



**HAL**  
open science

# Détermination de la teneur des polluants organiques et des métaux lourds dans les poissons provenant des baies de la côte de Dakar (Soumbédioune et Hann)

Cheikh Tidiane Dione

► **To cite this version:**

Cheikh Tidiane Dione. Détermination de la teneur des polluants organiques et des métaux lourds dans les poissons provenant des baies de la côte de Dakar (Soumbédioune et Hann). Chimie analytique. Université de Strasbourg; Université Cheikh Anta Diop (Dakar, Sénégal; 1957-..), 2022. Français. NNT : 2022STRAF042 . tel-04121735

**HAL Id: tel-04121735**

**<https://theses.hal.science/tel-04121735v1>**

Submitted on 8 Jun 2023

**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.



**UNIVERSITÉ CHEIKH ANTA DIOP  
DE DAKAR**  
**En cotutelle avec**  
**L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG**



**ÉCOLE DOCTORALE ED-PCSTUI / ÉCOLE DOCTORALE ED222**  
**THÈSE DE DOCTORAT UNIQUE**

**Année : 2022 – N° : 6064**

**Pour obtenir le titre de**

**Docteur de l'université Cheikh Anta DIOP de Dakar et de l'université de Strasbourg**  
**Option : Chimie analytique**

Présentée par :

**Cheikh Tidiane DIONE**

**TITRE :**

**Détermination de la teneur des polluants organiques et des métaux lourds dans les poissons provenant des baies de la côte de Dakar (Soubédioune et Hann).**

Soutenue le : 23 Juillet 2022 à l'UCAD devant le jury composé de :

Président	<b>M. DIOP Abdoulaye</b>	Professeur Titulaire	Université Cheikh Anta DIOP de Dakar
Rapporteurs	<b>M. MOREAU Jérôme</b>	MCF-HDR	Université de Bourgogne
	<b>M. GASSAMA Diadioly</b>	MCF-HDR	Université Iba Der THIAM de THIES
Examineurs	<b>Mme MASSEMIN Sylvie</b>	MCF-HDR	Université de Strasbourg
	<b>M. DIEBAKATE Cheikhna</b>	MCF	Université Cheikh Anta DIOP de Dakar
	<b>M. DELHOMME Olivier</b>	MCF	Université de Lorraine
Directeurs	<b>M. NDIAYE Momar</b>	Professeur Titulaire	Université Cheikh Anta DIOP de Dakar
	<b>M. MILLET Maurice</b>	Professeur	Université de Strasbourg

## DEDICACES

*Bismilâhi Rahmâni Rahîm*

*Louange à **ALLAH** et prières sur son prophète **Mohamed (PSL)***

*Je dédie ce travail à:*

➤ **Mes parents,**

*Malgré vos modestes moyens, vous n'avez cessé de me soutenir dans mes études depuis mon jeune âge jusqu'à ce jour. Ce travail ne pouvait se réaliser sans votre contribution. Vous avez été de bons parents pour moi. Cette œuvre est à vous.*

✓ **Particulièrement à Ma mère,**

*Pour tous les sacrifices consentis. Puisse DIEU, le Tout Puissant, t'accorder une très longue vie, tes prières seront toujours les bienvenues.*

➤ **Mes frères et sœurs : Rokhaya, Alioune, Abdoul Aziz, Aida et Seynabou**

*Pour leur soutien moral et financier.*

➤ **Ma femme,**

*Je fais mention spéciale à ma douce moitié, ma femme **Fatou SECK** pour sa patience et son soutien affectueux et indéfectible. Elle a su m'encourager et me soutenir moralement et financièrement durant la réalisation de ce travail.*

*Une attention particulière à ma **filles bébé Khady**, forte et en pleine santé, durant cette fin de thèse, ce qui m'a permis de finir ce parcours en toute tranquillité.*

➤ **Tous mes oncles et tantes,**

➤ **Ma belle-famille,**

➤ **Tous mes amis.**

## REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un programme commun de recherche entre le Laboratoire de Chimie Physique Organique et d'Analyse Environnementale de la Faculté des Sciences et Techniques de l'UCAD (LCPOAE/FST/UCAD/Dakar) et le Laboratoire de l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES-UMR 7515) de l'Université de Strasbourg (France).*

### **Je remercie :**

*Monsieur Abdoulaye DIOP, Professeur Titulaire et Directeur du laboratoire, de m'avoir permis d'intégrer le Laboratoire de Chimie Physique Organique et d'Analyse Environnementale (LCPOAE). Sa simplicité et sa courtoisie nous ont profondément touchées. Ce fut pour moi un honneur de vous avoir comme Président du jury. Je lui exprime ma profonde gratitude.*

*Monsieur Momar NDIAYE, Professeur, mon Directeur de thèse. Il a su me conseiller et m'encourager pour la bonne marche de mes travaux. Sa tolérance et sa capacité à pouvoir m'aider dans ce travail m'ont énormément marqué. Il s'est toujours montré disponible quand j'ai eu besoin de lui. Son approche facile et la spontanéité à nous aider dans le travail, de même que sa rigueur nous sert de référence. Ses conseils et sa diligence m'ont permis de réaliser ce travail. Je ne saurais trouver les mots adéquats pour vous remercier. Je lui exprime ma profonde gratitude et le remercie pour son énorme participation à la réalisation de ce travail.*

*Monsieur Maurice MILLET, Professeur, mon Directeur de thèse à Strasbourg, pour la bienveillance avec laquelle il m'a accueilli dans son laboratoire et les encouragements qu'il n'a cessé de m'apporter. Il m'a accueilli et m'a permis d'effectuer les analyses chromatographiques au laboratoire. Son encadrement m'a apporté de nombreux et riches*

*enseignements aussi bien sur le plan scientifique que sur le plan humain. Sa disponibilité et son humilité m'ont profondément marqué. Qu'il trouve ici toute ma reconnaissance.*

*Monsieur **Jérôme MOREAU**, Maître de Conférence, pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail et de siéger à ce jury malgré ses nombreuses charges. Sa simplicité et sa courtoisie nous ont touchées.*

*Monsieur **Diadioly GASSAMA**, Professeur, pour l'intérêt qu'il a porté à mes travaux en tant que rapporteur. Ce fut pour moi un honneur de vous avoir comme membre du jury.*

*Madame **Sylvie MASSEMIN**, Maître de Conférences, pour l'intérêt qu'elle a porté à mes travaux. Ce fut pour moi un honneur de vous avoir comme membre du jury.*

*Monsieur **Cheikhna DIEBAKATE**, Maître de Conférences, pour son aide précieuse dans les travaux et surtout pour ses conseils dans la bonne marche de ce travail. Je lui exprime ma profonde gratitude et le remercie pour m'avoir initié à la biologie des poissons. Tous les échantillonnages ont été effectués sous son contrôle. Sa participation, dans la réalisation de ce travail, a été énorme.*

*Monsieur **Olivier DELHOMME**, Maître de Conférence, pour nous avoir fait l'honneur de participer ce jury. Aussi, il n'a cessé de nous encourager et de nous aider dans nos travaux, pendant la durée de notre séjour à Strasbourg.*

*Mes remerciements vont également à l'endroit de :*

*Monsieur **Paul NKENG** de Strasbourg, pour ses conseils, sa disponibilité et sa sympathie. C'est lui qui m'a ouvert le chemin de Strasbourg.*

*Monsieur **Ibrahima DIAGNE**, Assistant au département de chimie, notre tuteur, ami et grand frère pour la bienveillance avec laquelle il m'a accueilli, les encouragements qu'il n'a cessé de m'apporter et surtout pour son aide précieuse. Sa disponibilité et son humilité m'ont profondément touché. Je lui exprime ma profonde gratitude et le remercie pour son énorme participation à la réalisation de ce travail.*

Monsieur **Birame NDIAYE**, Maître Assistant au département de chimie. Je n'ai pas assez de mots pour le remercier. Il m'a aidé du début de mon séjour jusqu'à maintenant. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Madame **Anaïs RODRIGUES**, Doctorante à l'ICPEES, pour la bienveillance avec laquelle elle m'a accueilli, a facilité mon intégration dans le laboratoire et surtout pour son aide précieuse. Sa disponibilité et son humilité m'ont profondément touché. Je lui exprime ma profonde gratitude et la remercie pour son énorme participation à la réalisation de ce travail.

Je remercie aussi tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail, notamment mes camarades du laboratoire de Chimie Physique Organique et d'Analyses Environnementales (**LCPOAE**) du département de Chimie de la Faculté des Sciences et Techniques de l'UCAD en particulier : **Dame CISSE, Maoudo HANE, Mame Mor DIONE, Sitor DIOUF, Seydou BA, Balla FALL, El hadji DIEYE, Cheikh GAYE...**

Mes remerciements vont à tous les Enseignants et personnels administratifs et techniques du Département de Chimie de la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université Cheikh Anta DIOP de Dakar.

Mes remerciements vont aussi à l'ensemble des membres du laboratoire de l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES) de l'Université de Strasbourg pour les échanges chaleureux et les connaissances partagés. Je remercie particulièrement **Supansa CHIMJARN, Mathieu GALMICHE, Dany KHOURY, Anaïs BECKER, Stéphane Le CALVE, Claire CLISSON et Alexandre SONNETTE** qui ont su établir des relations de fraternité avec moi. Je n'oublierai jamais tous les moments que nous avons passés ensemble au laboratoire durant lesquels vous avez su vous comporter en bons amis. Vous m'avez appris beaucoup de choses. Je vous en suis très reconnaissant.

*Je remercie Monsieur **Baye Ely DIALLO** et sa femme Madame **Zeynabou DIALLO**, pour leur aide et surtout de m'avoir accueilli dans leur maison à Strasbourg. J'ai trouvé en eux une seconde famille. Je remercie aussi **Mor DIAKHATE**, **Mor Talla TOURE**, **Amadou SALL**, tous mes amis et la communauté Sénégalaise à Strasbourg.*

*J'adresse ma gratitude **au Gouvernement du Sénégal, au Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche du Sénégal à travers le Service de Gestion des Etudiants Sénégalais à l'Etranger (SGEE)**, dont la bourse de Cotutelle octroyée pendant quatre années m'a permis de réaliser une grande partie de mes travaux.*

**MERCI À TOUS POUR M'AVOIR CONDUIT EN CE JOUR MÉMORABLE**

## GLOSSAIRE

**ACN:** Acétonitrile (ACN)

**AFD:** Agence Française de Développement

**APCI:** Ionisation Chimique à Pression Atmosphérique

**APPI :** Photoionisation à Pression Atmosphérique

**ASE:** Accelerated Solvent Extraction

**ATD:** Automated Thermo-Desorber

**BEI:** Banque Européenne d'Investissement

**CEE:** Communauté économique européenne

**CILSS:** Comité Inter-état de Lutte contre la Sécheresse au Sahel

**CIRC:** Centre International de Recherche sur le Cancer

**CNGPC:** Commission Nationale de Gestion des Produits Chimiques

**C.t.:** *Cephalopholus taeniops*

**DDD:** Dichlorodiphényldichloroéthane

**DDT:** Dichlorodiphényltrichloroéthane

**DDE:** Dichlorodiphényldichloroéthylène

**DJA:** Dose Journalière Admissible

**dSPE:** Dispersive Solide Phase Extraction

**DSR:** Déviation Standard Relative

**E.a.:** *Epinephelus aeneus*

**EI:** Electron Impact

**ENH:** Électrode Normale à Hydrogène

**EPA:** Agence Américaine pour la Protection de l'Environnement

**ESI:** Electrospray Ionisation

**ETM:** Eléments Traces Métalliques

**FAO:** Organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture

**Fc:** Facteur de Concentration

**GC:** Chromatographie en Phase Gazeuse

**GC/MSMS:** Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse

**HAPs:** Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

**HRMS:** Spectrométrie de Masse Haute Résolution

**HSS:** Procédé Söderberg à Goujons Horizontaux

**ICP/AES:** Spectrométrie D'émission Atomique par Plasma Induit

**ICP-MS:** Spectrométrie de Masse par Plasma Induit

**IRD:** Institut de recherche pour le Développement

**ITMS:** Ion Trap en mode Spectromètre de Masse

**K<sub>OC</sub>:** Fraction Organic Carbon

**K<sub>ow</sub> :** Coefficients de Partage octanol/eau

**K<sub>p</sub>:** Coefficient de partage

**LC:** Chromatographie en Phase Liquide

**L.l.:** *Lagocephalus laevigatus*

**LMR:** Limites Maximales de Résidus

**LOD:** Limite de détection

**LOQ:** Limite de quantification

**MAE:** Microwave Assisted Extraction

**M.c.:** *Mugil curema*

**MSMS:** Spectromètre de Masse en Tandem

**m/z:** masse sur nombre de charges

**NCI-MS:** Ionisation Chimique en mode négatif

**OCPs:** pesticides organochlorés

**OMS:** Organisation mondiale de la santé

**PA :** PolyAcrylate

**PAN :** Pesticide Action Network

**P.b.:** *Pagellus bellottii*

**PBDEs:** PolyBromoDiphenylEthers

**P.c.:** *Pagrus caeruleostictus*

**PCBs:** Polychlorobiphényles

**PDMS:** PolyDiMéthyle Siloxane

**PLE:** Pressurized Liquid Extraction

**PNUE:** Programme des Nations Unies pour l'Environnement

**POPs:** Polluants Organiques Persistants

**ppm:** Partie par million

**R<sup>2</sup>:** Coefficient de corrélation

**RFBs:** Retardateurs de Flamme Polybromés

**RSD:** Ecart type relatif

**S.a.:** *Spicara alta*

**SAA:** Spectrométrie Atomique d'Absorption

**SIM:** Selected Ion Monitoring

**S.j.:** *Scomber japonicus*

**SN:** Signal sur bruit de fond

**SPE:** Solide Phase Extraction

**SPME:** Solid Phase Micro-Extraction

**σ:** Ecart type

**T.c.:** *Tylosorus crocodilus*

**TEL:** Threshold Effects Level

**T.o.:** *Trachinotus ovatus*

**USEPA:** United States Environmental Protection Agency

**UV:** Ultra-violet

**µg/g:** Microgramme par gramme

**µg/Kg:** Microgramme par Kilogramme

**VSS:** Procédé Söderberg à Goujons Verticaux

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau I: Niveau d'effet seuil des HAPs en milieu marin.....	62
Tableau II: Les espèces de poissons étudiées à Soumbédioune .....	115
Tableau III: Caractéristiques biométriques des espèces de poissons étudiées pour la première campagne à Soumbédioune.....	116
Tableau IV: Caractéristiques biométriques des espèces de poissons étudiées pour la deuxième campagne à Soumbédioune.....	117
Tableau V: Les espèces de poissons étudiées pour le site de Hann.....	119
Tableau VI: Caractéristiques biométriques des espèces de poissons étudiées du site de Hann .....	119
Tableau VII: Limites de détection des métaux étudiés .....	123
Tableau VIII: Teneurs moyennes des métaux dans les poissons collectés pour la première campagne à Soumbédioune.....	152
Tableau IX: Teneurs moyennes des métaux dans les poissons collectés pour la deuxième campagne à Soumbédioune.....	152
Tableau X: Teneurs moyennes des métaux dans les poissons collectés à Hann .....	153
Tableau XI: Temps de rétention et ions de quantification pour les pesticides étudiés .....	171
Tableau XII: Temps de rétention et ions de quantification pour les HAPs étudiés .....	172
Tableau XIII: Temps de rétention et ions de quantification pour les PCBs étudiés .....	173
Tableau XIV: Résultats statistiques des rendements d'extraction et écart types relatifs pour les pesticides .....	175
Tableau XV: Résultats statistiques des rendements d'extraction et écart types relatifs pour les HAPs .....	175
Tableau XVI: Résultats statistiques des rendements d'extraction et écart types relatifs pour les PCBs .....	177

Tableau XVII: Equations de droite des pesticides .....	179
Tableau XVIII: Equations de droite des HAPs.....	180
Tableau XIX: Equations de droite des PCBs.....	181
Tableau XX: Résultats statistiques de la répétabilité, de la reproductibilité, LOQ ET LOD des pesticides.....	186
Tableau XXI: Résultats statistiques de la répétabilité, de la reproductibilité, LOQ ET LOD des HAPs.....	186
Tableau XXII: Résultats statistiques de la répétabilité, de la reproductibilité, LOQ ET LOD des PCBs.....	188
Tableau XXIII: Teneurs moyennes des HAPs dans les poissons collectés pour la première campagne à Soubédioune.....	191
Tableau XXIV: Teneurs moyennes des PCBs dans les poissons collectés pour la première campagne à Soubédioune.....	192
Tableau XXV: Teneurs moyennes des pesticides dans les poissons collectés pour la première campagne à Soubédioune.....	193
Tableau XXVI: Teneurs moyennes des HAPs dans les poissons collectés pour la deuxième campagne à Soubédioune.....	195
Tableau XXVII: Teneurs moyennes des PCBs dans les poissons collectés pour la deuxième campagne à Soubédioune.....	196
Tableau XXVIII: Teneurs moyennes des pesticides dans les poissons collectés pour la deuxième campagne à Soubédioune .....	197
Tableau XXIX: Teneurs moyennes des HAPs dans les poissons collectés à Hann.....	198
Tableau XXX: Teneurs moyennes des PCBs dans les poissons collectés à Hann .....	199
Tableau XXXI: Teneurs moyennes des pesticides dans les poissons collectés à Hann .....	200

## LISTE DES FIGURES

Figure 1: Contamination de l'homme par le biais de la chaîne alimentaire (Ifremer, 2001)...	28
Figure 2: Liste des 16 HAPs prioritaires selon l'USEPA.....	47
Figure 3: Structure chimique des PCBs (INRS, 2007) .....	71
Figure 4: Le pagre à points bleus .....	81
Figure 5: Sites de prélèvements .....	110
Figure 6: La zone d'échantillonnage de Soumbédioune.....	111
Figure 7: La zone d'échantillonnage de Hann .....	112
Figure 8: a) <i>Cephalopholus taeniops</i> , b) <i>Pagellus bellottii</i> , c) <i>Lagocephalus laevigatus</i> , d) <i>Scomber japonicus</i> et e) <i>Pagrus caeruleostictus</i> . .....	115
Figure 9: f) <i>Epinephelus aeneus</i> , g) <i>Tylosorus crocodilus</i> , h) <i>Spicara alta</i> , i) <i>Trachinotus ovatus</i> , j) <i>Mugil curema</i> .....	118
Figure 10: k) prélèvement muscle, l) pesée poids sec après broyage .....	121
Figure 11: Photomètre PF-11.....	124
Figure 12: m) kits d'extraction QuEACHERS ; n) Tubes centrifuges ; o) Les kits de purification QuEACHERS ; p) Tubes centrifuges contenant les sels de purification .....	140
Figure 13: Fibre SPME de type PDMS.....	140
Figure 14: Appareillage analytique GC/MSMS .....	142
Figure 15: Distribution de la teneur des métaux dans les échantillons de poissons de la première campagne à Soumbédioune .....	155
Figure 16: Distribution de la teneur des métaux dans les échantillons de poissons de la deuxième campagne à Soumbédioune .....	156
Figure 17: Etude comparative de la teneur des métaux dans les échantillons de poissons entre les deux campagnes de Soumbédioune.....	156

Figure 18: Evolution temporelle de la teneur des métaux dans les échantillons de poissons de la première campagne .....	157
Figure 19: Evolution temporelle de la teneur des métaux dans les échantillons de poissons de la deuxième campagne .....	158
Figure 20: Evolution de la teneur des métaux dans les organes de poissons de Soumbédioune .....	159
Figure 21: Evolution de la teneur des métaux dans les échantillons de poissons de Hann ...	160
Figure 22: Evolution temporelle de la teneur des métaux dans les échantillons de poissons de Hann .....	161
Figure 23: Gradient de température .....	167
Figure 24: Chromatogramme en mode scan des composés d'une solution standard à 10 mg/L .....	169
Figure 25: Le spectre MRM de l'atrazine .....	170
Figure 26: Courbe d'étalonnage de l'atrazine .....	182
Figure 27: Courbe d'étalonnage du PCB 126 .....	183
Figure 28: Courbe d'étalonnage du phénanthrène .....	183
Figure 29: Distribution de la teneur en pesticides dans les poissons collectés à Soumbédioune pour la première campagne .....	202
Figure 30: Distribution de la teneur en pesticides dans les poissons collectés à Soumbédioune pour la deuxième campagne .....	203
Figure 31: Etude comparative de la distribution de la teneur en pesticides dans les poissons collectés à Soumbédioune pour la première campagne .....	204
Figure 32: Distribution temporelle de la teneur des pesticides dans les poissons pour la première campagne .....	205

Figure 33: Distribution temporelle de la teneur des pesticides dans les poissons pour la deuxième campagne.....	206
Figure 34: Distribution de la teneur des pesticides dans les organes des poissons.....	207
Figure 35: Distribution de la teneur des pesticides dans les poissons de Hann.....	208
Figure 36: Distribution temporelle de la teneur des pesticides dans les poissons de Hann...	209
Figure 37: Distribution de la teneur des HAPs dans les poissons de la première campagne à Soubédioune.....	212
Figure 38: Distribution de la teneur des HAPs dans les poissons de la deuxième campagne à Soubédioune.....	213
Figure 39: Etude comparative ente les deux campagnes de la distribution de la teneur des HAPs dans les poissons de Soubédioune.....	214
Figure 40: Distribution temporelle de la teneur des HAPs dans les poissons de la première campagne à Soubédioune.....	215
Figure 41: Distribution temporelle de la teneur des HAPs dans les poissons de la deuxième campagne à Soubédioune.....	216
Figure 42: Distribution de la teneur des HAPs dans les organes des poissons.....	217
Figure 43: Distribution de la teneur des HAPs dans les poissons de Hann.....	218
Figure 44: Distribution temporelle de la teneur des HAPs dans les poissons à Hann.....	219
Figure 45: Distribution de la teneur des PCBs dans les poissons de la première campagne à Soubédioune.....	223
Figure 46: Distribution de la teneur des PCBs dans les poissons de la deuxième campagne à Soubédioune.....	224
Figure 47: Distribution de la teneur des PCBs dans les poissons de la deuxième campagne à Soubédioune.....	225

Figure 48: Distribution temporelle de la teneur des PCBs dans les poissons de la première campagne à Soubédioune.....	226
Figure 49: Distribution temporelle de la teneur des PCBs dans les poissons de la deuxième campagne à Soubédioune.....	227
Figure 50: Distribution de la teneur des PCBs dans les organes des poissons .....	228
Figure 51: Distribution de la teneur des PCBs dans les poissons de Hann.....	229
Figure 52: Distribution temporelle de la teneur des PCBs dans les poissons de Hann .....	230

## SOMMAIRE

Introduction générale .....	1
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	13
CHAPITRE I: REVUE BIBLIOGRAPHIQUE .....	20
Introduction.....	21
I. Généralités sur les polluants .....	21
I.1. Généralités sur les sources de pollution et les agents polluants.....	21
I.2. Bioaccumulation .....	25
I.2.1. La bioaccumulation par l'individu : la bioconcentration .....	25
I.2.2. La bioaccumulation entre individus : la bioamplification.....	26
I.2.3. Mécanismes de bioaccumulation des métaux-traces chez les organismes aquatiques .....	26
I.2.4. Pénétration et devenir des métaux chez le poisson .....	27
I.3. Devenir des métaux dans l'environnement aquatique .....	28
I.4. Impacts des métaux lourds sur la santé.....	29
I.5. Effets des métaux sur la vie aquatique.....	30
I.6. Le caractère essentiel de certains métaux .....	30
I.7. Spéciation et biodisponibilité des éléments traces métalliques en milieu marin .....	31
I.8. Généralités sur les métaux étudiés .....	32
I.8.1. Les éléments métalliques .....	32
I.8.1.1. Le Zinc.....	32
I.8.1.1.1. Propriétés physiques .....	33
I.8.1.1.2. Propriétés chimiques.....	33
I.8.1.1.3. Propriétés biologiques.....	34
I.8.1.1.4. Sources naturelles et anthropiques.....	35
I.8.1.1.5. Devenir dans l'organisme .....	36
I.8.1.1.6. Comportements géochimiques.....	36

I.8.1.1.7. Utilisations industrielles.....	37
I.8.1.1.8. Toxicité .....	37
I.8.1.2. Le Fer.....	38
I.8.1.2.1. Propriétés physico-chimiques .....	38
I.8.1.2.2. Sources de production.....	38
I.8.1.2.3. Utilisations industrielles.....	38
I.8.1.2.4. Toxicité .....	39
I.8.1.3. Le Chrome IV .....	39
I.8.1.3.1. Propriétés physico-chimiques .....	39
I.8.1.3.2. Sources de production.....	40
I.8.1.3.3. Utilisations industrielles.....	41
I.8.1.3.4. Sources de rejets dans l'environnement.....	41
I.8.1.3.5. Propagation et devenir dans l'organisme.....	41
I.8.1.3.6. Toxicité .....	42
I.8.1.4. Le Cuivre .....	42
I.8.1.4.1. Propriétés physiques .....	43
I.8.1.4.2. Propriétés chimiques.....	43
I.8.1.4.3. Propriétés biologiques.....	44
I.8.1.4.4. Toxicité .....	45
I.8.1.4.5. Comportement géochimique.....	45
I.8.1.4.6. Utilisation industrielle.....	46
I.9. Généralités sur les polluants organiques.....	46
I.9.1. Généralités sur les HAPs.....	46
I.9.1.1. Définition.....	46
I.9.1.2. Propriétés des HAPs .....	47
I.9.1.3. Sources de la pollution par les HAPs .....	48
I.9.1.3.1. Les hydrocarbures d'origine biogénique .....	49

I.9.1.3.2. Les hydrocarbures d'origine anthropogénique .....	49
I.9.1.4. Pollution par les marées noires .....	49
I.9.1.5. Pénétration des HAPs dans l'environnement .....	51
I.9.1.6. Impact des HAPs dans l'environnement .....	53
I.9.1.7. Impact des HAPs dans l'eau .....	54
I.9.1.8. Impact des HAPs dans les sédiments .....	55
I.9.1.9. Impact dans les invertébrés.....	56
I.9.1.10. Impact des HAPs dans les poissons, les oiseaux et les mammifères marins..	57
I.9.1.11. Devenir des HAPs dans l'environnement.....	59
I.9.1.12. Toxicité des HAPs .....	60
I.9.1.13. Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques étudiés .....	61
I.9.2. Généralités sur les pesticides.....	63
I.9.2.1. Nature et propriétés physico-chimiques générales des pesticides .....	63
I.9.2.2. Nature chimique des pesticides organiques.....	63
I.9.2.3. Introduction des pesticides dans l'environnement aquatique .....	64
I.9.2.4. Devenir des pesticides dans l'environnement .....	64
I.9.2.5. Transfert des pesticides vers les eaux souterraines .....	65
I.9.2.6. Risques environnementaux liés à l'utilisation des pesticides.....	65
I.9.2.7. Risques de pollution des sols.....	65
I.9.2.8. Risques de pollution des eaux .....	67
I.9.2.9. Règlementation des résidus de pesticide dans l'eau et les aliments .....	69
I.9.2.9.1. Définition d'un résidu de pesticide .....	69
I.9.2.9.2. Etablissement de normes pour l'eau potable .....	69
I.9.3. Généralités sur les PCBs .....	71
I.9.3.1. Description et historique de production.....	71
I.9.3.2. Secteurs d'utilisation .....	72
I.9.3.3. Rejets dans l'environnement .....	74

I.9.3.4. Généralités sur la biodisponibilité, la bioaccumulation et la bioamplification	75
I.9.3.5. Devenir et présence dans l'environnement.....	76
I.9.3.5.1. Comportement dans l'environnement.....	76
I.9.3.5.2. Dans le milieu aquatique.....	76
I.9.3.5.3. Présence dans l'environnement.....	77
I.9.3.6. Le suivi des PCBs dans l'environnement .....	78
II. Généralités sur les poissons.....	78
II.1. Le bio indicateur de pollution.....	78
II.2. Les poissons.....	79
II.2.1. Choix des poissons.....	79
II.2.2. Anatomie.....	80
II.2.3. Mode de vie.....	80
III. Généralités sur les méthodes d'analyses.....	81
III.1. L'analyse des métaux lourds .....	81
III.1.1. Analyse élémentaire .....	82
III.1.1.1. La colorimétrie ou spectrophotométrie UV .....	82
III.1.1.1.1. Principe.....	82
III.1.1.1.2. Avantages .....	83
III.1.1.1.3. Inconvénients .....	83
III.1.1.2. La photométrie .....	83
III.1.1.2.1. Principe du photomètre PF-11.....	84
III.1.1.2.2. Avantages et inconvénients .....	84
III.2. L'analyse des composés organiques .....	85
III.2.1. La chromatographie.....	86
III.2.1.1. Principe .....	86
III.2.2. Le spectromètre de masse.....	87
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES CHAPITRE I.....	88

