. *Environ. Pollut.* 176, 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.01.019>
- Oguri, T., Suzuki, G., Matsukami, H., Uchida, N., Tue, N.M., Tuyen, L.H., Viet, P.H., Takahashi, S., Tanabe, S., Takigami, H., 2018. Exposure assessment of heavy metals in an e-waste processing area in northern Vietnam. *Sci. Total Environ.* 621, 1115–1123. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.115>
- Olafisoye, O., Adefioye, T., Osibote, O., 2013. Heavy Metals Contamination of Water, Soil, and Plants around an Electronic Waste Dumpsite. *Pol. J. Environ. Stud.* 22, 1431–1439.
- Olubanjo, K., Osibanjo, O., Chidi, N.I., 2015. Evaluation of Pb and Cu contents of selected component parts of waste personal computers. *J. Appl. Sci. Environ. Manag.* 19, 470–477. <https://doi.org/10.4314/jasem.v19i3.17>
- OMS, 2007. Risques sanitaires dus aux métaux lourds de la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance (2007) [WWW Document]. URL <https://www.euro.who.int/fr/publications/abstracts/health-risks-of-heavy-metals-from-long-range-transboundary-air-pollution-2007> (accessed 9.29.21).
- Onakpa, M.M., Njan, A.A., Kalu, O.C., 2018. A Review of Heavy Metal Contamination of Food Crops in Nigeria. *Ann. Glob. Health* 84, 488–494. <https://doi.org/10.29024/aogh.2314>
- Ongondo, F.O., Williams, I.D., Cherrett, T.J., 2011. How are WEEE doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes. *Waste Manag.* 31, 714–730. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.10.023>
- Patatut, L., 2015. Développement d'un dispositif de LIBS pour l'analyse quantitative en ligne des procédés de purification du silicium fondu.

- Pattle Delamore, 2015. Guidance for analysis of soil contamination using a portable x-ray fluorescence spectrometer. Waikato Regional Council, Hmilton.
- Peijnenburg, W.J.G.M., Jager, T., 2003. Monitoring approaches to assess bioaccessibility and bioavailability of metals: Matrix issues. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, Special Issue on Methodologies for Assessing Exposures to Metals: Speciation, Bioaccessibility and Bioavailability in the Environment, Food and Feed 56, 63–77. [https://doi.org/10.1016/S0147-6513\(03\)00051-4](https://doi.org/10.1016/S0147-6513(03)00051-4)
- Peijnenburg, W.J.G.M., Zablotzkaja, M., Vijver, M.G., 2007. Monitoring metals in terrestrial environments within a bioavailability framework and a focus on soil extraction. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 67, 163–179. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2007.02.008>
- Peralta, E., Pérez, G., Ojeda, G., Alcañiz, J.M., Valiente, M., López-Mesas, M., Sánchez-Martín, M.-J., 2020. Heavy metal availability assessment using portable X-ray fluorescence and single extraction procedures on former vineyard polluted soils. *Sci. Total Environ.* 726, 138670. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138670>
- Pereira, J.S.F., Knorr, C.L., Pereira, L.S.F., Moraes, D.P., Paniz, J.N.G., Flores, E.M.M., Knapp, G., 2011. Evaluation of sample preparation methods for polymer digestion and trace elements determination by ICPMS and ICPOES. *J. Anal. At. Spectrom.* 26, 1849. <https://doi.org/10.1039/c1ja10050e>
- Perkins, D.N., Drisse, M.-N.B., Nxele, T., Sly, P.D., 2014. E-Waste: A Global Hazard. *Ann. Glob. Health* 80, 286–295. <https://doi.org/10.1016/j.aogh.2014.10.001>
- Petit, J., Jobin, P., Fédération d’agriculture biologique du Québec, 2005. La fertilisation organique des cultures: les bases.
- Petruzzelli, G., 1989. Recycling wastes in agriculture: heavy metal bioavailability. *Agric. Ecosyst. Environ.*, International Symposium on Agricultural Ecology and Environment 27, 493–503. [https://doi.org/10.1016/0167-8809\(89\)90110-2](https://doi.org/10.1016/0167-8809(89)90110-2)
- Picard, J., 2015. Développement de la LIBS pour l’analyse en ligne de produits uranifères ou plutonifères solides (phdthesis). Université de Bourgogne.