CHAPITRE II: ETUDE EXPERIMENTALE .....	109
I. Sites d'étude .....	110
I.1. Site de Soubédioune (D1) .....	110
I.2. Site de Hann (D2) .....	111
II. Prélèvement des matrices .....	112
II.1. Échantillonnage .....	112
II.2. Prélèvement des poissons .....	113
II.3. Stockage des poissons .....	120
II.4. Préparation des échantillons .....	121
III. Matériels et produits pour l'analyse des métaux lourds.....	122
IV. Analyse des éléments traces métalliques .....	123
IV.1. Digestion acide des échantillons de poissons .....	123
IV.2. Principe de l'appareil .....	124
IV.3. Mesure des teneurs métalliques des solutions préparées .....	124
V. Analyse des polluants organiques .....	125
V.1. Préparation des échantillons .....	125
V.1.1. Les méthodes d'extraction .....	126
V.1.2. Méthodes d'extraction des polluants dans les matrices solides.....	127
V.1.2.1. Extraction au Soxhlet.....	127
V.1.2.1.1. Avantages .....	128
V.1.2.1.2. Inconvénients.....	129
V.1.2.2. Extraction au moyen de micro-ondes (Microwave Assisted Extraction, MAE)	
.....	129
V.1.2.2.1. Avantages .....	130
V.1.2.3. Extraction accélérée avec des solvants sous pression (Accelerated Solvent	
Extraction, ASE).....	131
V.1.2.4. Extraction avec ultrasons .....	132
V.1.2.5. La méthode QuEChERS .....	134

V.1.2.6. La Micro-Extraction en Phase Solide (SPME) .....	136
V.2. Matériel et produits pour l'extraction des composés organiques .....	137
V.3. Description du protocole expérimental .....	139
V.3.1. Extraction et Purification .....	139
V.4. Matériel employé pour l'analyse des échantillons .....	140
V.4.1. Chaîne analytique GC/MSMS .....	142
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES CHAPITRE II.....	144
CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSION.....	150
I. Analyse des éléments traces métalliques dans les poissons .....	151
I.1. Site de Soumbédioune.....	151
I.1.1. Première campagne .....	151
I.1.2. Deuxième campagne .....	152
I.2. Site de Hann.....	153
II. Variation de la teneur des métaux dans les espèces de poissons .....	154
II.1. Site de Soumbédioune .....	154
II.1.1. Variation de la teneur des métaux dans les poissons pour la première campagne .....	154
II.1.2. Variation de la teneur des métaux dans les poissons pour la deuxième campagne .....	155
II.1.3. Etude comparative de la teneur des métaux dans les poissons entre les deux campagnes .....	156
II.1.4. Variation temporelle de la teneur des métaux dans les poissons pour la première campagne .....	157
II.1.5. Variation temporelle de la teneur des métaux dans les poissons pour la deuxième campagne .....	158
II.1.6. Etude comparative de la teneur des métaux dans les organes des poissons .....	159
II.2. Site de Hann.....	160
II.2.1. Variation de la teneur des métaux dans les poissons .....	160

II.2.2. Variation temporelle de la teneur des métaux dans les poissons .....	161
II.3. Discussion générale sur les résultats des métaux .....	162
III. Analyse des polluants organiques .....	166
III.1. Développement de la méthode .....	166
III.1.1. Analyse GC/MSMS .....	166
III.1.1.1. Analyse par fibre SPME .....	168
III.1.1.2. Mode d'acquisition en GC/MSMS .....	168
III.1.1.2.1. Mode scan .....	168
III.1.1.2.2. Mode MRM.....	170
III.1.2. Validation de la méthode .....	174
III.1.2.1. Calculs des rendements d'extraction .....	174
III.1.2.2. Calibration sur matrice.....	178
III.1.2.3. Etude de la répétabilité.....	184
III.1.2.4. Etude de la reproductibilité.....	184
III.1.2.5. Détermination des limites de détection et de quantification .....	184
IV. Application à des échantillons de muscles de poissons.....	190
IV.1. Site de Soubédioune.....	190
IV.1.1. Première campagne .....	190
IV.1.2. Deuxième campagne .....	194
IV.2. Site de Hann .....	198
IV.3. Variation de la teneur des polluants organiques dans les espèces de poissons.....	201
IV.3.1. Variation de la teneur des pesticides dans les espèces de poissons.....	201
IV.3.1.1. Site de Soubédioune .....	201
IV.3.1.1.1. Variation de la teneur des pesticides dans les poissons pour la première campagne.....	201
IV.3.1.1.2. Variation de la teneur des pesticides dans les poissons pour la deuxième campagne.....	203

IV.3.1.1.3. Etude comparative de la teneur des pesticides dans les poissons entre les deux campagnes .....	204
IV.3.1.1.4. Variation temporelle de la teneur des pesticides dans les poissons pour la première campagne .....	205
IV.3.1.1.5. Variation temporelle de la teneur des pesticides dans les poissons pour la deuxième campagne .....	206
IV.3.1.1.6. Variation de la teneur des pesticides dans les organes des poissons ....	207
IV.3.1.2. Site de Hann.....	208
IV.3.1.2.1. Variation de la teneur des pesticides dans les poissons .....	208
IV.3.1.2.2. Variation temporelle de la teneur des pesticides dans les poissons .....	209
IV.3.1.3. Discussion générale sur les résultats des pesticides .....	210
IV.3.2. Variation de la teneur des HAPs dans les espèces de poissons :.....	212
IV.3.2.1. Site de Soumbédioune .....	212
IV.3.2.1.1. Variation de la teneur des HAPs dans les poissons pour la première campagne.....	212
IV.3.2.1.2. Variation de la teneur des HAPs dans les poissons pour la deuxième campagne.....	213
IV.3.2.1.3. Etude comparative de la teneur des HAPs dans les poissons entre les deux campagnes .....	214
IV.3.2.1.4. Variation temporelle de la teneur des HAPs dans les poissons pour la première campagne .....	215
IV.3.2.1.5. Variation temporelle de la teneur des HAPs dans les poissons pour la deuxième campagne .....	216
IV.3.2.1.6. Variation de la teneur des HAPs dans les organes des poissons.....	217
IV.3.2.2. Site de Hann.....	218
IV.3.2.2.1. Variation de la teneur des HAPs dans les poissons .....	218
IV.3.2.2.2. Variation temporelle de la teneur des HAPs dans les poissons .....	219
IV.3.2.3. Discussion générale sur les résultats des HAPs.....	220
IV.3.3. Variation de la teneur des PCBs dans les espèces de poissons : .....	223

IV.3.3.1. Site de Soumbédioune .....	223
IV.3.3.1.1. Variation de la teneur des PCBs dans les poissons pour la première campagne.....	223
IV.3.3.1.2. Variation de la teneur des PCBs dans les poissons pour la deuxième campagne.....	224
IV.3.3.1.3. Etude comparative de la teneur des PCBs dans les poissons entre les deux campagnes .....	225
IV.3.3.1.4. Variation temporelle de la teneur des PCBs dans les poissons pour la première campagne .....	226
IV.3.3.1.5. Variation temporelle de la teneur des PCBs dans les poissons pour la deuxième campagne .....	227
IV.3.3.1.6. Variation de la teneur des PCBs dans les organes des poissons .....	228
IV.3.3.2. Site de Hann.....	229
IV.3.3.2.1. Variation de la teneur des PCBs dans les poissons.....	229
IV.3.3.2.2. Variation temporelle de la teneur des PCBs dans les poissons.....	230
IV.3.3.3. Discussion générale sur les resultats des PCBs .....	231
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES CHAPITRE III .....	234
CHAPITRE IV: CONCLUSION ET PERSPECTIVES .....	240
ANNEXES.....	244
PUBLICATIONS.....	244

## Introduction générale

La croissance démographique, le développement industriel et l'agriculture intensive ont entraîné l'introduction des substances toxiques dans l'environnement.

Les systèmes aquatiques sont devenus l'ultime déversoir des déchets liés à nos modes de vie.

Des centaines de polluants sont déversés chaque jour dans l'environnement. Parmi eux, on peut citer les métaux lourds et les polluants organiques, considérés comme des polluants nocifs pour l'environnement aquatique à cause de leur rémanence et de leur tendance à la bioaccumulation dans les organismes aquatiques. Plusieurs polluants se trouvent dans le milieu aquatique, par l'action de l'homme, le transport atmosphérique et à la suite d'érosion due à la pluie. Ainsi les animaux aquatiques peuvent se retrouver exposés à des concentrations élevées de ces polluants. Ces éléments peuvent ainsi affecter les organismes directement en s'accumulant dans leurs corps ou indirectement par transfert par le biais de la chaîne alimentaire [1-4].

Ainsi divers types de contaminants sont rencontrés :

- les micropolluants inorganiques: métaux lourds (mercure, cadmium, plomb, etc).
  - les micropolluants organiques d'origine anthropique (insecticides utilisés en agriculture): organophosphorés, pyréthrinoïdes, organochlorés.
  - les micropolluants d'origine industrielle: les polychlorobiphényles (PCBs).
  - les composés d'origine pyrolytique et diagenétique: les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs).
- ...etc...

## ❖ **Problématique des métaux lourds**

La contamination des écosystèmes aquatiques par les métaux lourds peut être confirmée dans l'eau, les sédiments et les organismes biologiques. L'accumulation des métaux lourds dans ces compartiments peut entraîner des changements profonds du milieu. L'une des causes sérieuses de leur persistance est la bioamplification de ces métaux dans la chaîne alimentaire. Les métaux qui sont transférés à travers le milieu aquatique aux poissons, aux hommes et aux animaux piscivores, peuvent avoir des impacts sur l'environnement et la santé humaine [5-8].

Les problèmes associés à la contamination par les métaux lourds ont été tout d'abord mis en évidence dans les pays industrialisés, en raison de leurs développements industriels plus importants, et spécialement à la suite d'accidents dus à une pollution par le cadmium en Suède et le mercure au Japon. Bien que le niveau des activités industrielles soit moins élevé dans la plupart des pays africains, on y observe une prise de conscience sur la nécessité de gérer rationnellement les ressources aquatiques et notamment de maîtriser les déversements de déchets dans l'environnement [9-12].

En effet, plusieurs éléments métalliques peuvent être très dangereux pour la santé humaine lorsqu'ils sont présents dans l'environnement à des concentrations élevées.

La contamination par les métaux lourds est considérée comme un problème sérieux compte tenu de leur toxicité et de leur effet cumulatif dans la chaîne trophique. Ainsi l'évaluation de la contamination métallique des organismes marins permet de rendre compte de la qualité des eaux de ces zones.

Il s'est avéré que les poissons sont des vecteurs de contamination aux métaux lourds chez l'homme de sorte que certaines espèces servent aujourd'hui d'outils biologiques à l'évaluation de la pollution des eaux par les métaux lourds. Il n'est pas donc surprenant que de nombreuses études aient été menées sur la pollution par les métaux lourds chez les

différentes espèces de poissons. En effet les organismes marins en particulier les poissons sont capables grâce à leur métabolisme d'accumuler des éléments contaminants de l'environnement dans certains de leurs organes [13-17].

Le cadmium (Cd) est un élément non essentiel à la vie qui provoque des effets toxiques graves dans les organismes aquatiques à des teneurs très basses [18].

Le chrome (Cr) est un élément chimique de masse relativement élevée qui est toxique même à faible dose, surtout s'il a un effet cumulatif par ingestion répétée de la nourriture [19].

Le cuivre (Cu) est essentiel pour le métabolisme des poissons, mais dangereux pour l'homme. Il a été montré que même dans les eaux non polluées par le cuivre les poissons l'accumulent [19].

Le fer (Fe) est essentiel pour la respiration cellulaire chez les animaux. C'est un puissant catalyseur de certaines réactions biochimiques, cependant il est toxique à des doses élevées [20].

L'effet toxique du plomb (Pb) dépend du cycle de vie du poisson, du pH, de la dureté de l'eau et de la présence de matières organiques. Le Pb est classé parmi les métaux les plus toxiques pour l'homme et les animaux. Il ne montre pas d'accumulation le long de la chaîne alimentaire pour les organismes marins. Il n'a aucun rôle connu dans les systèmes biologiques [20].

Le zinc (Zn) est un nutriment essentiel pour les organismes aquatiques, mais s'il est en excès, il peut devenir un contaminant environnemental [20].

Ces éléments sont des polluants particulièrement dangereux pour la santé humaine. Cette toxicité est renforcée par le phénomène de bioaccumulation et de bioconcentration dans l'organisme. En effet, ces éléments pénètrent dans l'organisme soit par ingestion à travers la chaîne alimentaire, soit par inhalation [20].

La présence de Cd, Pb, Hg a été étudiée dans la chair comestible de six espèces marines des eaux côtières sénégalaises. Les variations des concentrations des métaux ont été enregistrées à la fois entre les espèces et entre les sites. Le mercure Hg enregistrait la valeur la plus importante dans le Tilapia (*Sarotherodon melanotheron*) avec 0,019 mg/Kg. Les quotients de danger cibles (THQ) pour les métaux étaient inférieurs à 1 et n'indiquaient donc pas de danger pour la population locale [21].

Dione et al [22] ont étudié la présence du fer, du zinc et du chrome dans les organes de poissons provenant de la baie de Soumbédioune, située à Dakar. Les teneurs variaient entre 9,3 et 77,5 µg/g. Les valeurs trouvées étaient nettement supérieures aux normes établies par la FAO et la CEE.

#### ❖ **Problématique des polluants organiques**

Les molécules organiques telles que les pesticides, les hydrocarbures aromatiques polycycliques, les médicaments ou les produits d'origines industrielles, comme les polychlorobiphényles (PCBs), et domestiques peuvent être à l'origine de nombreuses pollutions des écosystèmes de notre planète. Ces molécules produites et utilisées par l'homme se retrouvent dans l'environnement via les rejets industriels, l'agriculture intensive ou lors des traitements médicamenteux sur les espèces vivantes. Leurs effets sur l'environnement et sur l'homme sont désormais avérés bien qu'encore mal connus pour certains.

Ces contaminants, rejetés dans l'environnement, finissent par se retrouver plus ou moins rapidement dans les milieux aquatiques, en particulier estuariens et côtiers, où ils peuvent avoir des effets à court et long termes [23].

Dans les pays en développement, les risques sanitaires et environnementaux sont majorés par le fait qu'environ 30% des pesticides commercialisés ne répondent pas aux normes de qualité internationale [24]. Ces produits de mauvaise qualité contiennent fréquemment des substances dangereuses et des impuretés qui sont interdites ou font l'objet de restrictions sévères. Ce problème se pose avec plus d'acuité dans les pays d'Afrique subsaharienne.

Dans ce contexte, le Sénégal a mis en place plusieurs textes législatifs et réglementaires et ratifié presque l'ensemble des conventions internationales relatives à la gestion des produits chimiques (conventions de Stockholm, de Bale, de Rotterdam, Système Général Harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques...).

Au plan Africain, le Sénégal a signé l'accord portant réglementation commune sur l'homologation des pesticides dans les pays du Comité Inter-état de Lutte contre la Sécheresse au Sahel (CILSS, Burkina Faso, Bénin, Cap-Vert, Côte d'Ivoire, Gambie, Guinée, Guinée-Bissau, Mali, Mauritanie, Niger, Sénégal, Tchad, Togo). Parallèlement, il a été créé une Commission Nationale de Gestion des Produits Chimiques (CNGPC) qui est le cadre institutionnel chargé de la gestion des produits chimiques abordée sous l'angle du cycle de vie (importation, exportation, transport, production, stockage, commercialisation, utilisation...). Elle veille, également, à l'application et à la mise en œuvre des codes et conventions internationaux signés et ratifiés par le Sénégal.

Cependant, l'application de tout cet arsenal juridique se heurte à l'insuffisance des ressources humaines et techniques de l'administration centrale. Ceci a conduit à une utilisation anarchique de produits chimiques, notamment des produits phytosanitaires comme l'ont prouvé des enquêtes menées dans la zone des Niayes et la vallée du fleuve Sénégal [25, 26]. Les risques sanitaires et environnementaux liés à une telle situation sont évidents même s'ils restent faiblement documentés. En effet, les études réalisées ont révélé plusieurs cas

d'intoxication aiguë aux pesticides et des manifestations cliniques possiblement en relation avec leur utilisation [25-27].

### ❖ Les intoxications aux polluants organiques en Afrique

En dépit de la faiblesse de sa part dans le commerce mondial de pesticides (4%), l'Afrique reste l'une des régions où ces produits causent beaucoup de problèmes, totalisant la moitié des empoisonnements accidentels dont plus de 75% des cas mortels [28]. Ce nombre élevé de décès est dû à un déficit de prise en charge correcte des cas d'intoxication lié à l'insuffisance voire l'inexistence de structures spécialisées. Les cas d'intoxications chroniques (cancers, atteintes nerveuses, stérilité et malformations...) ne sont pas pris en compte dans ces données. De nombreux facteurs socio-économiques permettent d'expliquer cette situation parmi lesquels, on peut citer le taux d'analphabétisme élevé, le faible niveau économique, l'absence d'équipements de protection individuelle, de lieux de stockage adéquats, le non-respect des bonnes pratiques...

En l'absence de systèmes de surveillance adaptés, de centres antipoison, il est quasiment impossible d'avoir des chiffres officiels et des statistiques fiables sur le nombre de cas d'intoxication, d'accident et de décès dus aux pesticides. Cependant, quelques exemples puisés de la littérature permettent d'avoir une indication sur la situation.

L'endosulfan, pesticide organochloré utilisé dans la lutte contre *Helicoverpa armigera* sur le coton a provoqué de nombreux accidents. Son utilisation a été récemment interdite par les pays membres du CILSS [29]. Des intoxications dues à cette molécule ont été signalées au Bénin où 37 personnes dont des agriculteurs sont mortes entre mai et septembre 1999 [29].

En outre, 105 cas dont 9 décès dus à l'endosulfan ont été rapportés entre mai 2007 et juillet 2008 dans ce même pays [30]. Le nombre annuel de cas d'intoxications dus aux

pesticides au Mali, a été estimé à près de 329 avec 30 à 210 décès et de 1150 à 1980 cas d'intoxication chronique. Au Burkina Faso, une étude réalisée sur un échantillon de 100 producteurs dans la zone cotonnière de Gourma, révèle que 92% des enquêtés souffraient de maux de têtes sévères, 83% de vertiges, 54% de tremblements des mains, 21% de nausées, vomissements et troubles de la vision, 13% de transpiration excessive, 8% d'étourdissements et d'hypersalivation. Dans 46% des cas, ces manifestations survenaient, généralement, quelques heures ou quelques jours après l'utilisation des pesticides. Cependant, 13% des cas sont survenus pendant l'utilisation des produits et constituent les incidents les plus sérieux [28]. Bien que le pesticide responsable n'ait pas été formellement identifié, tout porte à croire que le produit toxique n'est autre que l'endosulfan. Au Tchad, dans la région de Forcha (Ouest de Ndjamenas), 10 personnes d'une même famille ont été intoxiquées suite à la consommation de salades contaminées par les pesticides et quatre d'entre elles en sont finalement décédées. En 1998, cinq paysans sont morts dans la ville de Boutouri au Sud-Est du Cameroun après avoir consommé un plat à base de manioc contaminé par un raticide [27]. Entre janvier 1992 et décembre 2007, le centre antipoison marocain a enregistré plus de 2609 cas d'intoxication [31].

Au Sénégal, la « Pesticide Action Network (PAN) Africa » a recensé 258 cas d'intoxication entre 2002 et 2005 [28]. Selon une étude menée en 2008 dans la zone des Niayes centrales et portant sur 250 maraîchers, 50% d'entre eux avaient développé des signes cliniques en relation possible avec une intoxication. Les signes cliniques cités par les producteurs étaient les vertiges (10%), les migraines (6%), les douleurs abdominales (8%), les irritations de la peau et des yeux (8%) [32]. Wade a rapporté dans ses travaux de thèse, que 35% des maraîchers interrogés au niveau des sites de Thiès et Mbaos avaient déclaré avoir souffert d'intoxication à la suite d'une opération de traitement par les pesticides. Certains signes rapportés rappelaient les effets muscariniques des organophosphorés (nausées,

vomissements, sensation de constriction thoracique, bronchospasme, hypersécrétion bronchique, céphalées ...) [33]. Cissé et *al.* ont rapporté au cours d'une étude réalisée dans la zone des Niayes de Dakar que 25% des producteurs enquêtés ont été victimes d'une intoxication, dont la plus fréquente s'accompagne de signes neurologiques (nausées, vertiges, étourdissements, etc.) après ou lors des traitements [25].

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) sont des contaminants présents partout dans l'environnement marin, à cause de leur stabilité importante et en raison de la multiplicité de leurs sources. Les HAPs ont des origines diverses. Ils sont associés aux processus incomplets de combustion (incendies des forêts, cigarettes, barbecues etc...). Ils sont aussi libérés dans l'environnement par les produits qui les contiennent comme l'huile crue, l'huile moteur et les produits pétroliers [26, 27]. Les HAPs peuvent aussi provenir de la production d'énergie à partir de combustibles fossiles, des diverses industries métallurgiques mais surtout des quantités considérables d'hydrocarbures déversés dans l'océan par les navires. On peut citer les marées noires survenues le long du golfe du Mexique (Venice, Etats Unis Avril 2010), des côtes espagnole et française avec le Prestige (Galice, Espagne 2002) et l'Erika (Bretagne, France 1999).

Du fait de leur activité cancérigène et mutagène vis-à-vis de la faune et de la flore, les HAPs sont considérés, par l'Agence Américaine pour la Protection de l'Environnement (EPA), comme contaminants prioritaires pour les écosystèmes tant terrestres que marins. Actuellement les effets toxicologiques de tous les HAPs ne sont pas bien connus. Cependant les données expérimentales disponibles chez l'animal ont montré que certains HAPs pouvaient induire spécifiquement de nombreux effets sur la santé notamment génotoxiques et cancérigènes [34, 35]. Leurs propriétés toxiques résultent de la formation de métabolites (époxydes, diols) par les organismes vivants. Ces métabolites se lient à l'ADN et entraînent

des dysfonctionnements de l'organisme. Leur présence peut nuire à la faune, à la flore et par voie de conséquence à l'homme [36].

De nombreux auteurs ont étudié les niveaux de contamination en HAPs des sédiments, des eaux et des organismes biologiques [37-39]. Leurs travaux ont facilité la compréhension des phénomènes gouvernant leurs flux et leur devenir dans l'environnement marin ainsi que leur toxicité. Néanmoins pour étudier la santé d'un écosystème marin et le potentiel toxique d'une pollution liée à la présence des HAPs, il est nécessaire de pouvoir accéder à la fraction des composés disponibles pour les organismes marins et de connaître les effets toxiques des contaminants incriminés. Ces effets toxiques sont souvent reliés à la capacité de biotransformation des espèces.

En Afrique les agressions vis-à-vis de l'homme et de son environnement sont d'autant plus sévères. En effet :

- la plupart des unités industrielles dans nos pays en voie de développement ne sont pas conçues pour répondre aux nouvelles exigences vis-à-vis de l'environnement;
- les rejets solides, liquides et gazeux ne sont pas traités avant leur déversement dans les milieux récepteurs (air, eau, sol);
- l'absence de données statistiques traitant de l'ampleur de la pollution par les hydrocarbures.

Au Sénégal, les sources d'émission de HAPs dans l'environnement peuvent être d'origine pyrolytique : trafics urbains assurés par les véhicules à essence et diesel, émissions industrielles, chauffage domestique, incinération des déchets solides en milieu urbain. Ils peuvent également avoir une origine pétrogénique : trafics de produits pétroliers à travers les plans d'eau continentaux et les trafics maritimes.

Les HAPs qui pénètrent dans l'écosystème aquatique peuvent d'abord être accumulés dans les sédiments puis dans les organismes biologiques. De plus, les HAPs peuvent présenter une toxicité pour les poissons.

La présence des HAPs a été étudiée dans la chair comestible de six espèces marines des eaux côtières sénégalaises. Les échantillons ont été prélevés en 2013. Les sardinelles (*Sardinella aurita*) présentaient des valeurs élevées de HAPs (0,019 mg/Kg) [40]. Pour la plupart des espèces, les échantillons prélevés à proximité des zones exploitées par l'homme présentaient les concentrations de polluants les plus élevées. Pour la plupart des espèces étudiées, les concentrations des polluants étaient inférieures aux limites de consommation humaine définies par l'Union européenne (UE) (0,03 mg/Kg).

De nombreux auteurs ont étudié les niveaux de contamination en HAPs des sédiments, des eaux et des organismes biologiques [41-57]. Leurs travaux ont facilité la compréhension des phénomènes gouvernant leurs flux et leur devenir dans l'environnement marin ainsi que leur toxicité. Néanmoins pour étudier la santé d'un écosystème marin et le potentiel toxique d'une pollution liée à la présence des HAPs, il est nécessaire de pouvoir accéder à la fraction des composés disponibles pour les organismes marins et de connaître les effets toxiques des contaminants incriminés. Ces effets toxiques sont souvent reliés à la capacité de biotransformation des espèces.

Les substances à usage domestique susceptibles de se retrouver dans l'eau (lessive, produit lave-vaisselle, shampoing, cosmétique etc.) sont très bien dégradées par les bactéries des stations d'épuration. En effet, 5 à 12 heures seulement sont nécessaires pour éliminer 90% des tensioactifs par dégradation et absorption dans les boues [58]. En revanche, les polychlorobiphényles (PCBs), les retardateurs de flamme polybromés (RFBs) et dioxines sont un véritable sujet de santé publique. Les PCBs ont été utilisés dans les années 1930 dans les transformateurs électriques notamment, puis ont été interdits en France en 1987 du fait de

leur toxicité avérée. Cependant, avec le temps et les rejets accidentels, ils se sont accumulés dans l'environnement, en particulier dans les sédiments marins ou d'eau douce. Dans l'organisme humain, ces molécules s'accumulent préférentiellement dans le tissu adipeux. Leur élimination est lente (plusieurs années) et se fait par les fèces. On en retrouve, par ailleurs, dans le lait maternel et le sang. La toxicité des PCBs est essentiellement liée à leur accumulation dans l'organisme au cours du temps [59]. Les dioxines présentent une grande stabilité à la chaleur, elles sont peu biodégradables et ont une forte affinité pour les graisses.

Ces molécules vont ainsi s'accumuler dans les tissus graisseux, notamment d'origine animale tout au long de la chaîne alimentaire. On en retrouve particulièrement dans les aliments riches en graisses animales tels que les poissons, les crustacés, le lait, les produits laitiers et les œufs.

L'alimentation constitue la principale voie d'exposition de la population générale aux dioxines avec plus de 90% de l'exposition totale [60]. Les produits traités aux RFBs, qu'ils soient en cours d'utilisation ou qu'il s'agisse de déchets, relâchent ces substances dans l'environnement et contaminent l'air, le sol et l'eau. Ces contaminants peuvent ensuite entrer dans la chaîne alimentaire, où ils sont présents principalement dans les aliments d'origine animale, tels que le poisson, la viande, le lait et les produits dérivés (Autorité européenne de sécurité des aliments) [62].

Ainsi, il est devenu indispensable de contrôler les teneurs de ces polluants pour prévenir une éventuelle contamination de la population.

Les objectifs de cette thèse visent à :

- étudier la contamination des poissons, prélevés à Dakar, par les métaux lourds, les pesticides et d'autres contaminants (PCBs, HAPs, OCPs...),
- caractériser la pollution environnementale à l'aide d'une approche basée sur le biomonitoring.

Dans le cadre de ce travail nous avons développé une nouvelle méthode d'extraction QuEChERS avec l'acétonitrile comme solvant. La chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MSMS) a été utilisée pour la détermination des polluants organiques. Les métaux lourds ont été dosés par la spectrophotométrie à l'aide d'un photomètre PF-11.

Un profil de contamination est dégagé par dosage des métaux lourds et des polluants organiques dans des échantillons de poissons prélevés en 2018, 2019, 2020 et 2021.

Ce travail est divisé quatre chapitres :

- **le chapitre I** est consacré à une synthèse bibliographique sur les poissons, les métaux lourds, les polluants organiques et minéraux ; et les différentes méthodes analytiques.
- **le chapitre II** présente les sites étudiés et expose la partie expérimentale avec les méthodes prélèvements des échantillons, d'extraction des métaux lourds et des polluants organiques et minéraux ; et les différentes techniques d'analyse quantitative chimique, mises en œuvre pour le dosage des métaux et des polluants organiques.
- **le chapitre III** regroupe l'ensemble des résultats, suivi de la discussion.
- **le chapitre IV** est consacré à la conclusion et aux perspectives.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Asonye C.C., Okoline N.P., Okenwa E.E. and Iwuanyanwu U.G., 2007. Some physicochemic characteristics and heavy metal profiles of Nigerian rivers, streams and waterways, *African Journal of Biotechnology*, 6(5): 617-624.
- [2] Veena B., Radhakrishnan C.K., Chacko J., 1997. Heavy metal induced biochemical effects in an estuarine teleost. *Indian J. Mar. Sci.*, 26: 74-78.
- [3] Kalay M., Canlı M., 2000. Elimination of essential (Cu and Zn) and non-essential (Cd and Pb) metals from tissue of a freshwater fish, *Tilapia zilli*. *Tr. J. Zool.*, 24: 429-436.
- [4] Forstner U., Wittmann G.T.W., 1983. *Metal Pollution in Aquatic Environment*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 486.
- [5] Unlu E., Gumgum B., 1993. Concentrations of copper and zinc in fish and sediments from the Tigris river in Turkey. *Chemosphere*, 26(11): 2055-2061.
- [6] Chen C.Y., Stemberger R.S., Klaue B., Blum J.D., Pickhardt C., Folt C.L., 2000. Accumulation of heavy metals in food web components across a gradient of lakes. *Limnol. Oceanogr.*, 45(7): 1525-1536.
- [7] Altındag A., Sibel Y., 2005. Assessment of heavy metal concentrations in the food web of lake Beysehir, Turkey. Elsevier, *Chemosphere*, 60: 552–556.
- [8] Gigon F., 1975. Le 400<sup>ième</sup> chat ou Les pollues de Minamata, edition Robert Laffont.
- [9] Jobin P., 2006. *Maladies industrielles et syndicats au Japon*, editions de l'EHESS.
- [10] Rashed M.N., 2001. Monitoring of Environmental heavy metals in fish from Nasser Lake, Egypt. *Environment International* 27: 27-33.
- [11] Chale F.M.M., 2002. Trace metal concentrations in water, sediments and fish tissue from Lake Tanganyika, Tanzania. Elsevier. *The Science of the Total Environment* 299: 115-121.

- [12] Okwonko J.O., Mothiba M, 2005. Physico-chemical characteristics and pollution levels of heavy metals in the rivers in Thohoyandou, South Africa, *Journal of Hydrology*, 308: 122-127.
- [13] Harte J., Holdren C., Schneider R., Shirley C., 1991. *Toxics A to Z, A Guide to Everyday Pollution Hazards*. University of California Press, Oxford, England, 478.
- [14] King M. C., 1995. Concentrations of Copper, Zinc, Cadmium and Lead in Rabbitfish (*Siganus oramin*) Collected in Victoria Harbour, Hong Kong, China. *Marine Pollution Bulletin*, 31(4-12): 277-280.
- [15] Durali M., Ozgur D.U., 2007. Determination of trace metal levels in sediment and five fish species from lakes in Tokat, Turkey. *Food Chemistry*, 101(2): 739-745.
- [16] Iman Al-S., Neptune S., 2002. Preliminary report on the levels of elements in four fish species from the Arabian Gulf of Saudi Arabia. *Chemosphere*, 48: 749-755.
- [17] EL Morhit, Belghity D., EL Morhit A, 2013. Contamination métallique de *Pagellus acarne*, *Sardina pilchardus* et *Diplodus vulgaris* de la côte atlantique sud (MAROC), *Larhyss Journal*, 14:131-148.
- [18] Sorensen E.M., 1991. Metal poisoning in fish.VI.Cadmium.CRC Press. BOCA RATON, FL, 175-234.
- [19] Laurent L., 1981. Techniques d'analyses et de contrôle dans les industries agroalimentaires. Apia (éd) Paris volume 4, 61.
- [20] Canli M. And Atli G., 2002. The relationships between heavy metal (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) levels and the size of six Mediterranean fish species. *Environmental Pollution*, 121: 129-136.
- [21] Diop M., Net S., Howsam M., Lencel P., Watier D., Grard T., Duflos G., Diouf A., Amara R., 2017. Concentrations and potential human health risks of trace metals (Cd, Pb,

Hg) and selected organic pollutants (PAHs, PCBs) in fish and seafood from the senegalese coast. *Int. J. Environ. Res.* 11, 349-358.

[22] Dione C.T., Diagne. I., Ndiaye M., Diébakaté C., Ndiaye B., Diop A., 2018. Contamination métallique d'une espèce de poisson (*Brama brama*) de la Côte dakaroise. *European Scientific Journal* 14(12), 374-383.

[23] Burton G.A., 1992. Sediment toxicity assessment. Lewis Publishers, London.

[24] PAN, 2006. «Document d'information sur la gestion des pesticides au Sénégal» pesticide Action Network Africa Dakar.

[25] Cissé I., Tandia A. A., Fall S. T. et Diop E. S., 2003. Usage incontrôlé des pesticides en agriculture urbaine et périurbaine : cas de la zone des Niayes au Sénégal. *Cahiers d'études et de recherches francophones/Agriculture*, 12, 181-186.

[26] Sène M., 2008. Pratiques d'utilisation des pesticides et teneurs en résidus des produits horticoles dans la zone des Niayes de Mboro : effets éventuels sur la santé publique. Thèse de pharmacie, Dakar : UCAD.

[27] Wade C. S., 2003. L'utilisation des pesticides dans l'agriculture périurbaine et son impact sur l'environnement: étude menée dans la région de Thiès. Thèse de pharmacie, Dakar: UCAD.

[28] Mawussi G.2008. Bilan environnemental de l'utilisation de pesticides organochlorés dans les cultures de coton, café et cacao au Togo et recherche d'alternatives par l'évaluation du pouvoir insecticide d'extraits de plantes locales contre le scolyte du café, Toulouse: Université de Toulouse.

[29] Fatoki O.S. et Awofolu R.O., 2003. Methods for selective determination of persistent organochlorine pesticide residues in water and sediments by capillary gas chromatography and electron-capture detection» *Journal of Chromatography A*, 983: 225–236.

- [30] Thiam A. et Sagna M.B., 2009. Monitoring des pesticides au niveau des communautés à la base. Rapport régional Afrique, PAN Africa, Dakar, Sénégal.
- [31] PAN et IPEN, 2008. Etude sur l'interdiction de l'endosulfan dans les Etats du CILSS, Pesticide Action Network-Afrique, Dakar.
- [32] Badarou S., Coppieters, Y., Coppieters, 2009. Intoxications alimentaires dues à l'endosulfan : mise en place d'un système de notification et de prise en charge au Bénin,» *Environnement risques & santé*, 8(2), 133-136.
- [33] Naima R., Asmae K., Sanae A., Abdelmjid S. et Rachida B.S, 2009. Facteurs prédictifs de gravité de l'intoxication aux pesticides : Expérience du Centre Antipoison du Maroc,» *Annales Toxicologique Analytique*, 21(2) : 79-84.
- [34] Alzaga R., Montuori P., Ortiz L., Bayona J. M., Albaiges J., 2004. Fast solid-phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry procedure for oil fingerprinting- Application to the Prestige oil spill. *Journal of Chromatography A*, 1025: 133-138.
- [35] Harvey R.G., 1991. Polycyclic aromatic hydrocarbons. *Chemistry and Carcinogenicity*; Cambridge University Press: Cambridge.
- [36] Menzie C.A., Protocki B.B., Santodonato J., 1992. Exposure to carcinogenic PAHs in the Environment, *Environ.Sci.Technol.*, 26: 1278-1284.
- [37] IARC, 1987. Overall Evaluation of Carcinogenicity: An Updating of IARC Monographs Volumes 1-42; IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to humans; *International Agency for Research on Cancer*; Lyon, France; Supplement 7.
- [38] Greffard O., 2001. Toxicité potentielle des sédiments marins et estuariens contaminés : Évaluation chimique et biologique, Biodisponibilité des contaminants sédimentaires. Thèse Université Bordeaux I-N°2437.
- [39] Fernández P., Bayona J.M., 1992. Use of off-line gel permeation chromatography - normal-phase liquid chromatography for the determination of polycyclic aromatic

compounds in the environmental samples and standard reference materials (air particulate matter and marine sediment). *Journal of Chromatography A*, 625: 141-149.

[40] Huybrechts T., Dewulf Jo., Langenhove H.V., 2000. State-of-the-art of gas chromatography-based methods for analysis of anthropogenic volatile organic compounds in estuarine waters, illustrated with the river Scheldt as an example, *Journal of Chromatography A*, 1000: 283–297.

[41] Russell M., Webster L., Walsham P., Packer G., Dalgarno E.J., McIntosh A.D., Moffat C.F., 2003. The effects of oil exploration and production in the Fladen Ground: Composition and concentration of hydrocarbons in sediment samples collected during 2001 and their comparison with sediment samples collected in 1989, *Marine Pollution Bulletin*, 50: 638–651.

[42] Stephen A.W., Dianne L.P., Michele M., Schantz J., Kucklick R., Lane C.S., Maria L. de A., Patricia S., Reenie M.P., Barbara J.P., 2004. Two new marine sediment standard reference materials (SRMs) for the determination of organic contaminants, *Anal. Bioanal. Chem.*, 378: 1251–1264.

[43] Burkhardt M.R., Zaugg S.D., Burbank T. L., Olson M.C., Iverson J.L., 2005. Pressurized liquid extraction using water/ isopropanol coupled with solid – phase extraction cleanup for semi volatile organic compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), and alkylated PAH homolog groups in sediment. *Analytica chimica Acta*, 549, 104-116.

[44] Filipkowska A., Lubecki L., Kowalewska G., 2005. Polycyclic aromatic hydrocarbon analysis in different matrices of the marine environment. *Analytica Chimica Acta* 547:243 – 254.

[45] Boehm P.D., Farrinton J.F., 1984. Aspects of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Geochemistry of Recent Sediments in the Georges Bank Region. *Environ. Sci Technol.*, 18: 840-845.

- [46] Hemming J.M., Brown J.M., Brim M., Robert J., 2005. Sediment quality survey of the Choctawhatchee Bay system in the Florida panhandle. *Marine Pollution Bulletin*, SO 889-903.
- [47] Helder J.C., Theodor C.S.Jr., 2005. Forensic Approaches and Considerations in Identifying PAH Background. *Environment Forensics*, 6: 9-16.
- [48] Scott A.S., Allen D.U., Stephen D.E.M., 2004. Comparative Evaluation of Background Anthropogenic Hydrocarbons in Surficial Sediments from Nine Urban Waterways. *Environ. Sci. Technol.* 38: 2987-2994.
- [49] Amid P.K., Li L., Jimmy E.A., Bagdri R., Suidan M.T., Tabak H.H., 2005. Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aged Harbor Sediments. *Journal of environmental Engineering*, 403-409.
- [50] Franco M.A., Vinas L., Soriano J.A., Armas D., González J.J., Beiras R., Salas N., Bayona J.M., Abaiges J., 2006. Spatial distribution and ecotoxicity of petroleum hydrocarbons in sediments from the Galicia continental shelf (N W Spain) after the Prestige oil spill. *Marine Pollution Bulletin*, 56: 260-271.
- [51] Viñas L.D., Franco H.A., González, F.J.J., 2002. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial sediments of the Vigo estuary, Spain, Central axis and adjacent shelf. *PolycyclicAromatic Compounds*, 22: 161-173.
- [52] Aislabie J., Balks M., Astori N., 1999. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in fuel-oil contaminated soils, Antarctica. *Chemosphere* 13: 2201-2207.
- [53] Niederer M., Maschka-Selig A., Christopher H., 1995. Monitoring Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Heavy Metals in Urban Soil, Compost and Vegetation. *Environ.Sci. & Pollut. Res*, 2(2): 83-89.

- [54] Wise S.A., Schantz M.M., Benner B.A., Melinda J.H., Schiller S.B., 1995. Certification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Marine Sediment Standard Reference Material. *Analytical chemistry*, 1171-1178.
- [55] Marvin C.H., McCarry B.E., Bryaut D.W., 1994. Determination and Genotoxicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Isolated from *Dreissina polymorpha* (Zebra Mussels) Sampled from Hamilton Harbour. *J. Great Lakes Res.*, 20(3): 523-530.
- [56] Schantz M.M., Bowadt S., Benner B.A.Jr., Wise S.A., Hawthorne S.B., 1998. Comparison of supercritical fluid extraction and Soxhlet extraction for the determination of polychlorinated biphenyls in environmental matrix standard reference materials. *Journal of Chromatography A*, 816, 213-220.
- [57] [Rapport] 2005. Association suisse des cosmétiques et des détergents. Les produits de lessive sont-ils dégradables ?
- [58] [Rapport] 2013. ANSES. PCB, carte d'identité.
- [59] [Rapport] 2011. ANSES. Dioxines et aliments, l'ANSES fait le point.
- [60] [Rapport] 2012. EFSA. Les retardateurs de flamme bromés.

## **CHAPITRE I: REVUE BIBLIOGRAPHIQUE**

## **Introduction**

Les métaux lourds et les polluants organiques sont présents dans l'environnement dans tous les milieux auxquels les humains et les organismes vivants sont exposés, l'air, l'eau, les aliments, le sol et les sédiments.

Il nous a semblé intéressant d'évaluer le profil de contamination des milieux aquatiques à travers les espèces biologiques qui sont d'excellents indicateurs de la pollution environnementale.

Dans cette première partie, nous allons faire une mise au point des connaissances actuelles sur la pollution de manière générale (métaux lourds, HAPs, PCBs et pesticides), leur toxicité, sur les poissons en particulier. Les méthodes d'analyses pour appréhender cette pollution seront également présentées.

### **I. Généralités sur les polluants**

#### **I.1. Généralités sur les sources de pollution et les agents polluants**

Ces dernières décennies, on constate une détérioration générale des écosystèmes aquatiques [1-3]. Cette pollution marine est l'un des principaux problèmes de l'environnement. Depuis qu'il s'est groupé en société, l'être humain a été victime de maladies hydriques souvent terrifiantes dont certaines devraient être liées à cette pollution. Elle est définie comme étant : « l'introduction directe ou indirecte, par l'homme, de substances ou d'énergie dans le milieu marin lorsqu'elle a des effets nuisibles pour la santé de l'homme et entrave aux activités maritimes, y compris la pêche, altération de la qualité de l'eau de mer du point de vue de son utilisation et dégradation de valeurs d'agrément » [4]. Parmi ces polluants, on peut noter :

✓ *Les polluants organiques :*

Ces polluants proviennent de diverses sources domestiques : des produits d'excrétion humaine, de la vaisselle, de la préparation des aliments, du lavage des vêtements, etc.

Ces types de polluants vont être dégradés dans l'eau de mer, soit par oxydation naturelle, soit par les micro-organismes et donnent leurs éléments d'origine : gaz carbonique, azote et phosphore. Ils enrichissent le milieu en éléments nutritifs et en gaz carbonique et entraînent une diminution du pH et du taux d'oxygène dissous. Ces changements réduisent également la diversité biologique du milieu : sélection et prolifération des espèces s'adaptant aux nouvelles conditions du milieu.

- Les pesticides sont des composés extrêmement toxiques largement utilisés en agriculture pour leurs propriétés biocides. Ils peuvent être amenés dans la mer par les eaux de drainage de terrains littoraux traités, les eaux usées urbaines et industrielles, les courants atmosphériques et les précipitations [5].
- Les hydrocarbures qui se trouvent dans le milieu marin ont des origines diverses. Ils résultent des activités industrielles et du transport des hydrocarbures sur terre. La plupart des hydrocarbures rencontrés dans le milieu marin résultent de l'activité humaine et se présentent sous forme de pétrole brute ou de substances dérivées : les essences, fuels et huiles utilisés dans divers moteurs à combustion. Au contact de l'eau, ils remontent en surface et créent ainsi une fine couche superficielle interceptant une partie des rayons lumineux, donc gênant la photosynthèse et perturbant ainsi les échanges gazeux et les processus de ré-oxygénation donc les processus d'autoépuration [6].

✓ *Les polluants chimiques inorganiques :*

Dans le milieu aquatique, un métal sera défini comme un élément chimique qui peut former des liaisons métalliques et perdre des électrons pour former des cations [7]. Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces. Les plus toxiques d'entre eux sont le mercure, le plomb et le cadmium.

L'origine des métaux présents dans l'environnement est multiple. Naturellement présents dans la biosphère, ils proviennent, d'une part, de l'érosion mécanique et chimique des roches et du lessivage des sols. D'autre part, la contribution d'origine anthropique issue des rejets industriels et domestiques, l'activité minière et les eaux d'écoulement contaminées par les engrais et les pesticides utilisés en agriculture sont autant de sources ayant contribué à l'augmentation des concentrations des métaux lourds dans le milieu aquatique particulièrement en zone côtière [8, 9].

Certains métaux, utilisés encore dans de nombreuses applications, sont souvent indispensables au déroulement des processus biologiques. Cependant nombre d'entre eux comme le fer (Fe), le cuivre (Cu), le zinc (Zn) et le nickel (Ni) peuvent s'avérer toxiques lorsque leur concentration dépasse les normes. Cependant, d'autres ne sont pas nécessaires à la vie et peuvent être même néfastes à de faible concentration (mercure (Hg), argent (Ag), cadmium (Cd), plomb (Pb), chrome (Cr) etc.) [10]. Le cadmium, par exemple, réduit le taux de croissance des populations algales [11-15], augmente la phase de latence, la phase stationnaire de croissance précoce [16], la photosynthèse et l'assimilation de carbone [17].

Les métaux lourds présents dans l'eau et les sédiments sont absorbés par les plantes et les animaux marins.

✓ Les sels nutritifs :

Les nutriments se trouvent en grande quantité dans l'eau usée, et constituent un paramètre de qualité important pour la valorisation de ces eaux en agriculture et en gestion des paysages [18].

Ce sont les substances minérales renfermant l'azote et le phosphore qui peuvent être utilisés comme aliments minéraux pour les végétaux autotrophes tels que les nitrites, nitrates, sel d'ammonium et divers silicates. Ces substances dérivent des engrais chimiques employés en grande quantité en agriculture et des détergents qui sont rejetés par les eaux usées urbaines et les eaux usées industrielles en mer. Dans les eaux usées, les éléments les plus fréquents sont l'azote, le phosphore et parfois le potassium, le zinc, le bore et le soufre.

Au Sénégal, le manque d'assainissement et de systèmes d'épuration posent un problème pour la santé des habitants, mais aussi pour l'environnement et l'économie du pays. Ce manque d'assainissement des lieux de vie conduit à la pollution des eaux. La pêche est un élément indispensable à l'alimentation des habitants. Mais le rejet des déchets contenant des métaux lourds, qui représente une grande partie de la pollution, menace les réserves en poissons [19-21].

Le phénomène s'observe particulièrement au niveau de la Baie de Hann, avec ses 15 km de long, qui est la deuxième plus grande baie du monde après Rio. Mais aujourd'hui, une grande partie des entreprises industrielles du pays est installée au bord de cette baie, devenue le triste scénario d'un des plus grands dépotoirs d'ordures du Sénégal. En plus, une très grande diversité de polluants peut se retrouver dans l'eau, apportés par les eaux d'évacuation domestiques, industrielles et par les déversements accidentels ou illégaux de produits chimiques, de pétrole brut, d'huile usée, de déchets solides et de divers liquides. En février 2004, une équipe de l'IRD (Institut de Recherche pour le Développement) a étudié l'impact des

rejets anthropiques domestiques et industriels sur le fonctionnement de la baie de Hann dont une des caractéristiques est la forte concentration en ammoniac [22, 23].

## **I.2. Bioaccumulation**

La bioaccumulation désigne la capacité des organismes à absorber et à concentrer dans tout l'organisme ou une partie de leur organisme certaines substances chimiques, éventuellement rares dans l'environnement.

La bioaccumulation est le processus par lequel un organisme vivant absorbe une substance à une vitesse plus grande que celle avec laquelle il l'excrète ou il la métabolise. Elle désigne donc la somme des absorptions d'un élément par voie directe et alimentaire par les espèces animales aquatiques ou terrestres [24, 25]. Les organismes vont absorber ces contaminants et les composés les plus hydrophobes seront stockés dans des tissus riches en lipides où ils auront tendance à s'accumuler en raison de leur caractère persistant. Si les contaminants sont lentement métabolisés, ils vont également pouvoir s'accumuler à chaque niveau de transfert entre proie et prédateur.

### **I.2.1. La bioaccumulation par l'individu : la bioconcentration**

Elle désigne le phénomène d'augmentation de la concentration d'un élément (oligoélément, polluant...) par le fait d'un organisme vivant ou d'une association d'êtres vivants capable de capter cet élément à partir du milieu et de le conserver. La bioconcentration permet la bio magnification. Elle dépend d'abord du caractère plus ou moins persistant de la molécule concernée, ensuite du bilan absorption/excrétion, de la métabolisation mais aussi de la perte de matière lors de la reproduction, du taux de croissance de l'organisme en question [26].

### **I.2.2. La bioaccumulation entre individus : la bioamplification**

La bioaccumulation s'effectue par le biais de l'alimentation d'organismes, et via tout le réseau trophique. Naturellement, plus la chaîne trophique est longue, plus l'accumulation est importante et plus les effets délétères risquent d'être marqués. Les prédateurs, situés en partie terminale des chaînes alimentaires sont donc particulièrement vulnérables à ce type de pollution, et leur présence est le signe d'une qualité satisfaisante du milieu où ils ont effectué l'essentiel de leur croissance.

Certaines substances bio accumulées par les plantes, les animaux et les humains sont connues pour être toxiques, cancérigènes ou tératogènes ou induisant la mort, une stérilité, des malformations etc.

La bioaccumulation de substances toxiques peut conduire à des catastrophes, comme dans le cas de la maladie de Minamata qui a touché presque deux millions d'humains, morts ou gravement empoisonnés par du mercure méthylé par des bactéries puis concentré par les poissons évoluant en aval des effluents pollués par une usine (l'usine pétrochimique de Minamata, au sud-ouest du Japon, qui utilisait comme catalyseur HgO) [27-30].

### **I.2.3. Mécanismes de bioaccumulation des métaux-traces chez les organismes aquatiques**

Pendant tout processus physiologique d'échange avec le milieu environnant, les molécules exogènes pénètrent à travers les barrières biologiques séparant l'environnement interne de l'organisme du milieu externe. Quand la contamination se fait, ces barrières (cutanées et respiratoires pour la contamination directe, et intestinale pour la contamination trophique) montrent des propriétés biologiques liées à leur structure et aux conditions physico-chimiques de l'environnement (température, pH, électrolytes, etc.). La membrane plasmique

est la structure primaire impliquée dans ces processus. Les métaux traces sont piégés par les organismes aquatiques par deux voies principales, à partir de l'eau (voie directe) et à partir de la nourriture (voie trophique).

La pénétration des métaux traces nécessite donc le franchissement de structures biologiques spécifiques comme le revêtement extérieur et surtout l'épithélium branchial pour les contaminants présents dans l'eau, et l'ensemble du tractus digestif pour les métaux associés aux particules ou contenus dans les proies ingérées.

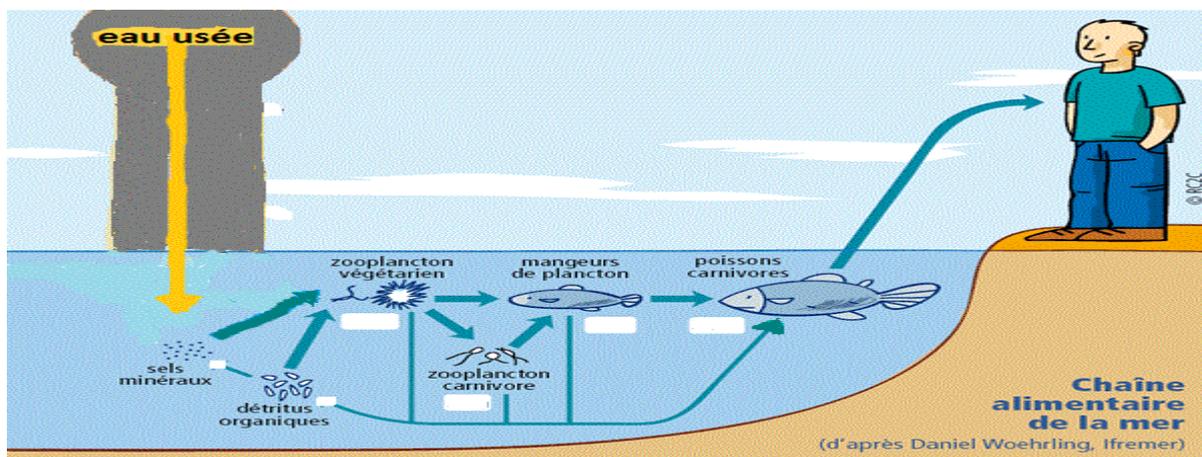
Toutes ces voies sont possibles pour un même métal et leur importance relative est fonction de la forme chimique sous laquelle le métal est dans le milieu. C'est la coexistence de ces mécanismes et la dynamique de la spéciation qui rend si complexe la notion de biodisponibilité. Les caractéristiques de l'interface Environnement-Organisme exercent une influence importante sur la forme métallique accumulée. Cette interface est une membrane lipidique, non polaire, imprégnée de molécules qui vont intervenir dans le transport de substances polaires essentielles à travers la membrane [31-33].

#### **I.2.4. Pénétration et devenir des métaux chez le poisson**

Les micropolluants pénètrent dans l'organisme du poisson par deux voies principales : une voie respiratoire (branchies, peau ou absorption directe au niveau de la muqueuse intestinale) et une voie digestive ou trophique par ingestion de proies contaminées.

Les substances toxiques, qui pénètrent au niveau des branchies, se répandent aussitôt dans tout le corps et peuvent donner lieu à des empoisonnements rapides. Les reins contribuent à l'élimination des toxiques présents dans le sang. Les polluants peuvent cependant être stockés dans l'organisme et généralement dans le foie [34-36].

Les métaux possèdent des affinités avec certaines molécules de l'organisme des poissons telles que les métalloprotéines et sont moins lipophiles que les composés organiques de synthèse. Quand le poisson est exposé à de fortes concentrations en métaux, il peut stimuler la production de métallothioneine qui protège les cellules jusqu'à ce que les métaux soient évacués des tissus. La métallothioneine se complexe le plus souvent avec le cadmium, le cuivre et le zinc. Elle est présente en grande quantité dans le foie, ce qui permet au poisson de tolérer des doses importantes de métaux toxiques [37-39]. La figure 1 montre la chaîne de contamination.



**Figure 1:** Contamination de l'homme par le biais de la chaîne alimentaire (Ifremer, 2001)

### I.3. Devenir des métaux dans l'environnement aquatique

La pollution du milieu marin est essentiellement localisée dans la zone côtière où s'écoulent les déversements d'usines et des égouts. Les micropolluants minéraux ne s'accumulent pas dans l'eau elle-même, ils sont assez rapidement transférés dans les sédiments où ils sont en partie métabolisés par les organismes vivants et mis en circulation dans la chaîne alimentaire où leurs toxicités s'expriment (figure 1). L'irréversibilité de cette pollution est particulièrement préoccupante du fait qu'il est pratiquement impossible de récupérer aisément

ces métaux, une fois dans la nature ; leur rémanence est la cause d'une accumulation difficilement contrôlable [40].

#### **I.4. Impacts des métaux lourds sur la santé**

Parmi les éléments chimiques minéraux, les métaux occupent une place prépondérante dans notre monde moderne car ils interviennent dans la plupart des secteurs d'activité. Par ailleurs, ils sont, pour beaucoup d'entre eux, indispensables au monde vivant (fer, zinc...) parfois en très petite quantité (oligo-éléments essentiels). Certains de ces oligo-éléments (chrome, nickel, manganèse...) indispensables à petite dose, deviennent toxiques à forte concentration. Enfin, il y a des métaux comme le mercure, le plomb, et le cadmium qui sont uniquement toxiques pour les organismes vivants [41-44].

L'intoxication au cadmium, a été liée à la diminution, de la durée de la grossesse, du poids du nouveau-né et récemment, au dysfonctionnement du système endocrinien et/ou immunitaire chez l'enfant.

L'exposition au plomb, a été maintes fois, liée à un retard dans le développement neurocomportemental, tout comme le méthyl mercure, qui nuit au neuro-développement et implique des effets allant jusqu'à la mort du fœtus et au retard du développement cognitif [45].