- Pradhan, J.K., Kumar, S., 2014. Informal e-waste recycling: environmental risk assessment of heavy metal contamination in Mandoli industrial area, Delhi, India. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 7913–7928. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2713-2>
- Prakash, S., Manhart, A., Box, P.O., 2010. in cooperation with Yaw Amoyaw-Osei (Green Advocacy Ghana) Obed Opoku Agyekum (Green Advocacy Ghana) 118.
- Qasim, B.H., 2016. Détermination, spéciation et biodisponibilité des éléments traces métalliques dans les sols contaminés et technosols 279.
- Radwan, M.A., Salama, A.K., 2006a. Market basket survey for some heavy metals in Egyptian fruits and vegetables. *Food Chem. Toxicol.* 44, 1273–1278. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2006.02.004>
- Radwan, M.A., Salama, A.K., 2006b. Market basket survey for some heavy metals in Egyptian fruits and vegetables. *Food Chem. Toxicol.* 44, 1273–1278. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2006.02.004>
- Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., Quevauviller, P., 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J. Environ. Monit.* 1, 57–61. <https://doi.org/10.1039/A807854H>
- Rautela, R., Arya, S., Vishwakarma, S., Lee, J., Kim, K.-H., Kumar, S., 2021. E-waste management and its effects on the environment and human health. *Sci. Total Environ.* 773, 145623. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145623>
- Rehman, Z.U., Khan, S., Shah, M.T., Brusseau, M.L., Khan, S.A., Mainhagu, J., 2018. Transfer of Heavy Metals from Soils to Vegetables and Associated Human Health Risks at Selected Sites in Pakistan. *Pedosphere* 28, 666–679. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(17\)60440-5](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(17)60440-5)
- Remon, E., Bouchardon, J., Cornier, B., Guy, B., Leclerc, J.-C., Faure, O., 2005. Soil Characteristics, Heavy Metal Availability and Vegetation Recovery at a Former Metallurgical Landfill: Implications in Risk Assessment and Site Restoration. *Environ. Pollut. Barking Essex* 1987 137, 316–23. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.01.012>

- Richard, M., n.d. Analyse de la composition élémentaire de *Pecten maximus* par HR-ICP-MS
Element 2: développements méthodologiques et interprétations écologiques. 265.
- Ritter, A., Michel, E., Schmid, M., Affolter, S., 2004. Interlaboratory test on polymers: determination of heavy metals in polymer matrices. *Polym. Test.* 23, 467–474.
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2003.09.001>
- Sabine, H., Jean-Philippe, C., Antoine, F., Agnès, L., Isabelle, G., 2006. L'évaluation des risques sanitaires : principe et méthode [WWW Document]. *Méthode En Environ. Santé*. URL <https://www.ors-idf.org/nos-travaux/publications/evaluation-des-risques-sanitaires-principe-et-methode/> (accessed 9.30.21).
- Santos, M.C., Nóbrega, J.A., Cadore, S., 2011. Determination of Cd, Cr, Hg and Pb in plastics from waste electrical and electronic equipment by inductively coupled plasma mass spectrometry with collision–reaction interface technology. *J. Hazard. Mater.* 190, 833–839. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.004>
- Sastre, J., Sahuquillo, A., Vidal, M., Rauret, G., 2002. Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. *Anal. Chim. Acta* 462, 59–72. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)00307-0](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)00307-0)
- SCB, 2012. SCB (Secrétariat de la Convention de Bâle) DEEE en Afrique : Etat des lieux ; résultats du programme E-waste Africa de la convention de Bâle - Yahoo Search - Actualités [WWW Document]. URL <https://fr.search.yahoo.com/search?fr=mcafee&type=E211FR885G0&p=DEEE+en+Afrique+%3A+Etat+des+lieux+%3B+r%C3%A9sultats+du+programme+E-waste+Africa+de+la+convention+de+B%C3%A2le> (accessed 3.20.20).
- Scheifler, R., Schwartz, C., Echevarria, G., de Vaulleury, A., Badot, P.-M., Morel, J.-L., 2003. “Nonavailable” Soil Cadmium Is Bioavailable to Snails: Evidence from Isotopic Dilution Experiments. *Environ. Sci. Technol.* 37, 81–86.
<https://doi.org/10.1021/es025677w>
- Schwarzer, S., Kluser, S., Giuliani, G., De Bono, A., Peduzzi, P., 2005. Les Déchets Electroniques, la face cachée de l'ascension des technologies de l'information et des communications. *Bull. Alerte Environnementale* 5, 1–4.