Ce sont des polluants particulièrement visés, à cause de leur large distribution et leurs implications profondes dans la santé humaine [46].

### **I.5. Effets des métaux sur la vie aquatique**

Quelques métaux lourds, comme le fer, le cuivre, le zinc et le manganèse sont indispensables à la croissance et au bien-être des organismes vivants y compris de l'homme. Mais des effets toxiques peuvent survenir lorsque ces organismes sont exposés à des niveaux de concentrations supérieurs à ceux qu'ils requièrent normalement. D'autres éléments comme le plomb et le cadmium ne sont pas indispensables aux activités métaboliques et manifestent des propriétés toxiques [47].

La contamination de l'environnement aquatique par les métaux lourds peut avoir des effets toxiques aigus ou chroniques sur la vie aquatique. Les métaux peuvent être absorbés sous la forme inorganique ou sous la forme organique.

Pour certains éléments, comme l'arsenic et le cuivre, la forme inorganique est la plus faible. Pour d'autres, comme le mercure (Hg) et le plomb (Pb), les formes organiques sont les plus toxiques. A de faibles concentrations, beaucoup de métaux lourds, dont Hg, Cd, Pb, As et Cu inhibent la photosynthèse et la croissance du phytoplancton [47, 48].

### **I.6. Le caractère essentiel de certains métaux**

Les organismes vivants ont évolué en présence des éléments métalliques. Certains métaux sont, même, essentiels aux processus biologiques. Les métaux ont la propriété de se fixer sur des protéines et ainsi modifier la structure moléculaire et le mode d'action de ces dernières. Ces modifications structure peuvent être essentielles à la bonne fonctionnalité de certaines protéines (enzymes, pigments respiratoires), ou au contraire induire un effet toxique en les désactivant. Les organismes sont capables, dans une certaine mesure, d'utiliser et de réguler les concentrations en métaux qui leur sont essentiels. Des effets toxiques apparaissent lorsque cette régulation ne peut plus avoir lieu [49].

Il est important de différencier les métaux qui sont essentiels à la vie de ceux qui ne le sont pas ou dont on ne connaît pas de propriété vitale pour au moins une catégorie d'organismes. En effet, le caractère essentiel d'un métal à un organisme tout en ne l'étant pas pour d'autres [50].

### **I.7. Spéciation et biodisponibilité des éléments traces métalliques en milieu marin**

La spéciation et la biodisponibilité des métaux sont des notions intéressantes à connaître pour la compréhension du processus de bioaccumulation. En effet l'eau de mer contient en solution des combinaisons de tous les éléments chimiques (ions majeurs, matière organique, particules en suspension, etc.) qui sont en continuelle interactions, de ce fait le métal se trouve sous des formes physico-chimiques très diverses. L'ensemble des réactions de complexation entre l'élément chimique et la totalité des ligands présents dans le milieu correspond au processus de spéciation. La spéciation du métal contrôle sa toxicité et son assimilation par les organismes marins et affecte sa biodisponibilité [51].

L'absorption du contaminant par les organismes marins à partir de l'eau ou de la nourriture ingérée dépend de la forme chimique du métal, toutefois cette fraction qui est absorbée ne représente qu'une partie seulement du total présent dans le milieu, par conséquent elle est appelée fraction disponible, on définit donc la biodisponibilité comme étant la capacité à être intégrée au vivant. Elle varie selon les formes chimiques pour un même métal et dépend aussi des caractéristiques chimiques de l'eau tels que la température, le pH, la salinité etc [52].

## **I.8. Généralités sur les métaux étudiés**

Les organismes marins ont la capacité de concentrer plusieurs centaines de métaux. Il est donc fondamental de rechercher l'origine et le devenir de ces métaux si l'on veut connaître l'impact qu'ils peuvent avoir sur les organismes vivants.

Les métaux lourds sont les éléments métalliques de masse volumique élevée ( $\rho \geq 5 \text{g/cm}^3$ ) présents naturellement mais en quantités très faibles dans les sols, l'eau et l'air. Par extension, d'autres éléments toxiques sont rattachés à cette expression comme le zinc (Zn), qui est un métal toxique mais pas particulièrement lourd, ou l'arsenic (As) qui n'est pas un métal mais est très toxique [53].

Les caractéristiques de ces métaux sont définies par certains paramètres comme les propriétés physiques et chimiques, les propriétés biologiques et leur toxicité, leurs sources naturelles et anthropiques, leurs comportements géochimiques et leurs utilisations dans le domaine de l'industrie.

### **I.8.1. Les éléments métalliques**

#### **I.8.1.1. Le Zinc**

Le zinc est connu depuis l'antiquité. Son nom vient de l'allemand "Zink" qui signifie pointe. La métallurgie du zinc, pratiquée en Chine depuis le moyen âge, a été introduite à Bristol, en Angleterre, vers 1743.

### **I.8.1.1.1. Propriétés physiques**

Le zinc est un métal qui appartient au groupe IIB du tableau de classification périodique des éléments, de numéro atomique 30 et de masse atomique  $65,37 \text{ g.mol}^{-1}$ . Sa structure électronique est de  $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^2$ . En raison du remplissage complet de la couche 3d, le zinc est exclusivement présent sous l'état d'oxydation +2 avec un potentiel standard de  $-0,763 \text{ V}$  par rapport à l'Électrode Normale à Hydrogène (ENH). Ce qui correspond au couple  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ . Il a une densité égale à 7,14; sa température de fusion est de  $419,5^\circ\text{C}$  et celle d'ébullition de  $906^\circ\text{C}$ .

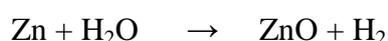
Le zinc se cristallise dans le système hexagonal; mais il se transforme à chaud vers  $150^\circ\text{C}$  en variété cubique. Il fond plus bas et est plus volatil que les métaux du groupe IIA. Le zinc est assez cassant à la température ordinaire, il devient malléable à  $150^\circ\text{C}$ . Cependant cette malléabilité disparaît lorsque la température s'élève vers  $250^\circ\text{C}$  où il devient très fragile et même pulvérisable au mortier [54].

### **I.8.1.1.2. Propriétés chimiques**

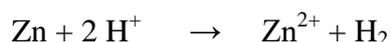
Le zinc est un métal blanc et brillant lorsqu'il vient d'être distillé dans le vide. Il se ternit rapidement au contact de l'air humide en se recouvrant d'une couche d'oxyde qui le protège d'une attaque plus profonde. Le zinc est assez fortement réducteur, il brûle dans l'air lorsqu'il est porté au rouge:



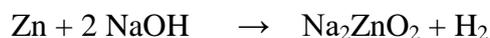
Le zinc réduit l'eau vert  $600^\circ\text{C}$ :



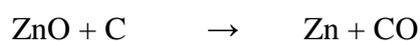
Plus électropositif que l'hydrogène, il est attaqué à froid par les acides non oxydants:



Il réagit également sur les bases alcalines en solution aqueuse, dans lesquelles il se dissout en passant à l'état de zincate:



L'oxyde de zinc est irréductible par l'hydrogène; le carbone ne le réduit qu'au rouge vif en mettant le zinc en liberté.



Les sels de zinc les plus courants (chlorures, sulfates et nitrates) sont solubles dans l'eau [55].

#### **I.8.1.1.3. Propriétés biologiques**

Le zinc est un élément essentiel au bon fonctionnement de tout l'organisme vivant. Il intervient dans l'activité de nombreuses enzymes, il est indispensable à un grand nombre de fonctions ou de situations physiologiques, aussi diverses que la croissance et la multiplication cellulaire, le métabolisme osseux, la cicatrisation des blessures, la reproduction et la fertilité, l'immunité et la gestation, le fonctionnement cérébral, la protection contre les radicaux libres, etc.

#### **I.8.1.1.4. Sources naturelles et anthropiques**

##### **❖ Sources naturelles**

Le zinc est présent dans l'écorce terrestre, notamment dans les roches volcaniques. Il existe plusieurs types de minerais :

- Sphalérite ou blende : c'est un sulfure de zinc, associé à du fer, du cadmium, du manganèse ou de l'arsenic,
- Calamine,
- Ghanite : il s'agit de l'aluminate de zinc.

##### **❖ Sources anthropiques**

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

Il est introduit dans les zones portuaires à partir de la dissolution des masses de zinc pur fixées sur les parties immergées des bateaux, pour en assurer leur protection contre la corrosion. De plus, certaines peintures antisalissure renferment des quantités importantes d'oxyde de zinc utilisé comme adjuvant anticorrosion [53].

#### **I.8.1.1.5. Devenir dans l'organisme**

##### **❖ Absorption**

Elle a lieu principalement au niveau du tractus intestinal. Dans les cellules intestinales, une partie du zinc est utilisé in situ, le reste est fixé sur les métallothioneines puis passe vers le sang.

##### **❖ Distribution**

Le zinc est majoritairement capté par le foie. Les os et les dents contiennent aussi beaucoup de zinc.

##### **❖ Excrétion**

Elle se fait principalement par voie fécale, l'excrétion urinaire étant faible.

#### **I.8.1.1.6. Comportements géochimiques**

Le zinc se présente sous forme d'hydroxyde divalent  $Zn(OH)_2$ , lorsque le pH est supérieur à 8. Il peut ainsi donner des complexes avec les ligands organiques ou se fixer sur les matières en suspension [55].

#### **I.8.1.1.7. Utilisations industrielles**

Le zinc est principalement utilisé pour les revêtements de protection des métaux contre la corrosion. Il entre dans la fabrication d'un certain nombre d'alliages: laiton, bronze, alliages légers.

Le zinc est également utilisé dans l'industrie chimique et pharmaceutique, la construction immobilière et les équipements pour l'automobile et les chemins de fer.

Les composés minéraux (oxyde, chlorure, chromate, cyanure, bromure) sont utilisés comme pigments, conservateurs du bois, agents mordants, accélérateurs de vulcanisation du caoutchouc, produits de photographies ou photocopies, ainsi que pour la fabrication d'allumettes.

Les dérivés organiques (acétate, stéarate, etc.) sont utilisés pour leurs propriétés antiseptiques et fongicides.

#### **I.8.1.1.8. Toxicité**

Il y a peu de conséquences sur l'exposition chronique, la dose toxique chez la plupart des animaux étant supérieure à 1000 ppm. Les principaux effets d'un excès de zinc dans l'organisme s'expliquent par les interférences de cet élément avec les métabolismes du cuivre et du fer principalement d'où les signes d'anémie. Par ailleurs le zinc peut avoir des effets protecteurs vis-à-vis d'autres métaux. Ainsi le zinc protégerait des effets du cadmium en stimulant la synthèse de métallothionnéines. De même, le zinc limite les effets inhibiteurs du plomb sur l'alanine déshydrogénase des hématies [56].

## **I.8.1.2. Le Fer**

### **I.8.1.2.1. Propriétés physico-chimiques**

Très répandu, le fer de couleur blanc grisâtre se trouve au quatrième rang des éléments de la croûte terrestre. Il appartient aux éléments de transitions. Il est assez soluble dans l'eau. Il a pour numéro atomique 26 et sa masse atomique est  $56 \text{ g.mol}^{-1}$ . Il a pour température de fusion  $1538^\circ\text{C}$  et pour température d'ébullition  $2831^\circ\text{C}$ . Il a pour configuration électronique  $[\text{Ar}]3d^64s^2$ , c'est pourquoi il peut avoir pour degrés d'oxydation +1 ; +2 ; +3 ; etc.

### **I.8.1.2.2. Sources de production**

Il provient le plus souvent de la corrosion des conduites d'aménées ou de l'emploi de sels de fer pour les traitements de coagulation-floculation, en particulier dans le cas d'une mauvaise maîtrise des opérations. Les sources artificielles sont le cuvelage des puits, les canalisations, les pompes, les réservoirs et autres objets faits en fonte ou en acier pouvant être en contact avec l'eau. Il peut provenir du lessivage des sols, des roches, des effluents industriels et du rejet des médicaments à base de fer.

### **I.8.1.2.3. Utilisations industrielles**

Le fer est largement utilisé dans la métallurgie et ses utilisations secondaires dans la chimie sont très variées. Le fer est un élément essentiel à la nutrition, il entre dans la composition des cytochromes, des porphyrines et des métallo-enzymes. Il entre dans la composition des alliages, il est utilisé dans les infrastructures et le bâtiment.

#### **I.8.1.2.4. Toxicité**

Le fer ne pose pas de risques pour la santé aux concentrations normalement présentes dans l'eau potable. Les effets toxiques liés à la quantité de fer alimentaire ingérée peuvent apparaître au-delà de 20 mg/kg de poids corporel. La dose létale chez l'homme est estimée à 250 mg/kg. Ainsi l'ingestion de grandes quantités de fer produit une hémochromatose ; dans cette affection, les mécanismes normaux de régulation n'agissent plus efficacement et il se produit des lésions de tissus par suite de l'accumulation du fer .On a toutefois observé, dans certains cas d'alcoolisme, des lésions tissulaires associées à des apports excessifs de fer provenant des boissons alcoolisées [57, 58].

L'ingestion de grandes quantités de comprimés à base de fer a déjà provoqué des intoxications chez de jeunes enfants. Puisque les comprimés de fer pour adultes contiennent parfois beaucoup plus de fer élémentaire que les comprimés pour enfants, l'ingestion accidentelle, par des enfants, de suppléments de fer destinés aux adultes peut provoquer une intoxication [59].

#### **I.8.1.3. Le Chrome IV**

##### **I.8.1.3.1. Propriétés physico-chimiques**

Le chrome est un métal gris-blanc (argenté), très résistant à l'usure. Il est produit à partir du chromite ( $\text{FeO} \cdot \text{CrO}_3$ ) par rôtissage et extraction sous forme de chromate qui est alors réduit en métal de chrome. La plupart des composés du chrome sont des solides à la température ambiante à l'exception du chlorure de chromyl ( $\text{CrO}^{2-}$ ), un liquide fumant, qui est un composé hexavalent du chrome.

Les propriétés chimiques du chrome diffèrent nettement selon l'état de la valence du métal. Il se rencontre sous forme métallique (valence zéro); et avec des valences pouvant varier de (+II) à (+VI). Cependant seuls le trivalent et l'héxavalent sont les plus souvent rencontrés. Le chrome divalent  $\text{Cr}^{2+}$  se transforme fréquemment et rapidement en chrome trivalent  $\text{Cr}^{3+}$  et en chrome héxavalent  $\text{Cr}^{6+}$ ; et les états (+V) se rencontrent seulement comme intermédiaire dans la conversion entre les états (III) et (VI). Le chrome a pour masse atomique 52, sa masse molaire est  $52 \text{ g.mol}^{-1}$ , sa masse volumique est  $7,15 \text{ g.cm}^{-3}$ ; sa température de fusion est de  $1875^\circ\text{C}$  et celle d'ébullition est de  $2672^\circ\text{C}$  [60].

#### **I.8.1.3.2. Sources de production**

##### **❖ Sources naturelles**

Le chrome se rencontre en petites quantités à l'état naturel dans tous les types de roches et de sols sous forme de  $\text{Cr}^{3+}$  solide et relativement inerte. Il est entraîné dans le milieu aquatique en quantités limitées par l'altération et l'érosion de ces matières. On peut noter aussi les poussières provenant des feux de brousse et les débris végétatifs [61].

##### **❖ Sources anthropiques**

Les déchets d'origine anthropique rejetés dans l'environnement peuvent être du chrome  $\text{Cr}^{3+}$  et du chrome  $\text{Cr}^{6+}$ . Ces déchets sont dus à la combustion de carburant, la transformation des produits chimiques etc.

#### **I.8.1.3.3. Utilisations industrielles**

Le chrome  $\text{Cr}^{6+}$  est utilisé principalement dans la métallurgie, mais aussi dans la technologie des réfractaires et dans l'industrie chimique, dans le traitement des métaux, en tannerie, en teinture, en céramique, en verrerie et en photographie.

#### **I.8.1.3.4. Sources de rejets dans l'environnement**

Les émissions de cette substance proviennent des sources naturelles et anthropiques.

Le chrome se rencontre en petites quantités à l'état naturel dans tous les types et de sols sous forme d'oxyde chromique  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Il peut être entraîné dans l'atmosphère en suspension de poussières et dans les eaux de surfaces par ruissellement, altération et érosion des matières.

Les sources anthropiques peuvent provenir :

- Des centrales thermoélectriques et autres installations de combustion ;
- Des raffineries de pétroles et de gaz ;
- Des fonderies des métaux ferreux.

#### **I.8.1.3.5. Propagation et devenir dans l'organisme**

La spéciation du chrome dans l'environnement dépend du potentiel redox, du pH, de la présence des composés oxydants ou réducteurs, de la cinétique des réactions redox, de la formation de complexes ou de sels insolubles et de la concentration totale en chrome.

Le chrome hexavalent  $\text{Cr}^{6+}$  est connu comme étant la forme la plus mobile du chrome dans les milieux terrestres et aquatiques, tandis que le chrome trivalent  $\text{Cr}^{3+}$  n'est généralement

pas transporté sur de grandes distances en raison de sa faible solubilité et de sa tendance à être absorbé dans la gamme de pH typique pour les sols et les eaux naturelles [62].

#### **I.8.1.3.6. Toxicité**

Le chrome s'accumule principalement dans les poumons, il est hautement toxique. Le chrome (+VI) pénètre les cellules à travers le système de transport des ions. Il est réduit en chrome (+III), une fois à l'intérieur de la cellule. Cette forme réduite du chrome est probablement un ultime agent génotoxique. Il est susceptible d'inciter des cassures au niveau du double brin de l'ADN [63-65].

#### **❖ Toxicité aiguë et chronique**

Une intoxication aiguë peut provoquer une tubulonéphrite. Une intoxication chronique au chrome développe des lésions cutanées et des muqueuses avec atteintes respiratoires allant jusqu'à des cancers broncho-pulmonaires [66].

#### **I.8.1.4. Le Cuivre**

Le cuivre est présent dans tous les milieux : eaux, air, sols et sédiments. Dans l'air, il est présent dans les poussières et les aérosols. Ces derniers proviennent de l'activité volcanique, de la dégradation de la matière organique (exemple feux de forêts), et des embruns marins [67].

La majeure partie du cuivre provient des activités de l'homme. Dans l'eau, il est introduit par lessivage des sols, de boues de station d'épuration et des déchets divers tels que

l'activité fongicide cuprique. La pollution par le cuivre vient surtout des exploitations minières, de l'agriculture [68].

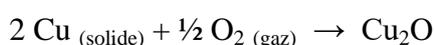
#### I.8.1.4.1. Propriétés physiques

De son nom du latin «cyprium aes» (métal de chypre), le cuivre de symbole Cu est un métal de la première série des éléments de transitions. Son numéro atomique 29 lui confère au groupe XI (IB, bloc d) dans le tableau de classification périodique avec une structure électronique de [Ar] 4s<sup>1</sup>3d<sup>10</sup>. Il a une masse molaire de 63,55 g.mol<sup>-1</sup> et une masse volumique de 8,95 g.cm<sup>-3</sup>. Le cuivre est le seul métal commun qui existe naturellement à l'état métallique. Il est malléable, ductile et résiste à la corrosion de l'air.

Ses deux isotopes naturels, les plus stables, sont le <sup>63</sup>Cu et le <sup>65</sup>Cu. A l'état métallique (Cu), il a une couleur rouge- orangée et sa structure cristalline est cubique à face centrée. Ses points de vaporisation et de fusion valent respectivement 2567°C et 1084°C. Le cuivre est un bon conducteur thermique (401 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) et électrique (59,6105 S.m<sup>-1</sup>) [69].

#### I.8.1.4.2. Propriétés chimiques

Le cuivre, métal peu oxydable, présente deux degrés d'oxydation possibles : Cu<sup>+</sup> et Cu<sup>2+</sup>. Le potentiel standard du couple Cu<sup>2+</sup>/Cu est supérieur à celui de l'hydrogène : + 0,337 V/EHN (Cu<sup>+</sup>/Cu : + 0,52 V). Il est peu soluble, ne réagit pas avec l'eau et n'est pas altéré dans l'oxygène gazeux. Cependant, le cuivre réagit avec l'oxygène de l'air en formant une couche d'oxyde de cuivre qui empêche la corrosion.

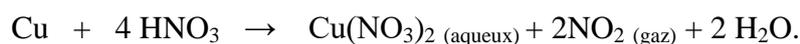


Le cuivre n'est ainsi pas corrodé par les solutions non complexantes. Par contre, les solutions acides ou alcalines renfermant des oxydants le corrodent et peuvent constituer des solutions de décapage (sulfochromique, sulfonitrique). En milieu neutre ou faiblement alcalin et oxydant, le cuivre se passivera par formation superficielle d'oxydes [67].

Le cuivre est attaqué par les acides tels que le sulfure d'hydrogène, l'acide chlorhydrique. A température ambiante la réaction est lente ; elle est plus intéressante quand la température augmente. La réaction provoque un dégagement d'hydrogène avec formation d'un sel.



L'acide nitrique est le composé divalent le plus efficace pour le cuivre avec dégagement de NO<sub>2</sub> (acide concentré) ou de NO (acide dilué).



#### **I.8.1.4.3. Propriétés biologiques**

Le cuivre est un oligoélément indispensable à la vie : l'homme et les animaux ont besoin d'absorber quotidiennement quelques milligrammes de ce métal. Le cuivre est présent dans des enzymes impliquées notamment dans la respiration cellulaire, les fonctions de neurotransmission, la biosynthèse des tissus conjonctifs, la défense contre les radicaux libres et le métabolisme du fer dans les cellules [67]. Le cuivre est surtout présent dans l'hémocyanine qui est un pigment respiratoire assurant le transport de l'oxygène chez certains Arthropodes comme les Crustacés et chez certains Mollusques comme les Bivalves qui ont de l'hémolymphe.

Il est indispensable pour assurer la formation de l'hémoglobine du sang. Le cuivre a des propriétés hygiéniques reconnues. Il élimine naturellement les micro-organismes comme les bactéries.

Ainsi, dans son quatorzième rapport, le comité mixte FAO/OMS d'experts des additifs alimentaires a conclu que, dans la mesure où l'apport quotidien n'excède pas 0,5 mg/Kg de poids corporel, il n'y a aucun effet délétère à craindre pour l'homme. La carence en cuivre peut entraîner, chez l'homme et les animaux, des anémies, des lésions cardiovasculaires et des anomalies osseuses [70-72].

#### **I.8.1.4.4. Toxicité**

Le cuivre est particulièrement toxique pour les micro-organismes. Lorsqu'il est présent sous forme ionique, il peut être toxique pour l'homme, les plantes et les invertébrés en milieu marin, même à faible dose.

Chez l'homme par exemple, un excès de cuivre peut provoquer des douleurs épigastriques, maux de tête, vomissements, hémorragies gastro-intestinales, diarrhées, etc. Des insuffisances rénale et hépatique peuvent survenir de manière secondaire.

#### **I.8.1.4.5. Comportement géochimique**

Il s'associe à la matière organique, aux oxydes de fer et de manganèse, et aux argiles. Dans l'eau de mer, le cuivre se trouve normalement à l'état d'oxydation +2 sous forme de chlorures, carbonates ou hydroxydes. Les sources de cuivre, hormis le cuivre natif, sont les sulfures (chalcopryrite :  $\text{CuFeS}_2$ , chalcosine :  $\text{CuS}_2$ ) et les carbonates (azurite :  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ , malachite :  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ) [73].

#### **I.8.1.4.6. Utilisation industrielle**

Du fait de la grande conductivité du cuivre métallique, 60% de sa production entre dans la confection de câbles ou circuits électriques. Le cuivre et ses alliages ne sont pas attaqués par l'eau ni par un grand nombre de produits chimiques [69].

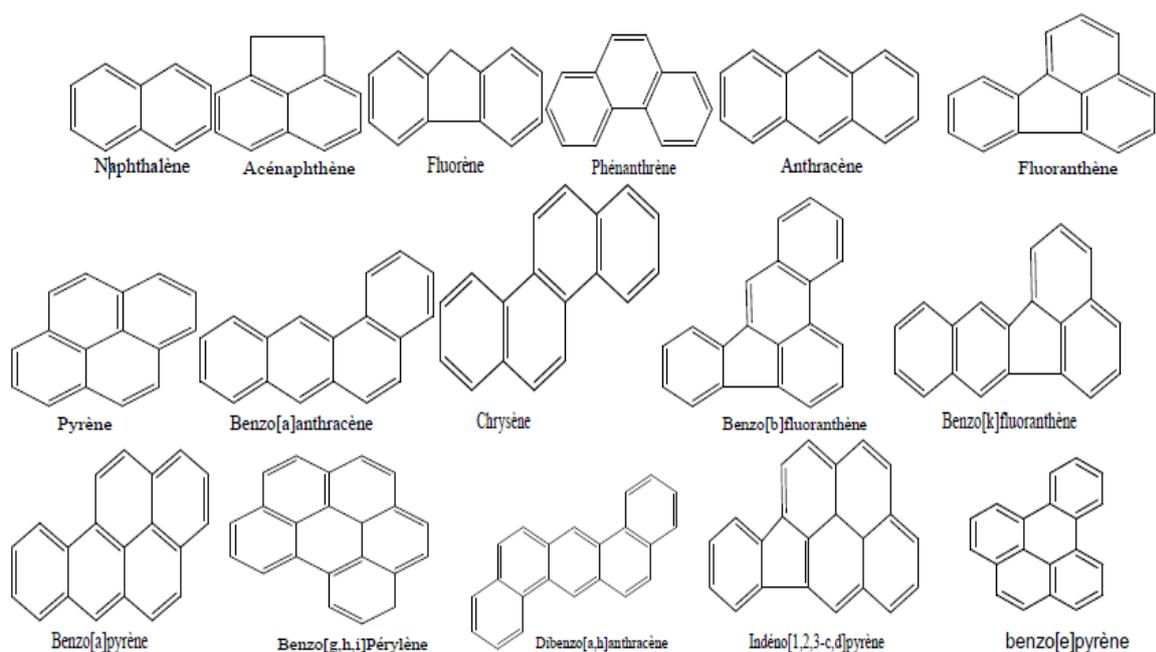
Cette propriété est mise à profit pour fabriquer des canalisations en cuivre ou des récipients et conteneurs pour de nombreuses industries. Le cuivre et ses alliages sont utilisés dans le bâtiment pour la plomberie (laiton et bronze) et les toitures, dans des machines industrielles comme les échangeurs thermiques. Lorsque le cuivre évolue en milieu marin, on l'allie généralement à de l'aluminium ou du nickel pour lui donner une bonne résistance à l'eau de mer. Les pompes et canalisations d'eau de mer utilisées sur les plates-formes pétrolières, à bord des navires, dans les centrales électriques du bord de mer, sont exclusivement en alliages de cupro-aluminium ou en cupro-nickel.

### **I.9. Généralités sur les polluants organiques**

#### **I.9.1. Généralités sur les HAPs**

##### **I.9.1.1. Définition**

L'expression " Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) " désigne, en général, des composés constitués d'atomes de carbone et d'hydrogène contenant au moins deux anneaux benzéniques dans leur structure (figure 2).



**Figure 2:** Liste des 16 HAPs prioritaires selon l'USEPA

### I.9.1.2. Propriétés des HAPs

Les HAPs sont divisés en deux catégories: les composés à faible masse moléculaire formée de moins de quatre anneaux et les composés à masse moléculaire élevée, avec quatre anneaux ou plus. Les HAPs purs sont des solides habituellement colorés, cristallins à la température ambiante. Les propriétés physiques des HAPs varient selon leur masse moléculaire et leur structure. Sauf dans le cas du naphthalène, leurs solubilités dans l'eau vont de très faibles à faibles et leurs tensions de vapeur, de faibles à modérément élevées. Leurs coefficients de partage octanol/eau ( $K_{ow}$ ) sont relativement élevés, ce qui dénote un important potentiel d'adsorption sur les matières particulaires en suspension dans l'air et dans l'eau, ainsi qu'un fort potentiel de bioconcentration dans les organismes [74, 75].

Généralement, les HAPs n'absorbent que faiblement dans le domaine des longueurs d'onde infrarouges comprises entre 7 et 14  $\mu\text{m}$  [76], qui sont les longueurs d'onde

habituellement absorbées par les produits chimiques ayant des incidences sur le réchauffement planétaire [77].

Les HAPs, naturels ou anthropiques, sont surtout produits par la combustion ou la pyrolyse de matières organiques; de très faibles quantités peuvent être produites par diagenèse ou biosynthèse. Des facteurs comme le type et la quantité de combustibles, la température, la durée de la combustion et la disponibilité de l'oxygène déterminent la nature et l'importance des HAPs formés [74].

### **I.9.1.3. Sources de la pollution par les HAPs**

Les HAPs se forment naturellement dans l'environnement par divers processus comme les réactions thermiques géologiques et les feux naturels. Les HAPs commencent dans tous les processus relatifs aux combustions incomplètes de combustibles basés sur le carbone et sont surtout émis pendant la combustion de charbon, d'huile, de bois et de gaz. Cependant, les activités humaines sont les sources les plus significatives. Ainsi les émissions de trafic constituent une source dominante de production de HAPs. En outre la fumée du tabac est aussi une importante source dans l'atmosphère intérieure. De grandes quantités de HAPs se forment lors de la combustion de cigarettes mais surtout de matériels, comme le bois pour des températures variant entre 500-700°C [78].

Les géochimistes distinguent les HAPs de source pétrogénique, quand ils sont issus de la combustion des carburants fossiles, ou pyrogéniques, quand les HAPs sont formés à des températures élevées, par la combustion incomplète de la matière organique.

Ainsi, il existe deux principales sources d'hydrocarbures: les hydrocarbures d'origine biogénique et les hydrocarbures d'origine anthropogénique [79].

### **I.9.1.3.1. Les hydrocarbures d'origine biogénique**

Les HAPs de nature indigène dans le milieu naturel sont issus de l'activité biologique, par l'aromatisation de la matière organique, formée par exemple lors du processus d'humification. Ainsi on distingue comme source :

- la pyrolyse à haute température de matériel organique;
- la diagenèse à température basse ou modérée de matériel organique sédimentaire pour former les fuels fossiles;
- la biosynthèse directe par les microbes et les plantes.

### **I.9.1.3.2. Les hydrocarbures d'origine anthropogénique**

Les HAPs exogènes sont issus de la migration du pétrole depuis les horizons profonds ou d'origine anthropique, comme le versement accidentel du pétrole et la combustion incomplète de la matière.

Les principales sources anthropogéniques des hydrocarbures dans l'environnement sont les effluents industriels, les eaux résiduelles, les opérations de charge et de décharge dans le transport maritime et la production de pétrole.

### **I.9.1.4. Pollution par les marées noires**

Les marées noires constituent aussi une source de contamination des océans et de l'environnement par les hydrocarbures aromatiques polycycliques. Le pétrole brut qui s'évapore au cours des premières heures après déversement et ce qui est photo-oxydé ou biodégradé avant et pendant les opérations de nettoyage représentent entre 30 et 50%.

Les opérations de confinement et de récupération en mer et sur le littoral ne permettent de récupérer que 20% du reste, 40% au mieux. Il subsiste donc, dans le milieu, au moins un tiers et parfois plus de la moitié du volume du polluant déversé, sous trois formes: dissoute pour la part minime des composants solubles, décantée au fond pour les composés lourds et adsorbée sur les sédiments, et à l'état de particules en suspension pour le reste.

Ce pétrole ne se présente pas, sous la forme d'une grande nappe épaisse et continue, dérivant sous la surface et menaçant le littoral. Les nappes d'origine sont en effet éparpillées par la houle, le vent et les courants.

Le pétrole vieilli interfère sur les espèces et les écosystèmes par simple effet mécanique, à l'image des débris d'asphalte d'une route arrachés par une crue et dispersés dans la nature.

En quantités importantes dans le sable d'une plage ou la vase d'un marais, le pétrole vieilli peut modifier les cycles saisonniers d'érosion et d'engraissement des sédiments, provoquant des effets localisés sur la faune.

Les marées noires constituent un véritable traumatisme pour les régions touchées. Ces pollutions ont un impact global à la fois écologique, économique et sanitaire. Les grandes marées noires sont des événements spectaculaires et tragiques, qui jalonnent l'histoire du transport maritime d'hydrocarbures. Celle du golfe du Mexique, survenue en septembre 2010, est classée parmi les plus désastreuses de l'histoire de l'humanité. Plusieurs naufrages de navires se sont également produits dont les plus récents sont: Prestige (novembre 2002, Espagne), Baltic Carrier (mars 2001, Danemark), Erika (décembre 1999, France).

### **I.9.1.5. Pénétration des HAPs dans l'environnement**

Les HAPs peuvent être libérés dans l'environnement par des phénomènes naturels comme les incendies de forêt, les éruptions volcaniques, la diagenèse et la biosynthèse. Les HAPs sont présents à l'état naturel dans des dérivés du charbon et du pétrole. Toutefois, on considère que les activités anthropiques constituent une importante source de rejet de HAPs dans l'environnement [80, 81]. Bien que la distribution et l'importance de certaines émissions de HAPs soient reliées à la densité de la population humaine (chauffage domestique, transport), d'autres émissions dépendent de la disponibilité de l'énergie (alumineries) ou de la présence de ressources naturelles (feux à l'air libre et brûlage agricole, incinérateurs de résidus de scierie).

Les estimations des émissions atmosphériques de HAPs au Canada sont basées sur l'examen de sources ponctuelles et diffuses de 45 secteurs [82]. Les incendies de forêt, qui représentent la plus importante source de HAPs dans l'environnement, ont libéré environ 2010 tonnes de HAPs dans l'atmosphère, soit 47% des émissions atmosphériques totales répertoriées.

Les alumineries constituent la deuxième source principale d'émissions de HAPs, comptant pour 21% (925 tonnes) des émissions. Au Canada, trois procédés sont en utilisation dans les alumineries, tous faisant appel au brai de goudron pour la réduction de l'alumine: le procédé Söderberg à goujons horizontaux (HSS), le plus ancien, le procédé Söderberg à goujons verticaux (VSS) et le procédé à anodes précuites. Grâce à des programmes de modernisation des usines, l'industrie canadienne de l'aluminium a réduit les émissions de HAPs attribuables au procédé HSS de 53% dans une période allant de 1983 à 1990.

Bien que le procédé HSS n'ait été utilisé que pour 20% de la production totale d'aluminium au Canada, il comptait pour les trois quarts des HAPs émis par l'industrie de l'aluminium.

Parmi les autres sources importantes de rejets de HAPs dans l'air ambiant, notons le chauffage domestique au bois (474 tonnes/an), le brûlage en milieu agricole et les feux à l'air libre (358 tonnes), l'incinération des résidus de bois par les scieries utilisant des fours wigwams (249 tonnes) et le transport (201 tonnes).

Les sources de rejets de HAPs dans l'eau et le sol sont diverses et comprennent les processus de dispersion de matières créosotées [83, 84], les déversements d'hydrocarbures accidentels, les précipitations et les dépôts atmosphériques, les procédés industriels (créosote, brai de goudron, asphalte et épandage des boues) [85-89], les effluents municipaux et l'élimination par enfouissement de déchets contenant des HAPs [90-94].

Les HAPs peuvent également atteindre les eaux souterraines ainsi que les eaux superficielles douces et marines par lixiviation à travers le sol, ainsi que par ruissellement en surface [92].

L'évaluation des taux de dépôts de HAPs sur les surfaces terrestres et aquatiques du nord-est des États-Unis, dans des secteurs non urbains, se situe entre 0,8 et 3 ng.cm<sup>-2</sup> par année et jusqu'à 35 ng.cm<sup>-2</sup> par année sur les sites les plus près des régions urbaines [95, 96]. Il est estimé à 484 tonnes/an la quantité des HAPs qui pénètrent dans les Grands Lacs par suite du dépôt sec de HAPs provenant de sources canadiennes et américaines [97].

En Afrique les agressions vis-à-vis de l'homme et de son environnement sont d'autant plus sévères. En effet:

- la plupart des unités industrielles dans nos pays en voie de développement ne sont pas conçues pour répondre aux nouvelles exigences vis-à-vis de l'environnement;
- les rejets solides, liquides et gazeux ne sont pas traités avant leur déversement dans les milieux récepteurs (air, eau, sol);

- l'absence de données statistiques traitant de l'ampleur de la pollution par les hydrocarbures.

Au Sénégal, les sources d'émission de HAPs dans l'environnement peuvent être d'origine pyrolytique: trafics urbains assurés par les véhicules à essence et diesel, émissions industrielles, chauffage domestique, incinération des déchets solides en milieu urbain. Ils peuvent également avoir une origine pétrogénique: trafics de produits pétroliers à travers les plans d'eau continentaux et les trafics maritimes.

#### **I.9.1.6. Impact des HAPs dans l'environnement**

A l'exception de certains composés plus légers qui se volatilisent à partir de l'eau ou du sol, les HAPs sont relativement non volatils et peu solubles dans l'eau. Dans l'atmosphère, on les trouve principalement adsorbés sur des matières particulaires qui peuvent être éliminées par dépôt sec ou humide dans l'eau ou le sol. Les HAPs rejetés dans le sol sont adsorbés sur les matières particulaires et sont, soit lentement dégradés par l'activité microbienne, soit, transportés par l'écoulement superficiel avec les matières sur lesquelles ils sont adsorbés. Ainsi les HAPs sont classés comme polluants persistants [98].

Dans les réseaux aquatiques, les HAPs sont généralement adsorbés sur des matières en suspension ou sur des sédiments, où ils persistent. Par conséquent, bien que la plupart des HAPs soient libérés dans l'atmosphère, les sédiments constituent le principal point de concentration de ces polluants.

### I.9.1.7. Impact des HAPs dans l'eau

Les HAPs dans la colonne d'eau, comme dans le cas de l'atmosphère, sont généralement associés à des matières particulaires [99-101]. Les principaux processus régissant le devenir des HAPs dans l'eau sont la volatilisation, la photolyse, l'hydrolyse, la biodégradation, l'adsorption sur les matières particulaires et, enfin, la sédimentation. Le taux de volatilisation dépend des conditions atmosphériques, des mouvements de l'eau et de la masse moléculaire des composés. Les HAPs peuvent être biodégradés dans l'eau. Les HAPs à faible masse moléculaire peuvent être volatilisés à partir de l'eau, comme l'indiquent les demi-vies de volatilisation du naphthalène (de 0,4 à 3,2 heures) et de l'anthracène (17 heures). Toutefois, un HAP dont la masse moléculaire est élevée, comme le pyrène, a une demi-vie de volatilisation comprise entre 115 heures et 3,2 ans [102].

La plupart des hydrocarbures déversés dans l'eau se volatilisent [103]. Leurs demi-vies estimatives varient de 0,5 à 20 jours pour le naphthalène et de 0,6 à 5,2 ans pour le pyrène dans des conditions aérobies. On observe aussi des réactions de photo-oxydation dans l'eau, avec des demi-vies estimatives de 8,6 jours à 1,2 ans pour le benzo[a]pyrène [104] et de 0,1 à 4,4 ans pour l'anthracène [105]. Dans la colonne d'eau, la sédimentation constitue le principal mécanisme d'élimination pour la plupart des HAPs [103].

Les caractéristiques des HAPs étudiés, sont liées à leur structure et à leur masse moléculaire. Ils sont très peu solubles (lipophiles). Leur solubilité est caractérisée à l'aide du coefficient de partage octanol-eau ( $K_{ow}$ ) : rapport de concentration d'un composé (i) dissous à saturation dans le solvant n-octanol et l'eau.

Plus le coefficient est élevé, moins le composé est soluble dans l'eau et plus son affinité pour les lipides est élevée. La solubilité des composés varie de  $7,2 \cdot 10^{-3}$  mmole.L<sup>-1</sup>

(phénanthrène, Log Kow= 4,6) à  $6,9 \cdot 10^{-7}$  mmole.L<sup>-1</sup> (indénol [1, 2,3-c, d] pyrène, Log Kow = 7,0) [106].

Les résultats de suivi du naufrage de l'Erika révèlent une contamination des masses d'eaux océaniques par, les HAPs, les composés les plus toxiques du fuel. Les niveaux maximaux ont augmenté jusqu'à 20 fois par rapport aux niveaux avant le naufrage.

Par ailleurs, c'est dans les zones côtières qu'on observe une contamination persistante, montrant que les hydrocarbures du fuel échoué sur les côtes diffusent lentement dans l'eau.

#### **I.9.1.8. Impact des HAPs dans les sédiments**

Les côtes maritimes constituent le réceptacle de matières organiques naturelles comme anthropogéniques provenant des rivières, de l'atmosphère et du sol. On estime à environ 0,4 Gigatonne, la quantité de carbone organique déversée dans la mer. Les hydrocarbures aromatiques sont les composantes les plus importantes des matières organiques, qui arrivent en milieu marin. Ils sont rapidement adsorbés par les particules et passent dans les sédiments, qui constituent un réservoir pour ces composées [107]. Du fait de leur forte hydrophobicité et leur stabilité chimique, la solubilité des HAPs dans l'eau de mer qui est très faible, diminue avec l'augmentation de leur poids moléculaire. Ainsi, certains composés s'associent avec les particules et matériels dissous puis se déposent dans les sédiments [108].

La taille des particules est un facteur très important dans l'accumulation des hydrocarbures dans les sédiments. Les particules fines, du fait de leur importante surface superficielle effective, ont une grande capacité d'adsorption. Elle est faible pour les sédiments sableux [109]. De plus les HAPs sont fortement adsorbés par les sédiments. La force d'adsorption dépend du temps de séjour des hydrocarbures.

Les sédiments sont le point de fuite environnemental final pour les HAPs où ils persistent et se transforment très lentement [110]. Les demi-vies de biodégradation de HAPs liés à des sédiments sont comprises entre 0,3 et 129 jours pour le naphthalène et entre 0,3 et 58 ans pour le benzo[a]pyrène [111]. Les HAPs dans les sédiments sont relativement stationnaires. Près de Seattle, dans l'État de Washington, 63% des HAPs liés à des particules ont été observés au fond du détroit Puget à moins de 100 mètres de leur point de rejet [112].

Néanmoins, les sédiments peuvent être partiellement remis en suspension et ensuite déplacés par des processus de transport [113, 114].

Dans les sédiments, les HAPs sont présents sous forme dissoute, complexés à la matière organique dissoute ou adsorbés sur les particules. La répartition entre la phase dissoute et particulaire est définie par le coefficient de partage  $K_p$  [115]: rapport de concentration d'un composé (i) adsorbé à la phase solide (sédiment) et dissous dans l'eau à l'équilibre.

Les HAPs ont tendance à s'associer aux particules en suspension et à s'accumuler dans les sédiments, une fois introduits dans l'environnement aquatique. Ce phénomène est accentué par la teneur en matière organique du sédiment [116-118]. Pour en tenir compte le coefficient de partage  $K_p$  est normalisé par rapport à la quantité de CO, c'est le coefficient  $K_{oc}$  [119].

#### **I.9.1.9. Impact dans les invertébrés**

Dans le cas des invertébrés aquatiques, la présence de cinq HAPs a été décelée dans l'eau chez le cladocère *Daphnia pulex*, après une exposition d'une heure. On a également observé chez plusieurs invertébrés la bioconcentration de HAPs provenant des sédiments, surtout dans les cas où les charges de HAPs dans les sédiments étaient élevées [120, 121]. Il peut aussi y avoir un phénomène de biotransfert par voie alimentaire: 44% de la teneur en benzo[a]pyrène de la diatomée *Thalassiosira pseudomona* ont été transférés aux larves des

clams *Mercenaria mercenaria* en 24 heures [122]. La vitesse d'élimination des HAPs chez les invertébrés aquatiques est beaucoup plus faible que le taux d'adsorption, ce qui explique la longue demi-vie des HAPs chez les invertébrés. Par exemple, chez la moule *Mytilus edulis*, les demi-vies de dépuración pour le benzo[a]pyrène, le benzo[a]anthracène et le fluoranthène étaient de 15, 18 et 30 jours, respectivement [123].

Des échantillonnages de deux espèces de bivalves, la moule et l'huître, de deux gastéropodes, la littorine (le bigorneau) et la nucelle, d'un échinoderme, l'étoile de mer, et de populations de foraminifères ont permis de préciser les réactions biologiques mises en place par ces organismes pendant l'échouage du pétrole et dans les mois qui ont suivi. Les résultats montrent que les différentes espèces ont mis en place des défenses immunitaires liées au stress ou à l'activité de détoxification. Cependant, elles ne réagissent pas toutes de la même façon et pas toutes au même moment.

La sole *Solea solea* est une espèce caractéristique des habitats côtiers pollués par l'Erika. Le couplage d'observations in situ avec des expositions en milieu contrôlé a montré que des pertes de fonctionnalités durables à l'échelle de l'individu sont masquées à l'échelle de la population.

#### **I.9.1.10. Impact des HAPs dans les poissons, les oiseaux et les mammifères marins**

En plus de la bioconcentration directe à partir de l'eau, il peut également y avoir absorption à partir des aliments, comme observé chez la sole anglaise (*Parophrys vetulus*) [123]. Toutefois, la bioamplification des HAPs dans les chaînes alimentaires aquatiques n'est pas prévue, étant donné que l'élimination des HAPs et de leurs métabolites est relativement rapide chez les poissons [124]. Après une exposition de 5 heures à des HAPs, les demi-vies de

dépuration chez le crapet à oreilles bleues (*Lepomis macrochirus*) étaient de 17 heures dans le cas du  $^{14}\text{C}$ -anthracène et de 67 heures dans le cas de  $^{14}\text{C}$ - benzo[a]pyrène [125]. Chez les alevins de la morue (*Gadus morhua*), les demi-vies étaient inférieures à 24 heures pour le  $^{14}\text{C}$ -naphtalène et le  $^{14}\text{C}$ -benzo[a]pyrène [126].

Dans le golfe de Gascogne, l'évolution numérique des populations d'oiseaux et de cétacés, montre que les espèces à forte abondance et qui ont été les plus touchées, en terme de nombre d'individus recueillis à la côte, n'ont pas diminué en mer durant les deux années suivant la pollution de l'Erika.

En revanche, des espèces d'oiseaux dont les effectifs sont plus faibles en mer et qui ont été peu retrouvées à la côte (plongeurs, macreuse noire, pingouin...) ont diminué de manière importante (20% à 80%). Les cétacés abondants (dauphin commun, globicéphale noir) ne présentent pas de diminution d'effectifs significative après la pollution.

Les changements de la répartition spatiale des oiseaux marins permettent d'identifier les principaux mécanismes d'évolution des secteurs sensibles: abandon ou rétraction (baie de Vilaine, Archipel Houat Hoedic...), déplacement (Plateau de Rochebonne) et renforcement (Nord Fosse de Capbreton) des zones fréquentées. Cela suggère une redistribution des populations au sein du golfe de Gascogne en fonction du niveau d'atteinte des écosystèmes par la pollution de l'Erika. Cela traduit à l'échelle régionale des modifications des ressources trophiques en poissons et invertébrés, pélagiques, démersaux ou benthiques. Dans tous les cas, la richesse spécifique, la diversité et la biomasse des peuplements sont maximales dans les eaux côtières.

### **I.9.1.11. Devenir des HAPs dans l'environnement**

Il existe actuellement peu de travaux sur la réactivité des hydrocarbures adsorbés sur la phase particulaire. Les études de mécanismes de photodégradation des HAPs particulaires sont difficiles car les informations sur la composition des particules sont généralement incomplètes. De plus, celle-ci varie considérablement selon la source des particules. En effet, le temps de vie des HAPs va dépendre principalement de la nature, de la morphologie et de la taille des particules sur lesquelles ils sont adsorbés. La réactivité des HAPs adsorbés est aussi influencée par les conditions atmosphériques incluant la température, l'intensité de la radiation solaire et les concentrations d'eau ou d'oxydants. Même si la lumière semble être un facteur important dans la dégradation des HAPs, la connaissance des réactions se produisant en phase hétérogène avec les radicaux libres dans l'atmosphère semble déterminante. Sachant que la toxicité des HAPs est très variable selon les composés considérés, il est primordial de mettre en évidence les différents produits d'oxydation formés, car ils sont principalement responsables de cette toxicité. Ainsi, les dérivés nitrés des HAPs (nitro-HAP) formés secondairement lors des réactions avec les composés oxydants de l'atmosphère (OH, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) sont fortement cancérigènes et mutagènes, alors que leurs HAPs parents ne le sont pas forcément tous [127].

Les HAPs qui atteignent le milieu aquatique se dégradent ou sont éliminés par évaporation, photo-oxydation et dégradation métabolique avec des micro-organismes, des champignons ou des animaux. Le processus de dégradation des HAPs dans l'environnement est très lent. Ainsi, ils peuvent être absorbés par certains organismes marins ou s'incorporer dans les sédiments. Cependant l'état de la pollution du milieu dépend des sources d'émission des HAPs.

### I.9.1.12. Toxicité des HAPs

Il est démontré que les produits contenant des mélanges de HAPs sont cancérigènes. Plusieurs études épidémiologiques ont mis en évidence une augmentation de la mortalité par suite de cancer du poumon chez des individus exposés aux émissions de fours à coke, de goudrons pour l'étanchéité des toitures et de fumée de cigarette [128-130]. Tous les échantillons contenant des hydrocarbures comme le benzo[a]pyrène, le benzo[a]anthracène, le benzo[b]fluoranthène, le benzo[a]phénanthrène et le dibenzo[a,h]anthracène ainsi que d'autres HAPs, sont potentiellement cancérigènes. Mais on rencontre également d'autres produits chimiques cancérigènes avérés et potentiellement cancérigènes, promoteurs de tumeurs, initiateurs et co-cancérigènes tels que les nitrosamines, le goudron de houille et la créosote. Bien qu'il ne soit pas possible d'évaluer la contribution individuelle d'un HAP au caractère cancérigène global de tels mélanges, il existe des preuves qualitatives du fait que les mélanges contenant des HAPs peuvent causer le cancer chez l'homme.

De plus, plusieurs HAPs comme le benzo[a]anthracène, le benzo[a]pyrène, le dibenzo[a,h]anthracène ont induit le cancer chez l'animal par voie orale. D'autres HAPs comme le benzo[a]anthracène, le benzo[a]phénanthrène, le benzo[b]fluoranthène, le

benzo[a]pyrène, le dibenzo[a,h] anthracène, et l'indéno[1, 2, 3, c-d] pyrène produisent le même effet par voie cutanée ou respiratoire [131-133].

Les données disponibles sont considérées comme suffisantes pour une évaluation préliminaire de la cancérogénicité des poumons. Cependant elles ne permettent pas d'obtenir des estimations de l'exposition aux HAPs ou du pouvoir cancérigène de ceux-ci dans les voies gastro-intestinales après ingestion.

La fumée de tabac est une source significative d'exposition aux HAPs. De même, la population non fumeuse est exposée. Le milieu professionnel constitue également pour beaucoup d'ouvriers une source de contamination.

Les niveaux et les profils de contamination aux HAPs dépendent, en grande partie, du type d'industrie, des tâches de travail effectuées dans l'industrie et du temps d'exposition.

### **I.9.1.13. Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques étudiés**

Les hydrocarbures recensés actuellement sont très nombreux et se présentent sous plusieurs formes. Plus de 1000 HAPs sont susceptibles d'être rencontrés dans l'environnement [134]. De ce nombre, 26 HAPs représentant plus de 90-95% de la somme des HAPs des mélanges, sont utilisés pour établir le profil général de ces contaminants [135]. Parmi ceux-ci, seize d'entre eux ont été classés, par l'Agence Américaine pour la Protection de l'Environnement (EPA/US) et le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) [136, 137], comme éléments prioritaires à chercher dans les eaux, les sols et l'air.

Dans ce travail, nous avons extrait et analysé les HAPs listés ci-dessous:

Naphtalène (Nap), Acénaphène (Ace), Fluorène (Flu), Phénanthrène (Phe), Anthracène (Ant), Fluoranthène (Fla), Pyrène (Pyr), Benzo[a]anthracène (BaA), Benzo[b]fluoranthène (BbF), Benzo[k]fluoranthène (BkF), Benzo[a]pyrène (BaP), Benzo[g, h, i]pérylène (BghiP), Dibenz[a, h]anthracène (DahA) et Indéno[1, 2, 3]pyrène (Ipy), Coronene.

Les raisons du choix de ces éléments sont multiples. En effet il existe beaucoup plus d'informations sur eux que sur les autres. En plus ils sont suspectés d'être plus dangereux et présentent un haut risque d'exposition et de contamination. Ainsi dans plusieurs analyses, leur teneur est plus importante que celle des autres hydrocarbures. Smith et al, cités par Cavalieri [138], ont présenté, en 1996, un protocole établissant les limites de toxicité, de quelques

composés aromatiques en milieu marin (sédiments et organismes), appelées niveaux d'effet seul (TEL) (tableau I).

**Tableau I :** Niveau d'effet seuil des HAPs en milieu marin

<b>HAPs</b>	<b>TEL (<math>\mu\text{g.kg}^{-1}</math>)</b>
Naphtalène	40
Acénaphtylène	10
Acénaphène	10
Fluorène	20
Phénanthrène	90
Anthracène	50
Fluoranthène	110
Pyrène	150
Chrysène	110

Ainsi l'établissement de normes est nécessaire pour le contrôle de la teneur des HAPs rejetés dans l'environnement et éviter la contamination de certaines espèces qui évoluent dans des matrices, comme les poissons.

## **I.9.2. Généralités sur les pesticides**

### **I.9.2.1. Nature et propriétés physico-chimiques générales des pesticides**

Les pesticides sont des substances ou préparations permettant de lutter contre les ennemis des cultures et des produits récoltés. Leur composition élémentaire et leur structure chimique très variées sont à la base de propriétés physico-chimiques et biologiques très diverses. Ces propriétés, en particulier chimiques, conditionnent leur comportement dans l'environnement. Selon la nature chimique, il existe trois catégories de pesticides que sont les pesticides inorganiques, les pesticides organométalliques et les pesticides organiques. Ces derniers constituent, de loin, le groupe le plus important et représentent l'essentiel des pesticides utilisés en agriculture.

### **I.9.2.2. Nature chimique des pesticides organiques**

Les pesticides organiques appartiennent à diverses familles chimiques regroupant chacune un ensemble de molécules dérivées d'un groupe d'atomes qui constituent une structure de base. Il existe actuellement plus de 80 familles chimiques constituées par un nombre de substances très variable dont certaines représentées par un seul pesticide [139].

Cependant, il faut noter qu'il n'existe pas de relations univoques simples entre une famille chimique et les propriétés des molécules qui ne dépendent pas seulement de l'existence d'un groupe fonctionnel caractéristique mais aussi de celle de motifs moléculaires particuliers (noyaux aromatiques ou chaînes aromatiques, par exemple).

### **I.9.2.3. Introduction des pesticides dans l'environnement aquatique**

L'utilisation de produits phytosanitaires est à l'origine des concentrations anormales de pesticides ou de produits apparentés dans l'environnement et, en particulier, dans les ressources en eau. Ils proviennent non seulement de l'utilisation en agriculture mais également d'autres activités : entretien d'espaces verts par les collectivités locales, désherbages des voies ferrées, accotements des routes et autoroutes par les services publics, entretiens des jardins par les particuliers [140-143].

L'introduction des pesticides dans l'environnement aquatique peut se faire de manière directe ou indirecte. L'introduction directe est, en général, ponctuelle et peu fréquente ; elle peut résulter d'accidents mais aussi correspondre à des traitements de cultures inondées ou situées à proximité d'un cours d'eau [144].

Le cas général reste celui de l'introduction indirecte liée au traitement d'une zone éloignée du milieu aquatique. La contamination des ressources en eaux «brutes», utilisées pour la production d'eau potable provient du lessivage des végétaux traités et des sols par la pluie qui ensuite ruisselle dans les eaux de surface (rivières, fleuves, lacs ...) et des phénomènes d'infiltration qui s'effectuent vers les eaux souterraines [145].

### **I.9.2.4. Devenir des pesticides dans l'environnement**

L'évolution des pesticides dans l'environnement dépend de leurs propriétés physico-chimiques (solubilité,  $K_{OC}$ ,  $DT_{50}$ , ...) ainsi que des caractéristiques pédoclimatiques et topographiques du terroir (structure, texture du sol, matière organique, biodiversité, microorganismes...). Après épandage, ils atteignent le sol où ils peuvent être soumis à des processus de rétention, de transfert vers les eaux souterraines et de transfert vers l'atmosphère

par volatilisation ou érosion. Ils peuvent aussi faire l'objet de dégradation biologique par les microorganismes du sol (biodégradation) et de dégradation abiotique (réactions d'hydrolyse, d'oxydoréduction, de photodégradation).

#### **I.9.2.5. Transfert des pesticides vers les eaux souterraines**

La présence des pesticides dans les eaux souterraines a été mise en évidence dans beaucoup de travaux. Les processus impliqués sont divers et les quantités transférées sont fonction des caractéristiques physico-chimiques des pesticides et des sols mais aussi des conditions climatiques [146].