- Semlali, R.M., van Oort, F., Loubet, M., Denaix, L., 2000. La composition isotopique du plomb : un outil privilégié pour l'estimation de la distribution du plomb anthropique et naturel dans les sols. *Comptes Rendus Académie Sci. - Ser. IIA - Earth Planet. Sci.* 331, 595–600. [https://doi.org/10.1016/S1251-8050\(00\)01460-9](https://doi.org/10.1016/S1251-8050(00)01460-9)
- Sepúlveda, A., Schluep, M., Renaud, F.G., Streicher, M., Kuehr, R., Hagelüken, C., Gerecke, A.C., 2010. A review of the environmental fate and effects of hazardous substances released from electrical and electronic equipments during recycling: Examples from China and India. *Environ. Impact Assess. Rev.* 30, 28–41. <https://doi.org/10.1016/j.eiar.2009.04.001>
- Shand, C.A., Wendler, R., 2014. Portable X-ray fluorescence analysis of mineral and organic soils and the influence of organic matter. *J. Geochem. Explor.* 143, 31–42. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.03.005>
- Singh, A., Sharma, R.K., Agrawal, M., Marshall, F.M., 2010. Health risk assessment of heavy metals via dietary intake of foodstuffs from the wastewater irrigated site of a dry tropical area of India. *Food Chem. Toxicol.* 48, 611–619. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2009.11.041>
- Singh, M., Thind, P.S., John, S., 2018. Health risk assessment of the workers exposed to the heavy metals in e-waste recycling sites of Chandigarh and Ludhiana, Punjab, India. *Chemosphere* 203, 426–433. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.138>
- Sirven, J.-B., 2006. Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS) (phdthesis). Université Sciences et Technologies - Bordeaux I.
- Soltner, D., 2003. Les Bases De La Production Végétale - Tome 1, Le Sol Et Son Amélioration Collection Sciences et Techniques Agricole, 23e Edition, Paris, 472 p [WWW Document]. URL (accessed 3.22.21).
- Sonney, R., Blum, A., Chery, L., 2005. Identification des zones à risque de fond géochimique élevé en éléments traces dans les cours d'eau et les eaux souterraines du bassin Rhône-Méditerranée et Corse. Rapport de phase . Recueil des données et informations. BRGM 135.

- Stalikas, C.D., Mantalovas, A.Ch., Pilidis, G.A., 1997. Multielement concentrations in vegetable species grown in two typical agricultural areas of Greece. *Sci. Total Environ.* 206, 17–24. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(97\)00213-1](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(97)00213-1)
- Stankova, A., Gilon, N., Dutruch, L., Kanicky, V., 2010. A simple LIBS method for fast quantitative analysis of fly ashes. *Fuel* 89, 3468–3474. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.06.018>
- Tan, D., Long, J., Li, B., Ding, D., Du, H., Lei, M., 2018. Fraction and mobility of antimony and arsenic in three polluted soils: A comparison of single extraction and sequential extraction. *Chemosphere* 213, 533–540. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.089>
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51, 844–851. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>
- Testiati, E., 2012. Contamination de sols par des éléments traces métalliques en zone méditerranéenne côtière : études de leur mobilité et du transfert à la phytocénose. (These de doctorat). Aix-Marseille.
- Thomas, C., 2016. Recyclage des cartes électroniques : un aperçu de l'état de l'art. *Ann. Mines - Responsab. Environ.* N° 82, 57. <https://doi.org/10.3917/re1.082.0057>
- Tokumaru, T., Ozaki, H., Onwona-Agyeman, S., Ofosu-Anim, J., Watanabe, I., 2017. Determination of the Extent of Trace Metals Pollution in Soils, Sediments and Human Hair at e-Waste Recycling Site in Ghana. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 73, 377–390. <https://doi.org/10.1007/s00244-017-0434-5>
- Toure, A., Diop, C., Cabral, M., Mamadou, D., Ahmed, E., Sagna, F., Mahmoud, M., Kane, A., Fall, M., Diouf, A., 2016. Détermination de la teneur en métaux lourds de différents produits halieutiques du littoral sénégal-mauritanien. *Toxicol. Anal. Clin.* 28, S46. <https://doi.org/10.1016/j.toxac.2016.03.079>
- Tzoraki, O., Lasithiotakis, M., 2018. Environmental Risks Associated with Waste Electrical and Electronic Equipment Recycling Plants. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.10980-7>