#### **I.9.2.6. Risques environnementaux liés à l'utilisation des pesticides**

Lors des traitements ou des transferts ultérieurs, les pesticides pénètrent dans les compartiments de l'environnement entraînant différents types de pollution pouvant avoir des effets négatifs sur les organismes vivants. Pour l'homme, seuls les risques toxicologiques indirects provenant de son environnement et dus à la présence de substances toxiques dans le milieu naturel, les aliments et l'eau de boisson sont considérés comme risques environnementaux.

#### **I.9.2.7. Risques de pollution des sols**

Les pesticides se retrouvent dans le sol par application directe, retombées atmosphériques, dérive au moment des applications. Comme nous l'avons mentionné précédemment, leur transport, persistance ou dégradation dans ce milieu dépend de leurs

propriétés physico-chimiques et des propriétés physico-chimiques et biologiques du sol. Ces facteurs vont affecter l'adsorption/désorption, la volatilisation, la dégradation, l'absorption par les plantes, le ruissellement et la lixiviation des pesticides.

Certains pesticides comme les organochlorés ont une persistance dans le sol pouvant varier de quelques heures à plusieurs années. Ainsi, bien que leur utilisation ait été interdite ou restreinte depuis des années dans beaucoup de pays, ils continuent d'être détectés dans les sols [147, 148]. En Inde, Mishra et al. ont rapporté des concentrations moyennes en HCH total et DDT assez élevées dépassant 705 ng/g. En Chine, dans une étude réalisée dans des parcs urbains, Li et al. ont trouvé des teneurs élevées en pesticides organochlorés, en particulier le DDT et le HCH. Cette contamination a été attribuée à l'usage de l'HCH technique, du lindane, du DDT technique et du dicofol contenant des impuretés de DDT [149]. Dans la même rubrique, des pesticides de la famille de l'endosulfan et du DDT figuraient parmi les pesticides les plus détectés dans les sols bien que leur application récente n'ait pas été signalée [150].

Dans le sol, les pesticides peuvent s'adsorber sur la matière organique ou les particules d'argile qui les rendent moins mobiles, moins biodisponibles, moins accessibles à la biodégradation et par conséquent plus persistants. Ce processus peut aboutir avec le temps et une répétition des applications à la formation de résidus liés non-extractibles. Bien que ces résidus liés n'aient qu'une faible signification en raison de leur caractère inactif et nonbiodisponible, ils peuvent être parfois libérés en cas de changement du pH du sol ou d'addition d'engrais azotés. Des possibilités d'absorption et de remobilisation de ces résidus par les plantes et les vers de terre existent également [151].

### **I.9.2.8. Risques de pollution des eaux**

Les pesticides entrent en contact avec l'eau par dérive au moment de l'application, ruissellement à partir des surfaces traitées, lixiviation au cours des infiltrations, ou par dépositions atmosphériques humides ou sèches. La contamination des eaux dépend essentiellement des propriétés du pesticide, des caractéristiques du sol, des conditions climatiques mais aussi de la distance du site d'application à la source d'eau. Sa distribution spatiale et temporelle est fonction des schémas d'exploitation de la terre et des pesticides utilisés.

Des contaminations des eaux de surface et de puits ont été notées au niveau de sites proches de terres agricoles dans le monde [152, 153]. En général, les composés fréquemment retrouvés étaient l'atrazine, la simazine, l'alachlore, le métolachlore, le trifluraline, le diazinon, le parathion méthyle, le lindane, l'endosulfan et l'aldrine.

Les eaux superficielles étaient généralement plus polluées que les eaux souterraines surtout près des sites agricoles ou urbaines.

En France, des pesticides ont été détectés dans 91% des points de suivi de la qualité des cours d'eau, 75% des points de suivi des plans d'eau et 70% des points de suivi des eaux souterraines entre 2007 et 2009. Le niveau de contamination était plus important dans les rivières que dans les eaux souterraines. La concentration totale en pesticide était supérieure à  $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$  sur 18% des points de mesure en rivières et sur 3,8% des points en eaux souterraines. Les régions les plus touchées étaient les zones de grande culture céréalière et viticole. Les substances les plus fréquemment rencontrées aussi bien dans les cours d'eau que dans les eaux souterraines étaient, dans la quasi-totalité des cas, des herbicides. Pour les cours d'eau, 11% des points de prélèvement ne respectaient pas les normes pour au moins une des 18 substances ou groupe de substances retenus. Deux substances, le diuron et l'isoproturon, sont responsables

des trois-quarts des dépassements de norme. Dans le cas des eaux souterraines, près de 18% des points suivis ne respectaient pas les normes de qualité et cette situation concernait l'ensemble du territoire métropolitain, la contamination n'épargnant que les zones de socle [154].

Des teneurs élevées de chlordécone ont été, également, détectées au niveau des côtes, des rivières, des sédiments et des eaux souterraines de la Martinique dues à son application massive dans les plantations de bananes [155].

Dans une étude conduite dans le district de Washington aux USA en 2005 et 2008, l'U.S. Geological Survey (USGS) a rapporté la présence de 27 pesticides dans les eaux souterraines. Les molécules détectées étaient des herbicides ou des insecticides dont certains étaient interdites d'utilisation. Les classes d'herbicides les plus fréquemment détectées étaient celles des triazines (atrazine, simazine, l'atrazine déséthyl), des chloroacétanilides (métolachlor, acétochlor) et des urées substituées (diuron, fluométuron, metsulfuron). Pour les insecticides qui étaient détectés dans 38% des puits, les principales familles représentées étaient les organochlorés (p, p'-DDD, DDT, chlordane, dieldrine...) et les organophosphorés (chlorpyrifos) [156].

L'atrazine et l'endosulfan ont été très souvent retrouvés dans les eaux de surface en Australie en raison d'une forte utilisation. Les autres pesticides retrouvés incluaient le profénofos, le diméthoate, le chlordane, le diuron, le prométryne et le fluométuron [157].

## **I.9.2.9. Règlementation des résidus de pesticide dans l'eau et les aliments**

### **I.9.2.9.1. Définition d'un résidu de pesticide**

Selon le Codex alimentarius, un résidu de pesticide désigne toute substance présente dans les aliments, les produits agricoles ou les aliments fourragers par suite de l'utilisation d'un pesticide. Ce terme englobe tous les dérivés du pesticide comme les métabolites, les produits de dégradation, les impuretés possédant des propriétés toxicologiques significatives [158].

Deux aspects peuvent être mis en exergue dans la définition du résidu, un aspect analytique et un autre toxicologique. En effet, la définition doit être appropriée pour le contrôle de conformité aux LMR et doit inclure les composés présentant un intérêt toxicologique dans l'évaluation du risque. Dans un but analytique, il est important, avant tout, de connaître l'état prédominant dans lequel le résidu est présent sous forme de matière active ou d'un ou de plusieurs métabolites. Dans le dernier cas, les métabolites sont plus appropriés pour définir le résidu. L'inclusion des métabolites dans la définition du résidu est pertinente surtout s'ils ont des propriétés toxicologiques ce qui autorise, alors, à les prendre en considération dans l'évaluation du risque alimentaire.

### **I.9.2.9.2. Etablissement de normes pour l'eau potable**

Il n'existe pas de standards internationaux pour les résidus de pesticides dans l'eau potable équivalents aux LMR du codex pour les denrées alimentaires. Cette situation s'explique par le fait que l'eau potable (à ne pas confondre avec les eaux minérales ou les eaux embouteillées) n'est pas un élément important du commerce international et les points de vue des gouvernements sur la présence des résidus de pesticide dans l'eau divergent énormément.

Cependant, il y a nécessité de mettre en place des valeurs guides internationales pour la qualité de l'eau potable en raison de son impact sur la santé du consommateur. Ces valeurs guides ou limites réglementaires peuvent dériver de données toxicologiques, de données provenant d'expérimentations contrôlées ou de données analytiques (LOQ). La première méthode est généralement mise en oeuvre se basant sur des essais de toxicité ou d'écotoxicité permettant de calculer une DJA.

La valeur guide pour l'OMS est établie sur la base d'une consommation de deux litres d'eau potable par une personne adulte de 60 Kg et par jour. Dans le cas où les enfants seraient exposés, ces chiffres sont ajustés au poids. Habituellement, la quote-part de DJA allouée à l'eau potable pour le calcul de la valeur guide est de 1% quand l'exposition aux résidus de pesticides d'origine alimentaire avoisine la DJA et de plus de 1% dans les autres cas.

Dans le cas des pesticides très persistants avec un fort potentiel de bioaccumulation et souvent retrouvés dans les aliments (DDT, heptachlore), une quote-part de 1% de la DJA a été allouée pour l'eau potable. Dans les autres cas, une quote-part de 10% a été allouée.

Au niveau de l'UE, la limite maximale de résidus de pesticide autorisée pour l'eau destinée à la consommation humaine est de  $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$  pour chaque pesticide et de  $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$  pour le total des pesticides à l'exception de l'aldrine, de la dieldrine, de l'heptachlore et de l'heptachlore époxyde pour lesquels la concentration maximale est de  $0,03 \mu\text{g.L}^{-1}$  [158-160].

En raison de la perception générale que les pesticides ne doivent pas être présents dans l'eau, un principe de précaution est toujours appliqué dans l'élaboration de normes aussi faibles que réalistes. Les limites réglementaires et les valeurs guides sont d'interprétation très difficiles parce que dérivant de critères très variés.

Ces variations inter-pays peuvent s'expliquer par la différence dans les approches utilisées ou dans le cas d'une même approche par les différences de poids corporel moyen (60 ou 70 kg) ou de quantité d'eau consommée quotidiennement (1,5 ou 2 L) [161].

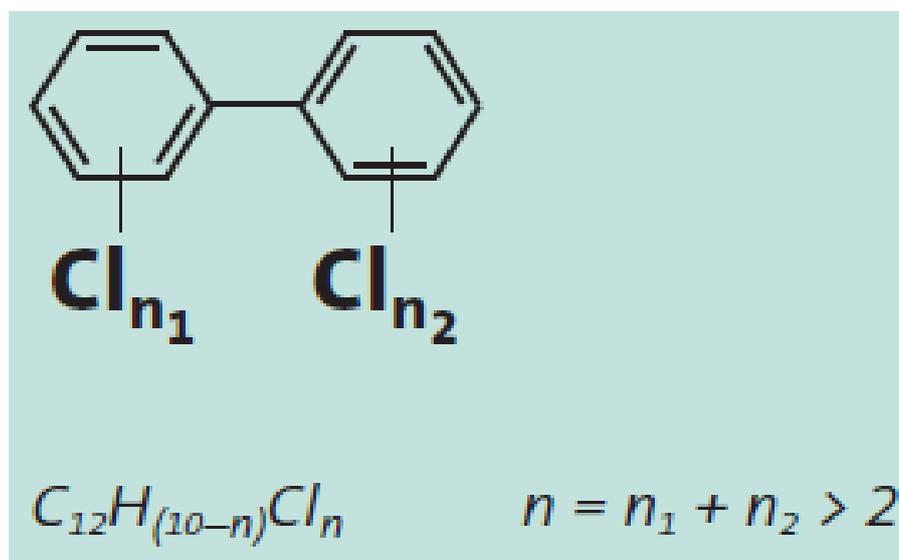
Dans ce travail, nous avons extrait et analysé les pesticides listés ci-dessous:

Alachlore, Acetochlore, Atrazine, Dicofol, Deltamethrine, Dichlorvos, Irgarol, Malathion, Terbutryne, Aldrine, Heptachlore, p, p'DDT, p, p'DDE, Dieldrine.

### I.9.3. Généralités sur les PCBs

#### I.9.3.1. Description et historique de production

Les polychlorobiphényles (PCBs) (figure 3) sont des composés aromatiques organochlorés synthétisés industriellement. De par leur structure, il existe 209 dérivés théoriques, renfermant 1 à 10 atomes de chlore en différentes positions [162]. Chacun de ces dérivés est appelé un congénère.



**Figure 3:** Structure chimique des PCBs (INRS, 2007)

Les 209 congénères de PCBs sont répartis selon 2 catégories (PCB de type dioxine (PCB dioxin-like- PCB-DL) et les autres PCB (PCB Non dioxin-like- PCB-NDL)) établies en prenant en compte uniquement les effets tératogènes<sup>1</sup> des PCBs. Les PCBs de type dioxine ont

une configuration plane, très comparable aux dioxines. Parmi ceux-ci, 12 sont considérés comme les plus toxiques pour la santé (4 ortho : 77, 81, 126 et 169 ; et 8 non-ortho : 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167 et 189). Néanmoins, ils sont les moins abondants dans les mélanges industriels comme dans les matrices environnementales.

En 1982, 7 PCBs (PCBs indicateurs) parmi les 209 congénères ont été sélectionnés par le Bureau Communautaire de Référence de la Commission Européenne (Bruxelles) comme étant les composés à rechercher en priorité dans les analyses de matrices organiques (sédiment, sang, chair, graisse) du fait de leur persistance et de leur abondance dans l'environnement ainsi que de leurs propriétés toxicologiques [163]. Les « PCB indicateurs » représentent près de 80% des PCBs totaux : le plus souvent les 118, 138, 153 et 180 mais aussi les 28, 52 et 101 (tous sauf le PCB 118 sont des PCB-NDL) [162].

### **I.9.3.2. Secteurs d'utilisation**

Du point de vue économique, entre 1955 et 1984 et en France, 60 000 tonnes ont été vendus au secteur des matériaux électriques [164]. Parmi ces 60 000 tonnes, l'utilisation était répartie de la manière suivante :

- 52 000 tonnes employées dans les transformateurs ;
- 5 000 tonnes dans les condensateurs de puissance ;
- 3 000 tonnes dans les « petits » condensateurs (électroménager, éclairage).

Aujourd'hui, en France, les PCBs ne sont plus utilisés.

Du fait de leurs caractéristiques physico-chimiques particulièrement recherchées (inflammabilité, stabilité thermique et chimique, faible tension de vapeur, constante diélectrique élevée), les PCBs ont été employés dans différents domaines [163]. Les principales

filières d'application des PCBs étaient, selon Pellet et al. (1993) [165] et Dargnat et Fisson (2010) [163] :

- Les matériels électriques : les PCBs étaient utilisés comme fluides isolants dans les transformateurs (PCB à 60% de chlore en mélange avec des trichlorobenzènes) et gros condensateurs (PCB à 42% de chlore) en raison de leurs propriétés diélectriques et de leur stabilité aussi bien thermique que chimique ;
- Les échangeurs thermiques et hydrauliques : les PCBs étaient utilisés comme fluide caloporteur dans des circuits à haute température, notamment dans l'industrie agro-alimentaire et dans les environnements à risque incendie (navires transportant des combustibles par ex) ou comme fluide hydraulique de sécurité dans des environnements à risque ou contrainte thermique (mines de charbon) ;
- Les matières plastiques : les PCBs pouvaient être utilisés comme additif ignifugeant;
- Les peintures, laques, vernis, colles, encres (reprographie par effet thermique), fils, câbles, textiles synthétiques, joints d'isolation et mastics, revêtements de sols (linoléum), produits en PVC, caoutchouc, papier : les PCBs pouvaient y être employés comme agents plastifiants et adhésifs ;
- Les revêtements : les PCBs ont servi d'anti-corrosifs dans la formulation des peintures et vernis puisqu'ils résistent bien aux agents oxydants ;
- L'industrie mécanique : dans les huiles de coupe, de lubrification et de moulage en tant qu'additif lubrifiant haute pression et fluides industriels ;
- Les traitements phytosanitaires : les PCBs ont été utilisés comme adjuvants dans certaines préparations phytosanitaires pour limiter la volatilisation des principes actifs.

### **I.9.3.3. Rejets dans l'environnement**

La pollution environnementale par les PCBs est diffuse et d'origine strictement anthropique. D'une manière schématique, les sources de contamination peuvent être classées en deux grandes catégories :

- Les sources historiques dues à la production/utilisation de PCBs entre 1929 et 1987 (sols et sédiments contaminés par exemple) ;
- Les sources actuelles qui contiennent encore des PCBs dans l'environnement (utilisation d'appareils mis en service avant 1987 par exemple).

En effet, bien que la production et l'utilisation des PCBs soient interdites en France depuis 1987, l'utilisation des appareils mis en service avant 1987 et contenant moins de 500 ppm de PCBs reste autorisée. Ces transformateurs seront éliminés à la fin de leur terme d'utilisation. Ainsi, les sources actuelles de PCBs vont résulter essentiellement de l'usage des derniers appareils (vieux transformateurs susceptibles de fuir, d'exploser ou de brûler), des traitements de dépollution ainsi que des actes de négligence et de vandalisme [166]. Une autre source actuelle d'émissions de PCBs dans l'environnement serait certaines peintures [167] mais aussi certains joints, mastics, vernis fabriqués avant 1987 [168].

Dans leur rapport de 2001 (Nations Unies -PNUE, 2001), les Nations-Unies présentent un schéma reprenant l'ensemble des sources possibles de libération des PCBs dans l'environnement. On peut ainsi voir que les PCBs sont susceptibles d'être présents dans tous les milieux environnementaux (air, eau, sol).

#### **I.9.3.4. Généralités sur la biodisponibilité, la bioaccumulation et la bioamplification**

L'estimation ou le calcul de la concentration d'une substance dans un milieu (air, eau et sédiment), qu'elle soit essentielle ou toxique, n'apporte aucune information réelle sur le fait qu'elle pourra être absorbée ou non par les organismes vivants. La biodisponibilité d'une substance en général (et donc d'un polluant en particulier), est la fraction de la quantité totale présente dans l'environnement qui peut être prélevée du milieu par un organisme et être transférée, stockée et métabolisée par ce dernier [169]. Ce n'est que si cette substance est biodisponible qu'elle pourra avoir une influence sur les individus puis éventuellement dans l'équilibre d'un écosystème.

Le terme de bioaccumulation (ou bioconcentration) désigne le processus permettant aux organismes vivants d'absorber et de concentrer certains éléments rares de l'environnement [169]. Ce processus est indispensable pour leur survie dans le cas de substances chimiques tels que les oligoéléments utiles, mais peut aussi se produire dans le cas de molécules chimiques toxiques. La bioaccumulation se mesure en calculant le rapport de concentration d'un élément dans un organisme par rapport à sa concentration dans le biotope. Ce rapport est appelé le facteur de concentration ( $F_c$ ). Pour les organismes aquatiques pélagiques, il se calcule en prenant en compte à la fois l'apport du milieu (voie transtégumetaire et transbranchiale) et l'apport alimentaire.

Pour les individus au mode de vie benthique, la concentration de polluant mesuré à la surface du sédiment peut être considérée dans le calcul et ajoutée à celle de l'eau [169]. Lorsque ce rapport est supérieur à 1, il y a bioaccumulation de l'élément. C'est ce qui est observé dans le cas des PCBs : leur caractère lipophile et leur faible métabolisation les rendent facilement bioaccumulables.

### **I.9.3.5. Devenir et présence dans l'environnement**

#### **I.9.3.5.1. Comportement dans l'environnement**

Les PCBs sont des composés persistants dont les propriétés physico-chimiques varient selon le nombre et la position des atomes de carbone. De manière générale, ces propriétés évoluent avec le degré de chloration, qui augmente leur stabilité. Ainsi, les molécules les plus chlorées sont les plus stables physico-chimiquement et ne sont pas biodégradables.

#### **I.9.3.5.2. Dans le milieu aquatique**

Les PCBs sont relativement insolubles dans l'eau et leur solubilité décroît avec l'augmentation du nombre d'atomes de chlore [170]. Néanmoins, dans ce milieu, la solubilité des PCBs augmente en présence de matière organique dissoute mais reste globalement faible. Les PCBs sont fortement adsorbés sur les particules en suspension et sur les sédiments et ce d'autant plus qu'ils sont fortement chlorés. Cela entraîne un enrichissement relatif de l'eau en PCBs faiblement substitués, qui peuvent se volatiliser de façon assez importante sur de longues périodes (demi-vies de volatilisation de 2,5 à 70 heures en rivières) [171].

Les sédiments s'enrichissent en PCBs fortement chlorés et peuvent les mobiliser pendant de longues périodes. Ils peuvent être considérés comme des réservoirs à PCBs, d'autant plus que les processus de dégradation abiotiques y sont négligeables [170, 171].

La biodégradation aérobie des PCBs faiblement chlorés (mono et di-substitués) diminue rapidement avec le degré de chloration dans l'eau et les sédiments. Les tétra-chlorobiphényles sont ainsi considérés comme persistants et les penta-chlorés et plus comme très persistants [171].

Dans l'eau, la photolyse est le seul processus abiotique de dégradation des PCBs. Elle provoque une perte des atomes de chlore, préférentiellement celles des atomes en position ortho, ce qui entraîne l'augmentation des concentrations en PCBs dioxines-like [171]. Les temps de demi-vie des PCBs mono à tetra-substitués sont compris entre 17 et 210 jours [172].

Il existe aussi une biodégradation anaérobie, qui, comme la photolyse, provoque la déchloration des PCBs et augmente la concentration des faiblement chlorés [172].

En résumé, la biodégradation des PCBs semble être le stade ultime de dégradation dans le milieu aquatique. L'adsorption sur les phases particulaires (sédiments) et la matière organique semble être le processus principal du devenir des PCBs dans l'environnement aquatique.

#### **I.9.3.5.3. Présence dans l'environnement**

Près de trente années après leur interdiction aux Etats-Unis et en France, les PCBs sont encore largement retrouvés dans l'environnement et ce même dans des zones géographiques reculées (détection en arctique).

Une partie du dépôt des PCBs se produit également par temps sec sous forme de particules, par gravité ou piégeage des aérosols sur les sols ou la végétation. En milieu urbain, les précipitations se contaminent de nouveau au contact des surfaces imperméables (chaussées, toitures), en entraînant les dépôts atmosphériques de temps sec vers les eaux de surface.

Les concentrations ubiquitaires dans les différents compartiments environnementaux ont été reportées dans la fiche de données toxicologiques et environnementales des PCBs [170].

### **I.9.3.6. Le suivi des PCBs dans l'environnement**

Les PCBs sont présents dans tous les compartiments de la biosphère, et une grande partie des êtres vivants y sont exposés [173]. Cependant, le milieu aquatique en général est beaucoup plus contaminé que les autres.

Les zones les plus industrialisées (comme la baie de Seine) présentent les quantités de PCBs les plus importantes. Dans le cas des pertuis Charentais, un rapport récent montre que les PCBs sont bien présents dans les sédiments, même s'ils ont été retrouvés en faibles quantités par rapport à l'ensemble du littoral français : leur quantité est comparable à celle de l'estuaire de la Vilaine (c'est-à-dire 8 à 12 fois moins que dans l'estuaire de Seine) [174]. Les taux de PCBs retrouvés dans les soles sont eux aussi comparables à ceux retrouvés dans celle de l'estuaire de la Vilaine, avec toutefois un profil de contamination plus élevés chez les individus du pertuis d'Antioche par rapport à ceux du pertuis Breton [174].

Dans ce travail, nous avons extrait et analysé les PCBs listés ci-dessous:

PCB-18, PCB-31, PCB-28, PCB-52, PCB-44, PCB-70, PCB-101, PCB-81, PCB-123,  
PCB-118, PCB-114, PCB-138, PCB-126, PCB-167, PCB-157, PCB-180, PCB-169, PCB-189.

## **II. Généralités sur les poissons**

### **II.1. Le bio indicateur de pollution**

Par définition le bio indicateur est une espèce vivante qui, par sa présence, son absence ou sa rareté, permet d'évaluer la qualité de l'environnement. C'est le principe des « bio indicateurs quantitatifs » basé sur le fait que les organismes marins concentrent les

contaminants, en particulier les métaux lourds, en relation avec les concentrations présentes dans le milieu [175, 176].

## **II.2. Les poissons**

Les poissons sont des vertébrés adaptés à la vie aquatique. Généralement, ils se nourrissent des matières en suspension. Le poisson est un être à sang froid, c'est à dire que son métabolisme dépend de la température de l'eau qui l'entoure [177].

### **II.2.1. Choix des poissons**

Les poissons attirent l'attention car ils sont au sommet de la chaîne trophique dans le milieu aquatique et peuvent par conséquent, affecter directement la santé humaine. Le poisson a dans le règne animal une importance particulière. Ils représentent 50% de l'ensemble des vertébrés et occupent pratiquement tous les milieux aquatiques même les plus extrêmes. Les peuplements piscicoles apparaissent désormais comme un élément indispensable d'appréciation de la qualité de l'écosystème [178].

De plus, le poisson est pratiquement le seul organisme aquatique à être consommé et s'il est contaminé, il risque de provoquer des intoxications chez l'homme.

Les métaux s'accumulent dans les organismes et particulièrement dans la chair des poissons et constituent une menace pour la faune terrestre et aquatique, et pour les consommateurs humains situés au sommet de la chaîne [179].

Les poissons ont été choisis pour diverses raisons :

- Ils ont la faculté d'accumuler les métaux présents dans le milieu récepteur.

- Ils sont consommables pour l'homme et pour cela ils constituent un vecteur de contamination.

### **II.2.2. Anatomie**

Le squelette, osseux chez la plupart des poissons, est formé de cartilage chez les requins et les raies. Le squelette est interne et joue un rôle de soutien pour tout l'organisme.

La tête est rattachée à la colonne vertébrale et les vertèbres sont peu spécialisées. Le crâne protège le cerveau. Il est formé d'une série de pièces osseuses auxquelles sont fixés les os de la mâchoire. Les os operculaires protègent les branchies. La bouche est adaptée à la taille des proies et aux différents régimes alimentaires.

L'œsophage, l'estomac et l'intestin sont adaptés au régime alimentaire. Le foie et la rate ont la même fonction que chez tous les êtres vivants. Le foie est généralement volumineux par rapport au corps. Le poisson possède également une vésicule biliaire et pancréas [180].

### **II.2.3. Mode de vie**

Le poisson sécrète sur tout son corps, ses branchies et dans sa bouche un mucus. Ce mucus joue plusieurs rôles indispensables à la survie de l'animal. Il favorise les échanges gazeux entre le poisson et le milieu extérieur et permet ainsi une respiration cutanée.

Le mucus régule la pénétration des ions et de l'eau dans le poisson (phénomène d'osmorégulation) et lui offre une résistance à l'abrasion. Et surtout le mucus protège le poisson contre les agents pathogènes (virus, bactéries ou parasites). Le poisson se nourrit de phytoplancton et des matières en suspension dans l'eau [181]. La figure 4 présente une espèce de poisson, le pagre à point bleu.



**Figure 4:** Le pagre à points bleus

### **III. Généralités sur les méthodes d'analyses**

#### **III.1. L'analyse des métaux lourds**

De nombreuses techniques ont été mises en œuvre pour la détermination des paramètres chimiques et métalliques dans les sédiments, les eaux et dans les poissons afin d'évaluer la biodisponibilité des contaminants et leur toxicité.

Parmi celles-ci on peut citer les méthodes anciennes comme la gravimétrie, la colorimétrie ou la spectrophotométrie UV, la potentiométrie, la polarographie, la chromatographie ionique, la spectrométrie d'absorption atomique (AAS), la photométrie et la spectrométrie d'émission atomique. Il existe aussi des méthodes plus récentes comme la spectrométrie d'émission atomique par plasma induit (l'ICP/AES) ou la fluorescence X [182].

### **III.1.1. Analyse élémentaire**

On trouve pour l'analyse élémentaire diverses méthodes comme l'activation neutronique, la fluorescence X (Méthodes non destructives), ou encore la spectroscopie d'absorption atomique (AAS), moins utilisée car ne permettant pas l'analyse multi élémentaire simultanée. On trouve aussi des systèmes à plasma inductif, qui ont l'avantage de permettre l'analyse simultanée de traces à des teneurs de l'ordre du ppb au ppt: spectroscopie d'émission atomique par plasma induit (ICP-AES) ou spectrométrie de masse par plasma induit (ICP-MS).

Il y'a aussi les méthodes colorimétriques.

#### **III.1.1.1. La colorimétrie ou spectrophotométrie UV**

##### **III.1.1.1.1. Principe**

La colorimétrie rassemble, aujourd'hui de façon générale, les techniques de mesure physico-chimiques dans lesquelles l'absorption de la lumière par des solutions colorées est utilisée, pour l'évaluation quantitative de la substance dissoute. Au sens propre, elle correspond à une comparaison directe des couleurs, sans appareillage. Les mesures colorimétriques utilisent du matériel simple et de la lumière blanche. Lors du passage d'un rayonnement électromagnétique, lumineux, à travers une solution, son intensité est réduite par absorption. La méthode repose sur la loi de Beer-Lambert: Absorbance ( $A$ ) =  $\text{Log} (I_0/I)$  Où  $I_0$  est l'intensité lumineuse avant l'échantillon, et  $I$  celle en sortie d'échantillon [182].