- Vaccari, M., Vinti, G., Cesaro, A., Belgiorno, V., Salhofer, S., Dias, M., Jandric, A., 2019. WEEE Treatment in Developing Countries: Environmental Pollution and Health Consequences—An Overview. *Int. J. Environ. Res. Public. Health* 16. <https://doi.org/10.3390/ijerph16091595>
- van Straalen, N.M., 2002. Assessment of soil contamination – a functional perspective. *Biodegradation* 13, 41–52. <https://doi.org/10.1023/A:1016398018140>
- Villas-Boas, P.R., Romano, R.A., de Menezes Franco, M.A., Ferreira, E.C., Ferreira, E.J., Crestana, S., Milori, D.M.B.P., 2016. Laser-induced breakdown spectroscopy to determine soil texture: A fast analytical technique. *Geoderma* 263, 195–202. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.09.018>
- Wan, M., Hu, W., Qu, M., Tian, K., Zhang, H., Wang, Y., Huang, B., 2019a. Application of arc emission spectrometry and portable X-ray fluorescence spectrometry to rapid risk assessment of heavy metals in agricultural soils. *Ecol. Indic.* 101, 583–594. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2019.01.069>
- Wan, M., Qu, M., Hu, W., Li, W., Zhang, C., Cheng, H., Huang, B., 2019b. Estimation of soil pH using PXRF spectrometry and Vis-NIR spectroscopy for rapid environmental risk assessment of soil heavy metals. *Process Saf. Environ. Prot.* 132, 73–81. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.09.025>
- Weber, A.M., Mawodza, T., Sarkar, B., Menon, M., 2019. Assessment of potentially toxic trace element contamination in urban allotment soils and their uptake by onions: A preliminary case study from Sheffield, England. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 170, 156–165. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.11.090>
- Wone, S.S., Rochat, D., 2009. Rapport technique de l'état des lieux de la gestion des e-déchets au Sénégal. Sénégal.
- Yao, S., Zhang, L., Zhu, Y., Wu, J., Lu, Z., Lu, J., 2020. Evaluation of heavy metal element detection in municipal solid waste incineration fly ash based on LIBS sensor. *Waste Manag.* 102, 492–498. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.11.010>

- Yuan, C., Shi, J., He, B., Liu, J., Liang, L., Jiang, G., 2004. Speciation of heavy metals in marine sediments from the East China Sea by ICP-MS with sequential extraction. *Environ. Int.* 30, 769–783. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.01.001>
- Zhang, Q., Ye, J., Chen, J., Xu, H., Wang, C., Zhao, M., 2014. Risk assessment of polychlorinated biphenyls and heavy metals in soils of an abandoned e-waste site in China. *Environ. Pollut.* 185, 258–265. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.11.003>
- Zheng, H., Hu, G., Xu, Z., Li, H., Zhang, L., Zheng, J., Chen, L., He, D., 2015. Characterization and distribution of heavy metals, polybrominated diphenyl ethers and perfluoroalkyl substances in surface sediment from the Dayan River, South China. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 94, 503–510. <https://doi.org/10.1007/s00128-015-1479-7>
- Zhou, H., Yang, W.-T., Zhou, X., Liu, L., Gu, J.-F., Wang, W.-L., Zou, J.-L., Tian, T., Peng, P.-Q., Liao, B.-H., 2016. Accumulation of Heavy Metals in Vegetable Species Planted in Contaminated Soils and the Health Risk Assessment. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 13. <https://doi.org/10.3390/ijerph13030289>

ANNEXES

Tableau 31: Concentrations totales des éléments métalliques (en mg/kg) dans les sols des sites maraichers au voisinage direct de la décharge de Mbeubeuss.