### **III.1.1.1.2. Avantages**

La colorimétrie a beaucoup d'avantages comme : la simplicité et la robustesse de la technique. La rapidité de la mesure: 20 spectres par seconde. L'auto surveillance de l'analyse: contrôle permanent des paramètres qui peuvent influencer la mesure. L'invalidation des résultats erronés. La mesure en ligne, et la possibilité de doser plusieurs métaux simultanément.

### **III.1.1.1.3. Inconvénients**

La spectrophotométrie UV-visible ou colorimétrie est un appareil ancien, qui présente de sérieux inconvénients. Ainsi la loi de Beer-Lambert est de dynamique limitée. Il faut donc jouer sur les dilutions, par exemple. L'étalonnage doit être réalisé soigneusement. La concentration des étalons doit couvrir la gamme de concentrations des échantillons qui seront mesurés, et le nombre d'étalons est lié au nombre de constituants à doser. L'échantillon doit être représentatif et débarrassé des bulles éventuelles [183].

### **III.1.1.2. La photométrie**

Elle se base sur le principe de la colorimétrie et l'appareil utilisé est le photomètre PF-11. Il permet d'analyser les eaux potables, les eaux de rejets et effluents. Il couvre tous les paramètres chimiques de l'eau.

### **III.1.1.2.1. Principe du photomètre PF-11**

On allume l'appareil et on choisit une des méthodes indiquées (**Visocolor, Visocolor Eco, Nanocolor**) en appuyant sur la touche M de l'appareil selon l'élément indiqué dans le guide. On sélectionne le numéro du filtre pour pouvoir analyser l'élément, ensuite on choisit la référence avant chaque mesure en fixant le zéro.

Pour cela on place le tube contenant le blanc dans le trou du photomètre et on appuie sur le bouton nulle zéro ainsi le photomètre affiche zéro et indique la lettre M qui signifie qu'on peut effectuer la mesure de l'échantillon.

Enfin on place l'échantillon et on l'analyse en appuyant sur le bouton M et on lit directement la concentration de l'espèce en  $\text{mg.L}^{-1}$  sur l'écran du photomètre [184].

### **III.1.1.2.2. Avantages et inconvénients**

Il présente de nombreux avantages: une haute sensibilité, une faible quantité de substances nécessaire, une préparation facile des solutions étalons, la rapidité des mesures.

Cependant il présente une certaine limite: l'impossibilité de mesurer divers éléments en même temps et la nécessité de faire des dilutions pour un étalonnage soigné [185].

Dans ce travail, nous avons choisi, la méthode photométrique, en raison de sa simplicité relative, de la disponibilité du matériel et des produits nécessaires aux différents dosages.

### III.2. L'analyse des composés organiques

Parmi les méthodes séparatives, la chromatographie en phase gazeuse (GC) est sans nul doute la plus employée pour l'analyse de composés organiques présents dans l'environnement. L'étape de dérivation permet de rendre un composé plus volatil, moins polaire et stable du point de vue thermique, élargissant le domaine d'utilisation de la GC.

La chromatographie en phase liquide (LC) est également très employée. Elle permet notamment de s'affranchir de la dérivation, ce qui fait gagner du temps, pour les composés analysables en GC. Certains composés ne sont analysables que par la chromatographie en phase liquide en raison de leur manque de volatilité ou de leur thermo-sensibilité, comme les composés perfluorés [186].

En ce qui concerne le système de détection, la spectrométrie de masse est de loin la plus usitée. Si le quadripôle reste l'analyseur le plus répandu, on lui préfère souvent « l'ion trap » en mode spectromètre de masse (ITMS) ou en mode spectromètre de masse en tandem (MSMS) [187]. Le triple quadripôle est très employé en raison de sa bonne sensibilité, de sa robustesse et de la possibilité d'alterner très rapidement les différentes expériences [188, 189]. La spectrométrie de masse haute résolution (HRMS) a également été employée pour l'analyse des PBDEs [190].

Ce mode de détection implique l'utilisation d'une source d'ionisation telle que l'impact électronique (EI), quasiment toujours employée dans le cas de la GC, ou encore l'électrospray (ESI) très répandu pour la LC. Il existe cependant certains cas où d'autres sources d'ionisation doivent intervenir. Ainsi, les PBDEs ont été analysés en GC en utilisant une source d'ionisation chimique en mode négatif (NCI-MS) après une séparation sur une colonne capillaire assez courte (15 m) [191]. Dans le cas de la LC, l'ionisation chimique à pression atmosphérique

(APCI) [192] et la photoionisation à pression atmosphérique (APPI) [193] ont été employées avec succès, en vue d'établir une comparaison avec une méthode de GC/MSMS.

La chromatographie gazeuse (GC) et la chromatographie liquide (LC) couplées à la spectrométrie de masse en mode tandem (MSMS) sont les techniques les plus utilisées pour la surveillance des résidus de pesticides dans les matrices alimentaires et environnementales.

### **III.2.1. La chromatographie**

#### **III.2.1.1. Principe**

Elle repose sur la séparation des analytes d'un mélange en fonction de leurs affinités basées sur les caractéristiques chimiques et physiques telles que le poids moléculaire, la forme moléculaire et les groupes fonctionnels. Cette séparation est régie par la façon dont réagissent les molécules avec les deux phases; la phase stationnaire et la phase mobile ou les composantes sont solubles pour provoquer la séparation. En chromatographie en phase gazeuse, le gaz vecteur (phase mobile) est souvent de l'hydrogène ou de l'hélium et parfois de l'azote ou de l'argon et la phase stationnaire est une colonne capillaire recouverte d'une couche mince de phase stationnaire. Le chromatographe en phase gazeuse est constitué d'une source de gaz, d'un système d'injection (injecteur), d'une colonne (phase stationnaire stationnaire) dans un four et d'un détecteur.

### III.2.2. Le spectromètre de masse

Le spectromètre de masse permet l'identification et la quantification des analytes. Il est composé d'une source où sont produits les ions gazeux, d'un analyseur où se déroule la séparation en se basant sur la résolution, sur la vitesse de balayage, le rapport  $m/z$  et sur la transmission et d'un détecteur qui amplifie le courant des ions permettant l'électronique du système de les détecter et en plus le détecteur détecte les ions proportionnellement à leurs nombre.

La spectrométrie de masse est une technique analytique très puissante et très sensible permettant d'analyser des composés organiques solides, liquides ou gazeux. Elle permet de déterminer la masse moléculaire, de corrélérer le spectre d'un composé avec sa structure, d'expliquer des mécanismes de ruptures de liaisons, de trouver les facteurs rendant plus ou moins probable la formation de l'un ou l'autre des fragments ioniques. La spectrométrie de masse permet de réaliser des analyses qualitatives et quantitatives. Des limites de détection inférieures au nanogramme et même au picogramme sont souvent atteintes.

La spectrométrie de masse joue aujourd'hui un rôle important dans les études de pollution de l'environnement et de dopage grâce à sa sensibilité, sa sélectivité et sa possibilité à faire des analyses quantitatives rapides.

La chromatographie en phase gazeuse pourra être couplée à la spectrométrie de masse fournissant une sensibilité et une spécificité de détection très élevée. Ce couplage est qualifié d'être facile du fait que les ions sortant de la colonne sont élués sous forme de vapeur, ce qui permet de les introduire dans le vide du spectromètre de masse. Ce couplage est donc très facile et permet de multiples opportunités analytiques en combinant les avantages des deux techniques : le pouvoir séparatif de la chromatographie et le pouvoir d'identification de la spectrométrie de masse. La GC/MSMS fournit une sensibilité et une spécificité très élevée.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES CHAPITRE I

- [1] Dehn L.A., Follmann E.H., Thomas D.L., Sheffield G.G., Rosa C., Duffy L.K., O'hara T.M., 2006. Trophic relationships in an Arctic food web and implications for trace metal transfer. *Science of the Total Environment*, 362 (1), 103-123.
- [2] Sivaperumal P., Sankar T.V., Viswanathan P.G., 2007. Heavy metal concentrations in fish, shellfish and fish products from internal markets of India vis-à-vis international standards. *Food Chemistry*, 102 (3), 612-620.
- [3] Tahiri L., 2005. Contamination métallique de *Mytilus galloprovincialis* et des sédiments au niveau de l'estuaire de Bouregreg (Maroc). *Water qual. Res. J.*, 40(1), 111-119.
- [4] F.A.O/P.N.U.E., 1985. Rapport de la réunion F.A.O/P.N.U.E sur les effets de la pollution sur les écosystèmes marins. BLANES, Espagne, *FAO, Rapp. Pêches* (352); 20.
- [5] A.F.E.E : Association Française pour l'Etude des Eaux (Paris). 1974. Pollution de la mer due aux rejets d'eaux usées urbaines et industrielles.
- [6] Miquel M., 2001. Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Rapport office Parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques (Dir). Rapport Senat n° 261, 360.
- [7] Lacoue-Labarthe T., 2007. Incorporation des métaux dans les oeufs de la seiche commune *Sepia officinalis* et effets potentiels sur les fonctions digestives et immunitaires. Thèse de doctorat : *Océanologie Biologique & Environnement Marin*, 200.
- [8] Belanger D., 2009. Utilisation de la faune macrobenthique comme bioindicateur de la qualité de l'environnement marin côtier. maître en écologie internationale : maîtrise en biologie incluant un cheminement de type cours en écologie internationale. Canada, 67.
- [9] Jica., Matet., Onned., 2008. Compte rendu du séminaire Conjoint Algérie Japon pour une gestion efficace de l'Environnement. Alger, 102.

- [10] Chiffoleau J.C., 2001. La contamination métallique, IFREMER, Région Haute Normandie, Programme scientifique Seine-Aval, 8-39.
- [11] Berland B.R., Bonin D.J., Kapkov V.I., Maestrini S.Y., Arlhac D.P. 1976. Action toxique de quatre métaux lourds sur la croissance d'algues unicellulaires marines. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences, Paris*, 282, 633-636.
- [12] Brand L.E., Sunda W.G., Guillard R.R.L. 1986. Reduction of marine phytoplankton reproduction rates by copper and cadmium. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 96, 225-250.
- [13] Morelli E., Scarano G., 2001. Synthesis and stability of phytochelatins induced by cadmium and lead in the marine diatom *Phaeodactylum tricornutum*. *Marine Environmental Research*, 52, 383-395.
- [14] Jensen A., Rystad B., Melsom S., 1974. Heavy metal tolerance of marine phytoplankton. The tolerance of three algal species to zinc in coastal seawater. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 15, 145-157.
- [15] Tadros M.G., Mbuthia P., Smith W. 1990. Differential response of marine diatoms to trace metals. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 44, 826-831.
- [16] Torres E., Cid A., Fidalgo P., Herrero C., Abalde J., 1997. Long-chain class III metallothioneins as a mechanism of cadmium tolerance in the marine diatom *Phaeodactylum tricornutum* Bohlin. *Aquatic Toxicology*, 39, 231-246.
- [17] Thompson P.A., Couture P., 1991. Short-and long term changes in growth and biochemical composition of *Selenastrum capricornutum* populations exposed to cadmium. *Aquatic Toxicology*, 21, 135-144.
- [18] Hamoda M.F., 2004. Water strategies and potential of water reuse in the south Mediterranean countries. *Desalination* 165, 31-41.

- [19] Mouhoub N., 1981. « Pollution des plages de Rabat-sud et Assainissement de TEMARA-plage ». PFE. EMI-RABAT.
- [20] Prudente M., Kim E.Y., Tanabe S., Tatsukawa R., 1997. Metal levels in some commercial fish species from Manila Bay, the Phillipines. *Mar Pollut Bull.*, 34 (8), 671-674.
- [21] Kucuksezgin F., Altayo, Uluturhane, Kontas A., 2001. Trace metal and organochlorine residue levels in red mullet (*Mullus barbatus*) from the Eastern Aegean, Turkey. *Water Res.*, 35 (9), 2327-2332.
- [22] Lewis M.A., Scott G.I., Bearden D.W., Quarles R.L., Moore J., Strozier E.D., Sivertsen S.K., Dias A.R., Sanders M., 2002. Fish tissue quality in near-coastal areas of the Gulf of Mexico receiving point source discharges. *Sci. Total Environ.* 284, 249-261.
- [23] Sciences au Sud - *Le journal de l'IRD* - n° 27 - novembre/décembre 2004.
- [24] Casas Stellio., 2005. Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule, *mytilus galloprovincialis*, en milieu méditerranéen. Thèse de doctorat : *Océanologie biologique, Environnement marin*. 314.
- [25] Pichard A., 2003. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, plomb et ses dérivés. INERIS, 90.
- [26] Gunnar F., Nodberg B.A., Nodberf F.W., Friberg L., 2007. Handbook on the toxicologie of metals. 3eme edition. *Academic Press*, 1024. ISBN: 978-0123694133.
- [27] Pichard A., 2003. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, cuivre et ses dérivés. INERIS.
- [28] Nestel P., Davidsson L., 2003. Anémie carence en fer et anémie ferriprive. Etat Unis d'Amérique.
- [29] Bisson M., 2007. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Manganèse et ses dérivés. INERIS.

- [30] Pichard A., 2005. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Zinc et ses dérivés. INERIS.
- [31] Bodin N., 2005. Contamination des crustacés décapodes par les composés organohalogénés : Etude détaillée de la bioaccumulation des PCB chez l'araignée de mer *Maja Brachudactyla*. Thèse de doctorat : Océanologie Biologique, 309.
- [32] Ifremer environnement.2004. Compte rendu du Séminaire : Les Journées contamination décontamination des mollusques bivalves. Nantes, 18.
- [33] Danis B., Bustamente P., Cortet O., Teyssie J., Fowler S., Warnau M., 2005. Bioaccumulation of PCB in the cuttlefish *Sepia officinalis* from seawater, sediment and food pathways. *Environ Pollut*, 134.
- [34] Karine N., 1996. Contamination métallique des sédiments des cours d'eau du bassin Artois-Picardie et son impact sur la contamination des chairs et des foies de poissons, mémoire de DEA, hydrologie, hydrogéologie, géostatistiques et géochimie 1995-1996, laboratoire de géologie appliquée .Université PIERRE et MARIE CURIE, PARIS VI. 92.
- [35] Thomas O., Thèse, contamination chimique des poissons d'eau douce. Bilan sanitaire en France et indicateurs de pollution, Université Claude BERNARD Lyon, 76.
- [36] Kaimoussi A., Mouzdahir A., Bakkas S., Chafik A., 1998. Contribution à l'étude de la pollution métallique de l'estuaire d'Oum ErRbia à Azemmour (Maroc). *Bulletin de l'Institut Scientifique, Rabat*, (21), 95-102.
- [37] Miquel G., 2001. Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Rapport Office Parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques (Dir.). Rapport Sénat (261): 360.
- [38] Ospar., 1999. Lignes directives JAMP de la surveillance continue des contaminants dans le milieu vivants. Commission Ospar, lignes directrices de la surveillance (999-2), Londres, UK, 54.

- [39] Payen P., 2007. Evaluation des risques liés à la consommation des produits de la pêche à pied récréative en Basse-Normandie. Mémoire d'ingénieurs du génie sanitaire de l'école nationale de la santé publique, 57.
- [40] Pempkowiak J., Sikora A., Biernacka E., 1999. Speciation of heavy metals in marine sediments vs their bioaccumulation by mussels. *Chemosphere*. 39:313-321.
- [41] Mergler D., Anderson H.A., Chan L.H., Mahaffey K.R., Murray M., Sakamoto M., Stern A.H., 2007. The panel on health risks and toxicological effects of methylmercury. Methylmercury exposure and health effects in humans: a worldwide concern. *Ambio*, 36: 3-11.
- [42] Lidsky T.I., Schneider J.S., 2003. Lead neurotoxicity in children: basic mechanisms and clinical correlates. *Brain* 100: 284–293.
- [43] Islam E., Yang X.E., He Z.L., Mahmood Q., 2007. Assessing potential dietary toxicity of heavy metals in selected vegetables and food crops. *J. Zhejiang Univ. Sci., B*. 8: 1–13.
- [44] Castoldi A.F., Coccini T., Manzo L., 2003. Neurotoxic and molecular effects of methylmercury in humans. *Rev. Environ. Health*, 18: 19-31.
- [45] Clarkson T.W., Magos L., 2006. The toxicology of mercury and its chemical compounds. *Crit. Rev. Toxicol.*, 36: 609-662.
- [46] Usero J., Morillo J., Gracia I., 2005. Heavy metal concentrations in molluscs from the Atlantic coast of southern Spain. *Chemosphere*. 59, 1175-1181.
- [47] Crichton R.R., Wilmets, Legsyer R., Ward R.J., 2002. «Molecular and cellular mechanisms of iron homeostasis and toxicity in mammalian cells», *J. Inorg. Biochem*, 91, 9-18.
- [48] Mohamed E.M., Fekhaoui M., Abidi A.E., Yahyaoui A., 2013. Contamination métallique d'Anguilla anguilla au niveau de l'estuaire de LOUKKOS(Maroc), bulletin de l'institut scientifique, Rabat, section sciences de la vie, (35), 111-118.

- [49] Förstner U., Wittman G., 1983. Metal pollution in the aquatic environment. Berlin, SpringerVerlag.
- [50] Klerks P.L., Weis J., 1987. "Genetic adaptation to heavy metals in aquatic organisms: a review." *Environmental Pollution*. 45: 173-205.
- [51] McGeer J.C., Brix K.V., Skeaff J.M., DeForest D.K., Brigham S.I., Adams W.J., Green A., 2003. "Inverse relationship between bioconcentration factor and exposure concentration for metals: implications for hazard assessment of metals in the aquatic environment." *Environm. Toxicol. Chem.* 22(5): 1017-1037
- [52] Casas S., 2005. Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule *Mytilus galloprovincialis*, en milieu méditerranéen. Thèse de Doctorat de l'université du sud Toulon Var, 276.
- [53] Nakib L., 2001. Mise au point d'une technique d'extraction des éléments traces métalliques dans les produits de la mer et leurs dosages par spectrophotométrie d'absorption atomique, mémoire, département des sciences vétérinaires, Université Mentouri de Constantine(Algérie) 118.
- [54] Schlekot T.H., Chandler G.T., Shaw T.J., 2001. Acute toxicity of five sediment-associated metals, individually and in a mixture, to the estuaries meiobenthic harpacticoid copped. *Mar Environ RES*, 51: 247-264.
- [55] Ndiaye B., 2010. Etude du profil de la contamination des sédiments marins à Dakar par les métaux lourds : Application au dosage du cuivre, zinc, nickel par la spectrophotométrie UV-visible et du plomb par spectrométrie d'émission atomique. DEA, Université Cheikh Anta Diop de Dakar, 44
- [56] Le Roux., Shotyk W., 2005. Biogeochemistry and cycling of lead. *Met. Ions Biol. Syst.* 43:239-275.

- [57] Bury N., Grosell M., 2003. «Iron acquisition by teleost fish comp», *Biochem. Physiol.*, C.135, 97-105.
- [58] Pariselle H., 1956. *Cours de chimie (tome 2. Métaux)*, Masson.
- [59] Gravel J.P., Hall G.G., Madras S., 1967. *Eléments de chimie moderne*. Mc Graw –Hill. Editeurs Montréal.
- [60] Parod J., 1964. *Chimie S.P.CN. Collection U. Edition Armand Colin*.
- [61] Diagne I., 2012. Contamination des moules et des sédiments des cotes de la région de Dakar par certains métaux (cadmium, chrome, plomb) : application au dosage du cadmium, chrome, plomb par la spectrométrie d'émission atomique par arc électrique. DEA, Université Cheikh Anta Diop de Dakar, 58.
- [62] Canadian Environmental Protection Act Priority Substances List Assessment, Report chromium and its compounds, 2007.
- [63] Nriagu J.D., 1990. "Global Metal Pollution: Poisoning the biosphere" *Environment* 32, 7-11 and 28-33.
- [64] Ineris, 2005. « Fiches de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, chrome et ses dérivées». INERIS-DRC-01-05590-00DF253.doc.
- [65] Ineris 2010. Action substance: chrome hexavalent, n°DRC-09-104007-13140A.
- [66] Goodale B.C., Walter R., Pelsue S.R., Thompson W.D., 2008. The cytotoxicity and genotoxicity of hexavalent chromium in medaka (*oryzias latipes*) cells. *Aquatic Toxicol.* 87, 60-67.
- [67] Lenoir T., 2011. Thèse de Doctorat : Mécanismes de rétention du cuivre dans les sols : Évaluation statistique des approches macroscopiques et spectroscopiques, 267.
- [68] Brun L.A., Maillet J., Hinsinger P., Pépin, M., 2001. "Evaluation of copper availability to plants in copper-contaminated vineyard soils." *Environmental Pollution*, 111(2), 293-302.
- [69] INRS., 2013. Base de données, Fiche toxicologique (294), Edition 16.

- [70] Schoenemann H.M., Failla M.L., Steele N.C., 1990. "Consequences of severe copper deficiency are independent of dietary carbohydrate in young pigs." *American Journal of Clinical Nutrition*, 52, 147-154.
- [71] FAO/OMS., 1973. Série de rapports techniques N° 532, les oligo-éléments en nutrition humaine, 71.
- [72] Rucker R.B., Parker H.E., Rogler J.C., 1969. "Effect of copper deficiency on chick bone collagen and selected bone enzymes." *Journal of Nutrition*, 98, 57-63.
- [73] Hlavackova P., 2005. Thèse Doctorale : Evaluation du comportement du cuivre et du zinc dans une matrice de type sol à l'aide de différentes méthodologies, 202.
- [74] Watts L., Pettit R., 1965. Cyclobutadiene and Benzocyclobutadiene-Iron Tricarbonyl Complexes, G. F. Emerson, *J. Am. Chem. Soc.*; 87(1); 131-133.
- [75] IUPAC., 1979. Section A to H, En Nomenclature of Organic Chemistry, Pergamon: Oxford, 559.
- [76] Santodonato J., Howard P., Basu D., 1981. «Health and Ecological Assessment of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons», *J. Environ. Pathol. Toxicol.* 5:1-368.
- [77] Smith I.M., 1989. «PAH from Coal Utilization - Emissions and Effects», *IEA Coal Research*, London, England, ICTIS/TR 29.
- [78] Mackay D., Shiu W.Y., 1977. «Aqueous Solubility of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons», *J. Chem. Eng. Data*, 22:399-402.
- [79] Sadtler., Research Laboratories, 1982. «Infrared Spectra of Priority Pollutants and Toxic Chemicals», Sadtler Research Laboratories, Philadelphia, PA.
- [80] Wenzl T., Simon R., Kleiner J., Anklam E., 2006. Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food and the environment needed for new food legislation.
- [81] Westerholm R.N., Alsberg T.E., Frommelin A.B., Strandell M.E., Ranney V., Winquist L., Grigoriadis V., Egebäck K.E., 1988. «Effect of Fuel Polycyclic Aromatic Hydrocarbon

Content on the Emissions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Other Mutagenic Substances from a Gasoline-fueled Automobile», *Environ.Sci. Technol.*, 22:925-930.

[82] SRI., 1989. «Directory of Chemical Producers», Menlo Park, C.A., (1980). Statistique Canada, Catalogue 45-004, 44(11).

[83] Mcdonagh M., 2004. Mid-term evaluation on the implementation of the framework for co-operation in the field of accidental or deliberate marine pollution. *Final Report March*. Reference: B4-3070/2003/359591/MAR/D.3.

[84] Envirochem., 1991. «An Inventory of Sources, Uses, and Waste Disposal Practices of Creosote in Canada», préparé pour Environnement Canada, Service de la protection de l'environnement, région de l'Ouest et du Nord, Edmonton, Alb., 74.

[85] Neff J.M., 1979. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment. Sources, Fates and Biological Effects, *Applied Science Publishers Ltd., Essex, England*, 262.

[86] N.R.C (National Research Council). 1983. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Evaluation and Effects, Committee on Pyrene and Selected Analogues, Board on Toxicology and Environmental Health Hazards, Commission on Life Sciences, *National Academy Press, Washington, DC*.

[87] Bjørseth A., Ramdhal T., 1985. Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, vol. 2, *Marcel Dekker (Publ.)*, New York, NY, 416.

[88] L.G.L. (Lalonde, Girouard, Letendre et Associés), 1993. PAH Emissions into the Environment in Canada-1990, préparé pour Environnement Canada, Conservation et Protection, *région du Québec, Montréal, QC*.

[89] Wan M.T., 1991. Railway Right-of-way Contaminants in the Lower Mainland of British Columbia: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *J. Environ. Qual.*, 20: 228-234.

- [90] Wan M.T., 1993. Utility Right-of-way Contaminants: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Environnement Canada, Conservation et Protection, région du Pacifique et du Yukon, *North Vancouver, C.-B.*
- [91] A.M.A.I (André Marsan et Associés Inc.), 1986a. La Salle Coke : étude de caractérisation», préparée pour Environnement Canada, Direction de la protection de l'environnement, *Montréal, QC.*
- [92] A.M.A.I, 1986b. Monsanto : étude de caractérisation», préparée pour Environnement Canada, Direction de la protection de l'environnement, *Montréal, QC.*
- [93] R.D.R.C (Resources Development Research Centre), 1987. National Overview of Abandoned Coal Gasification Works in Canada, rapport de Resources Development Research Centre de l'université Carleton, pour Environnement Canada, Conservation et Protection, *Ottawa, Ont., 51.*
- [94] Tecsalt., 1989. Garde côtière canadienne - base de Sorel : étude de caractérisation complémentaire, préparée pour Transports Canada.
- [95] Vandermeulen J.H., 1989. PAH and Heavy Metal Pollution of the Sydney Estuary: Summary and Review of Studies to 1987, *Rapport technique sur l'hydrographie et les sciences océaniques*, n° 108.
- [96] Jackson R.E., Patterson R.L., Graham B.W., Bahr J.M., Bélanger D., Lockwood J., Priddle M., 1986. Hydrogéologie des contaminants organiques toxiques à un site d'enfouissement, Gloucester (Ontario) 1. Propriétés chimiques et évaluation du site, Direction générale des eaux intérieures, *Institut national de recherches en hydrologie*, 23, Burlington, Ont., 118.
- [97] Van Coillie R., Bermingham N., Blaise C., Vezeau R., Lakshuminarayanan J., 1990. Integrated Ecotoxicological Evaluation of Effluents from Dumpsites, in: *Advances of Environmental Sciences and Technology*, J.M. Wiley, New York, NY, 22:161-191.

- [98] Wakeham S.G., Schaffer C., Giger W., 1980. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Recent Lake Sediments-I. Compounds Having Anthropogenic Origins, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 44:403-413.
- [99] Kamens R.M., Guo Z., Fulcher J.N., Bell D.A., 1988. Influence of Humidity, Sunlight and Temperature on the Daytime Decay of Polyaromatic Hydrocarbons on Atmospheric Soot Particles, *Environ. Sci. Technol.*, 22:103-108.
- [100] Atkinson R., Darnall K.R., Lloyd A.C., Winer A.M., Pitts Jr., 1979. In: *Advances in Photochemistry*, vol. II, J.N. Pitts. Jr., T.G.S. Hammond, and K. Gollnick (eds.), Wiley Publ., New York, NY, 375.
- [101] Back S.O., Fiels R.A., Goldstone M.E., Kirk P.W., Lester J.N., Perry R., 1991. A review of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Sources, Fate and Behaviour, *Water, Air, Soil Pollut.*, 60, 279-300.
- [102] Bryselbout C., Henner P., Carsignol J., Lichtfouse E., 2000. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in highway plants and soils. Evidence for a local distillation effect, *Analisis*, 28, 290-293.
- [103] Kayali S.M.N., Rubio B.S., Diaz D.C.A., Polo D.L.M., 2000. Rapid determination of PAHs in soil samples by HPLC with fluorimetric detection following sonication extraction, *Fresenius. J. Anal. Chem.*, 368, 697-701.
- [104] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1995. Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); Agency for Toxic substances and Disease Registry, *Atlanta, GA*.
- [105] Harrison R.M., Perry R., Wellings R.A., 1975. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Raw, Potable and Waste Waters, *Water Res.*, 9:331-346.