Annexe 1

Site 1	Métaux (mg/kg)						
	Cr	Mn	Cu	Zn	Sr	Sb	Pb
S1-1	3,64	7,79	1,63	33,33	27,40		2,84
S1-2	3,69	10,75	1,12	45,41	30,31		1,77
S1-3	10,28	42,18	5,63	82,95	93,25		5,25
S1-4	8,43	66,51	9,09	32,06	50,71	0,54	8,48
Minimum	3,639	7,789	1,124	32,063	27,402		1,773
Maximum	10,281	66,507	9,088	82,947	93,251		8,483
1 ^{er} Quartile	3,674	10,008	1,507	33,015	29,583		2,574
Médiane	6,060	26,465	3,631	39,371	40,512		4,043
3 ^{ème} Quartile	8,895	48,264	6,493	54,795	61,347		6,055
Moyenne	6,510	31,807	4,369	48,438	50,419		4,586

Annexe 2

Site 2	Métaux (mg/kg)						
	Cr	Mn	Cu	Zn	Sr	Sb	Pb
S2-1	5,22	29,45	3,60	38,65	17,04		5,09
S2-2	8,58	55,26	5,07	44,82	52,66		3,96
S2-3	9,90	95,41	8,41	47,60	33,13		5,49
S2-4	3,35	15,76	2,41	59,94	9,69	0,51	3,47
Minimum	3,350	15,762	2,412	38,653	9,688		3,471
Maximum	9,897	95,414	8,413	59,938	52,664		5,485
1 ^{er} Quartile	4,750	26,030	3,306	43,280	15,205		3,841
Médiane	6,899	42,355	4,337	46,213	25,087		4,529
3 ^{ème} Quartile	8,910	65,297	5,906	50,687	38,013		5,191
Moyenne	6,761	48,971	4,875	47,754	28,131		4,503

Annexe 3

Site 3	Métaux (mg/kg)						
	Cr	Mn	Cu	Zn	Sr	Sb	Pb
S3-1	15,72	335,35	16,37	130,42	48,89		21,10
S3-2	7,31	101,75	5,96	42,13	26,09		7,05
S3-3	3,04	106,90	2,54	26,82	10,78		4,61
S3-4	11,50	204,26	10,57	77,63	40,63	0,16	14,11
S3-5	10,30	129,00	10,03	88,39	29,90	0,35	12,54
Minimum	3,04	101,75	2,54	26,82	10,78	0,16	4,61
Maximum	15,72	335,35	16,37	130,42	48,89	0,35	21,10
1 ^{er} Quartile	7,31	106,90	5,96	42,13	26,09	0,21	7,05
Médiane	10,30	129,00	10,03	77,63	29,90	0,26	12,54
3 ^{ème} Quartile	11,50	204,26	10,57	88,39	40,63	0,30	14,11
Moyenne	9,57	175,45	9,09	73,08	31,26	0,26	11,88

Annexe 4

Site 4	Métaux (mg/kg)						
	Cr	Mn	Cu	Zn	Sr	Sb	Pb
S4-1	7,22	52,46	5,84	51,15	25,37	0,10	13,48
S4-2	7,15	118,95	3,70	41,67	26,76		5,13
S4-3	10,93	146,55	10,59	179,65	27,38	0,21	17,25
S4-4	5,32	147,79	5,22	51,71	25,65		4,53
S4-5	10,82	129,19	15,49	149,27	21,82	0,26	52,58
Minimum	5,32	52,46	3,70	41,67	21,82	0,10	4,53
Maximum	10,93	147,79	15,49	179,65	27,38	0,26	52,58
1 ^{er} Quartile	7,15	118,95	5,22	51,15	25,37	0,15	5,13
Médiane	7,22	129,19	5,84	51,71	25,65	0,21	13,48
3 ^{ème} Quartile	10,82	146,55	10,59	149,27	26,76	0,23	17,25
Moyenne	8,29	118,99	8,17	94,69	25,40	0,19	18,60