- [106] Wakeham S.G., Schaffer C., Giger W., 1980. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Recent Lake Sediments - I. Compounds Having Anthropogenic Origins, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 44:403-413.
- [107] Germain A., Langlois C., 1988. Contamination des eaux et des sédiments en suspension du fleuve Saint-Laurent par les pesticides organochlorés, les biphényles polychlorés et d'autres contaminants organiques prioritaires, *Water Pollut. Res. J. Can.*, 23:602-614.
- [108] Southworth G.R., 1979. The Role of Volatilization in Removing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Aquatic Environments, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 21:507-514.
- [109] C.I.R.C., 1983. Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1, Chemical, Environmental and Experimental Data, IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, vol. 32, Lyon, France, 33-91.
- [110] Smith J.H., Mabey W.R., Bohonos N., Holt B.R., Lee S.S., Chov T.W., Bamberger D.C., Mill T., 1978. Environmental Pathways of Selected Chemicals in Freshwater Systems, Part II: Laboratory Studies, U.S. *Environmental Protection Agency, EPA*. 600/7-78-074, Washington, DC, 405.
- [111] Radding S.B., Mill T., Gould C.W., Liu D.H., Johnson H.L., Bomberger D.C., Fojs C.V., 1976. The Environmental Fate of Selected Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, U.S. Environmental Protection Agency, *Office of Toxic Substances, EPA*. 560/5-75-009, Washington, DC, 122.
- [112] Pearlman R.S., Yalkowsky S.H., Banerjee S., 1984. Water solubility of polynuclear aromatic and heteroaromatic compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 13(2):555- 562.
- [113] Wu Y., Zhang J., Mi T.Z., Li B., 2001. Occurrence of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the core sediments of the Yellow Sea. *Marine Chemistry*, 76, 1-15.
- [114] Noboru F.M., Roland R., Caruso M., 2001. Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in sediments of Santos and Cananéia, SP, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 42, 1064-1072.

- [115] Zanardi E., Bicego M., Brunerde M.L., Weber R.R., 1999. Distribution and origin of hydrocarbons in water and sediment in Sao Sebastiao, SP, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 38, 261-267.
- [116] Payne J.F., Kiceniuk J., Fancey L.L., Williams U., Fletcher G.L., Rahimtula A. Fowler, B., 1988. What Is a Safe Level of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons for Fish: Subchronic Toxicity Study on Winter Flounder (*Pseudopleuronectes americanus*), *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 45:1983-1993.
- [117] Herbes S.E., Schwall L.R., 1978. Microbial Transformation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Pristine and Petroleum-contaminated Sediments, *Appl. Environ. Microbiol.* 35:306-316.
- [118] Murphy P.P., Bates T.S., Curl H.C., Feely R.A., Burger R.S., 1988. The Transport and Fate of Particulate Hydrocarbons in an Urban Fjord-like Estuary, *Estuar. Coast Shelf Sci.*, 27:461-482.
- [119] Windsor J.G., Hites R.A., 1979. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Gulf of Maine Sediments and Nova Scotia Soils, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 43:27-33.
- [120] Wild S.R., Berrow M.L., Jones K.C., 1991. The Persistence of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAH) in Sewage Sludge Amended Agricultural Soils, *Environ. Pollut.*, 72:141-157.
- [121] Wild S.R., Jones K.C., 1993. Biological and Abiotic Losses of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Soils Freshly Amended with Sewage Sludge, *Environ. Toxicol. Chem.*, 12:5-12.
- [122] Herbes S.E., Schwall L.R., 1978. Microbial Transformation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Pristine and Petroleum-contaminated Sediments, *Appl. Environ. Microbiol.*, 35:306-316.

- [123] Sims R.C., Overcash M.R., 1983. Fate of Polycyclic Aromatic Compounds in Soil-plant Systems, *Residue Rev.*, 88:1-68.
- [124] Bedient P.B., Rodgers A.C., Bouvette T.C., Tomson M.B., Wang T.H., 1984. Ground water Quality at a Creosote Waste Site, *Ground Water*, 22:318-329.
- [125] Wang T.H., Curran C., Bedient P., Tomson M., 1983. Ground Water Contamination at Conroe Creosote Waste Disposal Site, in Proceedings, Second International Conference on Ground Water Quality Research, Tulsa, OK.
- [126] Eadie B.J., Faust W.R., Landrum P.F., Morehead N.R., Gardner W.S., Nalepa T., 1983. Bioconcentration of PAH by Some Benthic Organisms of the Great Lakes, in: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Formation, Metabolism and Effects, M. Cooke and A.J. Dennis (eds.), *Batelle Press, Columbus, OH*, 437 - 450.
- [127] Malins D.C., McCain B.B., Brown D.W., Chan S.L., Myers M.A., Landahl J.T., Prohaska P.C., Friedman A.J., Rhodes L.D., Burrows D.G., Gronlund W.D., Hodgins H.U., 1984. Chemical Pollutants in Sediments and Diseases of Bottom-dwelling Fish in Puget Sound, Washington, *Environ. Sci. Technol.*, 18:705-713.
- [128] Collander R., 1957. *Ann. Rev. Plant. Physiol.*, 8, 335-348.
- [129] Hansch C., Quinlan J.E., Lawrence G.L., 1968. *J. Org. Chem.*, 33, 347-350.
- [130] Leo A.J., Hansch C., Elkins D., 1971. *Chem. Rev.*, 71, 525-616.
- [131] Harvey R.G., 1991. Polycyclic aromatic hydrocarbons. Chemistry and carcinogenicity, *Cambridge University Press: Cambridge*.
- [132] Rodríguez D.M.A., Astorga M.S., Corbella R., García M.F.J., 1999. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in the fish *Chromis limbatus* by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. A study of their degree of bioaccumulation. *Química Analítica*, 18, 313-317.

- [133] Connell D.W., Chaisuksant Y., Yu J., 1999. Importance of Internal Biotic Concentrations in Risk evaluations with Aquatic Systems. *Mar Pollut Bul.l* 39(1-12):54- 61.
- [134] Cavalieri E.L., Rogan E.G., 1992. The approach to understanding aromatic hydrocarbon carcinogenesis, the central role of radical cations in metabolic activation, *Pharmacology and Therapeutics*, 55, 183-199.
- [135] Estève W., Budzinski H., Villenave E., 2004. Relative Rate Constants for the Heterogeneous Reactions of OH, NO<sub>2</sub> and NO Radicals with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Adsorbed on Carbonaceous Particles. Part 1: PAHs Adsorbed on 1-2µm Calibrated Graphite Particles. *Atmos. Environ.*, 38, 6063-6072.
- [136] Katz M., Chan C., Tosine, H.; Sakuma, T., 1979. Relative rates of photochemical and biological oxidation (in vitro) of polycyclic aromatic hydrocarbons, En polynuclear aromatic hydrocarbons: third international symposium on chemistry and biology-carcinogenesis and mutagenesis, Jones, P.W., Leber, P., *Ann Arbor Science Publishers*: Columbus, OH, 171-189.
- [137] Pitts J.N., Lokensgard D.M., Ripley P.S., Van Cauwenberghe K.A., Van Vaeck L., Shaffer S.D., Thill A.J., Belser W.L., 1980. Atmospheric epoxidation of benzo[a]pyrene by ozone: formation of the metabolite benzo[a]pyrene-4, 5-oxide, *Science*, 202, 515-519.
- [138] Cavalieri E.L., Rogan E.G., 1984. One-electron and two-electron oxidation inaromatic hydrocarbon carcinogens, En free radicals in biology, Pryor, W.A., *Academic Press*: New York, Vol. 6, 323-369.
- [139] Manual P., 1995. Crop Protection Publication, 10e édition éd., London, UK: British Crop Protection Council, *The Royal Society of Chemistry*.
- [140] Calvet R., Barriuso E., Benoit P., Bedos C., Charnay M., Coquet Y., 2005. Les pesticides dans le sol: Conséquences agronomiques et environnementales, *Paris: Editions France Agricoles*, 637.

- [141] Bidleman T., 1988. Atmospheric processes: Wet and dry deposition of organic compounds are controlled by their vapour-particle partitioning, *Environmental Science and Technology*, 22, 361-367.
- [142] Voltz M., Louchart X., 2001. Les facteurs-clés de transfert des produits phytosanitaires vers les eaux de surface. *31 ème Congrès du Groupe français des pesticides*, Lyon, mai 2001 dans *Ingénieries*, 154.
- [143] Weber J., Wilkerson G., Reinhardt C., 2004. Calculating pesticide sorption coefficient (Kd) using selected soil properties, *Chemosphere*, 55, 157-166.
- [144] McCall P.J., Swann R.L., Laskowski D.A., Unger S.M., Vrona S.A., Dishburger H.J., 1989. Estimation of chemical mobility in soil from liquid chromatographic retention times, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 24, 190-195.
- [145] Majewski M., Capel P., 1995. Pesticides in the atmosphere, distribution, trends, and governing factors, Chelsea, Michigan: *Ann Arbor Press*.
- [146] Beigel C., Di Pietro L., 1999. Transport of triticoconazole in homogeneous soil columns: Influence of non equilibrium sorption, *Soil Science Society of American Journal*, 63, 1077-1086.
- [147] Hildebrandt A., Lacorte S., Barceló D., 2009. Occurrence and Fate of Organochlorinated Pesticides and PAH in Agricultural Soils from the Ebro River Basin, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology.*, 57(2), 247-255.
- [148] Jiang Y.F., Wang X.T., Jia Y., Wang F., Wu M.H., Sheng G.Y., Fu J.M., 2009. Occurrence, distribution and possible sources of organochlorine pesticides in agricultural soil of Shanghai, China, *Journal of Hazardous Materials*, 170(2-3), 989-99.
- [149] Li X.H., Wang W., Wang J., Cao X. L., Wang X.F.L.J.C., Liu X.F., Xu X.B., Jiang X., 2008. Contamination of soils with organochlorine pesticides in urban parks in Beijing, China, *Chemosphere*, 70(9), 1660-1668.

- [150] Plaza B.P., Padilla-Sánchez J.A., Garrido-Frenich A., Romero-González R., Martínez-Vidal L.J., 2012. Evaluation of soil contamination in intensive agricultural areas by pesticides and organic pollutants: south-eastern Spain as a case study. *J. Environ. Monit.* 14(4), 1182-1189.
- [151] Gevaio B., Mordaunt C., Semple K.T., Pearce T.G., Jones K.C., 2000. Bioavailability of nonextractable (bound) pesticide residues to earthworms, *Environmental Science & Technology*, 35(3), 501-507.
- [152] Añasco N., Uno S., Koyama J., Matsuoka T., Kuwahara N., 2010. Assessment of pesticide residues in freshwater areas affected by rice paddy effluents in Southern Japan, *Environmental Monitoring and Assessment*, 160(11), 371-383.
- [153] Gilliom R.J., 2007. Pesticides in U.S. streams and groundwater, *Environmental Science & Technology*, 41(10), 3408-3414.
- [154] Dubois A., Lacouture L., Feuillet C., 2010. Les pesticides dans le milieu aquatique, données de 2007, *Environnement*, 26, 1-43.
- [155] Bocquené G., Franco A., 2005. Pesticide contamination of the coastline of Martinique. *Marine Pollution Bulletin*, 51(5-7), 612-619.
- [156] Koterba M.T., Dieter C.A., Miller C.V., 2010. Pesticides in groundwater in the Anacostia River and Rock Creek watersheds in Washington, D.C., 2005 and 2008, U.S. Dept. Of the Interior, U.S. *Geological Survey* · District of Columbia.
- [157] Cooper B., 1996. Central and North West Regions Water Quality Program 1995/1996. Report on Pesticide Monitoring, *Department of Land & Water Conservation*, Sydney, Australia.
- [158] FAO/WHO., 2000. Joint FAO/WHO Food Standards Programme, Codex Alimentarius Commission, *Procedural Manual, 11th Edn*, Rome.

- [159] Sène M., 2008. Pratiques d'utilisation des pesticides et teneurs en résidus des produits horticoles dans la zone des Niayes de Mboro : effets éventuels sur la santé publique. *Thèse de pharmacie*, Dakar: UCAD.
- [160] EC., 2006. Directive 2006/118/EC of the European Parliament and of the Council of 12 December 2006 on the protection of groundwater against pollution and deterioration, *Official Journal of the European Communities L 372*, 27.12., 19-31.
- [161] Van Eck W.H., 2004. International standards: The international harmonization of Pesticide residue standards for food and drinking water, chez *Pesticide Residues in Food and Drinking Water: Human Exposure and Risks*, Chichester, *John Wiley & Sons, Ltd*, 295-338.
- [162] I.N.R.S., 2007. Fiche toxicologique ft 194 - biphényles chlorés.
- [163] Dagnat C., Fisson C., 2010. Les PolyChloroBiphényles (PCB) dans le bassin de la Seine et son estuaire. *Groupement d'Interêt Public Seine aval*.
- [164] Gervason., 1987. PCB: leurs propriétés et leurs applications dans l'électronique. *Rev. Gén. Electricité* 8: 5-11.
- [165] Pellet M., Baranger P., 1993. Contamination du milieu naturel par les polychlorobiphényles (PCB) : connaissance du polluant et techniques de dépollution. BRGM.
- [166] Abbes K., Bizzozero L., 2010. Les polychlorobiphényles. Un problème nouveau pour une pollution ancienne. *Ecole des Hautes Etudes en Santé Publique*.
- [167] Jartun M., Ottesen R.T., 2009. Painted surfaces - Important sources of polychlorinated biphenyls (PCBs) contamination to the urban and marine environment." *Environmental Pollution*, 157(1): 295-302.
- [168] OFEV., 2012. PCB. Office fédéral de l'environnement-Confédération Suisse Retrieved janvier,2012,from<http://www.bafu.admin.ch/chemikalien/01389/01395/index.html?lang=fr>.
- [169] Ramade F., 2007. Introduction à l'écotoxicologie-Fondements et applications. *Éditions TEC & DOC– Lavoisier*, France. 638.

- [170] I.N.E.R.I.S., 2005. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Polychlorobiphényles. from <http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/1539>.
- [171] Lachambre M., Fisson C., 2007. La contamination chimique : quel risque en estuaire de Seine? Fiche substance : Polychlorobiphényles (PCB) -28, 52, 101, 118, 138, 153,180. GIP-Seine aval.
- [172] A.T.S.D.R., 2000. Toxicological Profile for Polychlorinated biphenyls (PCBs). U.S. Department of Health and Human Services, *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*.
- [173] Safe S., 1993. Toxicology, structure-function relationship, and human and environmental health impacts of polychlorinated biphenyls: Progress and problems. *Environmental Health Perspectives*, 100:259-268.
- [174] Biais G., Léauté J.P., Sauriau P.G., Loizeau V., Robert S., Lavesque N., Lepareur F., Aubert F., Joassard L., Patiat F., Rousard F., 2010. Fonctionnement de la nourricerie à sole des pertuis Charentais-Rapport final FONSOLE. Rapport technique, Ifremer. Appel à projet "Excellence environnementale" 2006-Convention 06/RCP-R-004.
- [175] Rivière J.L., 1993. Les animales sentinelles. *Le courrier de l'environnement de l'INRA* (Institut Nationale de recherche Agronomique) 20, 8.
- [176] Bustamente P., Cherel Y., Caurant F., Miramand P., 1998. Cadmium, Copper and Zinc in octopuses from Kerguelen Islands, Southern Indian Ocean. *Polar Biol*, 19(4), 264-271.
- [177] Daget J., Gaigher I.C., Ssentongo G.W., 1988. Conservation. In : LLeveque C., Bruton M.N. Et Ssentongo G.W. Biologie et ecologie des poissons d'eau douce africains. 481-490.
- [178] Diouf P.S., 1996. Les peuplements de poissons des milieux estuariens de l'Afrique de l'Ouest: L'exemple de l'estuaire hyperhalin du sine-saloum. Université de Montpellier II. *Theses et documents microfiches*. 156. ORSTOM, Paris. 267.

- [179] Durali M., Ozgür D., Uluözlü., Erdogan H., Mustafa T., Hayati S., Menderes S., 2005. Determination of trace metal levels in seven fish species in lakes in Tokat, Turkey. *Food*, 90(1-2), 175-179.
- [180] Rome, 1998. Guide FAO d'identification des espèces pour les besoins de la pêche. 151, 152, 91.
- [181] Albaret J.J., 1994. Les peuplements des estuaires et des lagunes. In:Paugy D.& Lévêque C.(Eds): Les poissons des eaux continentalesafricaines, diversité, écologie, utilisation par l'homme. *IRD éditions, Paris*, 355-380.
- [182] Laliberté D., 2004. Teneurs en métaux dans les sédiments et les poissons des lacs aux Dorés, Chibougamau, Obatogamau et Waconichi en 2002, Québec, ministère de l'Environnement, *Direction du suivi de l'état de l'environnement*, envirodoq no ENV/2004/0137, collection no QE/142, 28. et 3 ann.
- [183] Génie des procédés, centre SPIN, 1997. Ecole des Mines de Saint-Etienne. Techniques Spectrométriques, *Dossier SAM*. 49.
- [184] Machery Nagel, 2015. Analyse de l'eau, pratiques compacts fiables. Visocolor kits pour analyses de l'eau, 10.
- [185] Cook B., 1997. SAM sur PC Dibe: Spectrométrie d'absorption et d'émission, 32.
- [186] Strynar M.J., Lindstrom A.B., 2008. Perfluorinated compounds in house dust from Ohio and North Carolina, USA. *Environmental science & technology*. 42, 3751–3756.
- [187] Mandalakis M., Tsapakis M., Stephanou E.G., 2001. Optimization and application of high-resolution gas chromatography with ion trap tandem mass spectrometry to the determination of polychlorinated biphenyls in atmospheric aerosols. *Journal of Chromatography A*. 925, 183-196.

- [188] Manini P., Andreoli R., Poli D., De Palma G., Mutti A., Niessen W.M.A., 2002. Liquid chromatography/electrospray tandem mass spectrometry characterization of styrene metabolism in man and in rat. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 16, 2239-2248.
- [189] Ramírez F.M., Wille S.M.R., Di Fazio V., Gosselin M., Samyn N., 2010. Analysis of amphetamines and metabolites in urine with ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*. 878, 1616-1622.
- [190] Kolic T.M., Shen L., MacPherson K., Fayed L., Gobran T., Helm P.A., Marvin C.H., Arsenault G., Reiner E.J., 2009. The analysis of halogenated flame retardants by GC-HRMS in environmental samples. *Journal of chromatographic science*. 47, 83-91.
- [191] Stapleton H.M., Dodder N.G., Offenberg J.H., Schantz M.M., Wise S.A., 2005. Polybrominated diphenyl ethers in house dust and clothes dryer lint. *Environmental science & technology*. 39, 925-931.
- [192] Fromme H., Hilger, B., Kopp, E., Miserok, M., Völkel, W., 2014. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), hexabromocyclododecane (HBCD) and “novel” brominated flame retardants in house dust in Germany. *Environment International* 64, 61-68.
- [193] Lagalante A.F., Oswald T.D., 2008. Analysis of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) by liquid chromatography with negative-ion atmospheric pressure photoionization tandem mass spectrometry (LC/NI-APPI/MSMS): application to house dust. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 391, 2249-2256.

## **CHAPITRE II: ETUDE EXPERIMENTALE**

## I. Sites d'étude

La région de Dakar constitue un pôle économique important au Sénégal par sa forte concentration d'industries légères et lourdes (industries de transformation des produits halieutiques, usine de textile...) situées au bord de la mer. Cette région comporte plusieurs dépressions humides dont les côtes. C'est dans ce sens que nous nous sommes intéressés à l'évaluation du degré de pollution par les éléments métalliques et des polluants organiques dans les poissons de ces sites (Figure 5).



**Figure 5:** Sites de prélèvements

### I.1. Site de Soumbédioune (D1)

La plage de Soumbédioune (figure 6), est un lieu de débarquement des produits halieutiques. Elle reçoit aussi les eaux de rejets urbains par le biais du canal Ouest ou canal IV. Ce canal, très long, traverse une bonne partie de la ville de Dakar. Elle abrite le marché du soir où les populations viennent s'approvisionner en poissons.



**Figure 6:** La zone d'échantillonnage de Soumbédioune

## **I.2. Site de Hann (D2)**

La Baie de Hann (figure 7) a été choisie, en fonction de l'importance des rejets (industriels et ménagers) en mer. En effet les enquêtes menées montrent une situation inquiétante. La pollution d'origine fécale sur les plages et les rejets chimiques sont les sources d'infection les plus importantes rencontrés dans la zone. Par ailleurs elle rassemble tous les problèmes de dégradation de l'environnement des baies de Dakar : rejets industriels sans traitement préalable, rejets d'eaux usées, effluents du port de pêche, petites industries de transformation, habitats de type traditionnel, décharges sauvages d'ordures. Ainsi, dans le souci d'un développement socio-économique durable et de la préservation des milieux naturels, l'Etat du Sénégal, soutenu par l'Agence Française de Développement (AFD) et la Banque Européenne d'Investissement (BEI) s'est engagé dans un vaste projet de dépollution de la Baie de Hann. Ce site abrite le canal Est qui draine les eaux usées domestiques. Dans ce site, est aussi installé un quai de débarquement de produits halieutiques. Beaucoup de familles de la région de Dakar et de l'intérieur du pays viennent s'approvisionner en poissons.



**Figure 7:** La zone d'échantillonnage de Hann

## **II. Prélèvement des matrices**

La majorité des éléments traces métalliques et des polluants organiques ont une grande affinité aux particules et donc, aux sédiments qui sont le réceptacle d'une grande proportion des polluants qui arrivent à la mer. En plus, dans des conditions déterminées et grâce à l'équilibre solide-liquide qui s'établie, les éléments traces métalliques et d'autres polluants peuvent passer des sédiments à la colonne d'eau. Ils constituent ainsi une source de pollution.

### **II.1. Échantillonnage**

L'échantillonnage constitue une étape cruciale de notre étude. Le but visé est d'obtenir un éventail d'échantillons représentatifs qui reflète toutes les caractéristiques physiques et chimiques du site étudié. Les principales étapes qui caractérisent une démarche

d'échantillonnage sont l'élaboration d'une stratégie de prélèvements d'échantillons sur les sites et leurs conservations.

Il existe de nombreuses conditions de stockage différentes référencées dans la littérature, et aucune n'est véritablement privilégiée par rapport aux autres. Si le stockage à -20°C est le plus employé, on trouve également de nombreuses études où les échantillons sont stockés à température ambiante et quelques études où les échantillons sont stockés à des températures très basses, par exemple -80°C [1].

Le stockage se fait préférentiellement à l'abri de la lumière dans des récipients en verre hermétiquement fermés. Aucune limite de temps de conservation n'a été définie, et le délai entre le stockage et l'analyse est très rarement mentionné.

## **II.2. Prélèvement des poissons**

Pour la sélection de l'espèce à analyser dans une étude de contamination chimique, certaines considérations doivent être prises en compte. En effet l'organisme choisi doit :

- refléter dans ses tissus les changements de concentration du milieu qui l'entoure ;
- avoir pour une espèce donnée, les facteurs similaires de bioconcentration, le long de la zone maritime étudiée ;
- accumuler le polluant sans se trouver sérieusement affecté par les concentrations existantes dans le milieu ;
- être représentatif du site choisi ;
- avoir une taille raisonnable, en fournissant des quantités suffisantes pour les analyses ;
- être d'un échantillonnage facile et suffisamment résistant pour ne pas se trouver abîmé dans le processus de ramassage et de traitement préalable à l'analyse.

Dans les études de tendances temporelles, en général, les échantillonnages se réalisent annuellement et toujours dans la même époque. Ceci permet de pouvoir comparer les concentrations en fonction du temps.

Les échantillons ont été prélevés dans les sites indiqués sur la Figure 5, en particulier dans les localités de Soumbédioune (D1) et de Hann (D2).

#### ❖ Site de Soumbédioune (D1)

Dans cette étude, les poissons étudiés (*Cephalopholus taeniops* (C.t.), *Scomber japonicus* (S.j.), *Lagocephalus laevigatus* (L.l.), *Pagellus bellottii* (P.b.) et *Pagrus caeruleostictus* (P.c.)) ont été prélevés au niveau de la baie de Soumbédioune (Figure 8) dans la côte dakaroise (Sénégal) pendant deux campagnes. La première campagne s'étend de décembre 2018 à mars 2019 (100 individus) et la deuxième campagne couvre la période de décembre 2019 à février 2020 (75 individus). Les échantillons de poissons (n=175 individus) ont été mesurés par des méthodes standard employées en ichtyologie (la longueur et le poids).

Ils sont transportés au laboratoire puis conservés au congélateur à -20 °C avant leur préparation.



**Figure 8:** a) *Cephalopholus taeniops*, b) *Pagellus bellottii*, c) *Lagocephalus laevigatus*, d) *Scomber japonicus* et e) *Pagrus caeruleostictus*.

Le tableau II donne les noms des espèces de poissons collectées à Soubédioune. Les tableaux III et IV donnent les caractéristiques de ces poissons.

**Tableau II:** Les espèces de poissons étudiées à Soubédioune

Noms scientifiques	Noms communs	Noms locaux
<i>Cephalopholus taeniops</i> (Valenciennes, 1828)	Mérou rouge à points bleus	Kel
<i>Lagocephalus laevigatus</i> (Linnaeus, 1766)	Compère lisse	Boune foki
<i>Scomber japonicus</i> (Houttuyn, 1782)	Maquereau	Weuyeugue
<i>Pagellus bellottii</i> (Steindachner, 1882)	Pageot à tache rouge	Youfouf
<i>Pagrus caeruleostictus</i> (Valenciennes, 1830)	Pagre à points bleus	Ouaragne

Pour la première campagne, les longueurs moyennes varient de 198 mm à 354 mm et les poids moyens varient de 115 g à 409 g (tableau III). Pour la deuxième campagne les longueurs moyennes varient de 183 mm à 326 mm et les poids moyens oscillent entre 131 g et 435 g (tableau IV).

**Tableau III:** Caractéristiques biométriques des espèces de poissons étudiées pour la première campagne à Soumbédioune

Espèces	n	Longueur (mm)		Poids (g)	
		Moyenne ± écart type	Min-Max	Moyenne ± écart type	Min-Max
<i>Cephalopholus taeniops</i> (C.t.)	20	198,2± 4,3	192-202	115,1 ± 7,1	106,5-122,5
<i>Lagocephalus laevigatus</i> (L.l.)	20	291,5 ± 32,5	252-330	406,9±109,6	275-542,9
<i>Scomber japonicus</i> (S.j.)	20	354 ±53,6	280-397	366,8± 128,8	212,1-520,9
<i>Pagellus Bellottii</i> (P.b.)	20	255,7 ±13,3	238-270	250,3± 45,3	196,3-300,3
<i>Pagrus caeruleostictus</i> (P.c.)	20	274,2 ±18,4	248-289	362,1±66,33	278,9-440,1

**Tableau IV:** Caractéristiques biométriques des espèces de poissons étudiées pour la deuxième campagne à Soumbédioune

Espèces	n	Longueur (mm)		Poids (g)	
		Moyenne ± écart type	Min-Max	Moyenne ± écart type	Min-Max
<i>Cephalopholus taeniops</i> (C.t.)	15	183,6± 20,7	85-217	131,5± 30,5	97,9-157,5
<i>Lagocephalus laevigatus</i> (L.l.)	15	311,6± 50,6	280-370	347,4± 32,2	310,3-367,9
<i>Scomber japonicus</i> (S.j.)	15	323,6 ±30,7	295-356	435,1± 95,8	330,1-517,9
<i>Pagellus Bellottii</i> (P.b.)	15	238,3 ±2,3	237-241	260,3 ±3,8	256-263,2
<i>Pagrus caeruleostictus</i> (P.c.)	15	277± 18,1	260-296	321,7± 93,8	256,3-429,2

❖ **Site de Hann (D2)**

Dans cette étude, les espèces de poissons étudiés (*Epinephelus aeneus* (E.a.), *Tylosorus crocodilus* (T.c.), *Spicara alta* (S.a.), *Trachinotus ovatus* (T.o.), *Mugil curema* (M.c.)) ont été prélevées au niveau de la baie de Hann (Figure 9) dans la côte dakaroise (Sénégal) pendant la période de novembre 2020 à février 2021. Les échantillons de poissons (n=75 individus) ont été mesurées par des méthodes standard employées en ichtyologie (la

longueur, le poids). Ils sont transportés au laboratoire dans des glacières fermées hermétiquement puis conservés au réfrigérateur à -20 °C avant la préparation.



**Figure 9:** f) *Epinephelus aeneus*, g) *Tylosorus crocodilus*, h) *Spicara alta*, i) *Trachinotus ovatus*, j) *Mugil curema*

Le tableau V donne les noms des espèces de poissons collectées à Hann. Le tableau VI donne les caractéristiques de ces poissons.

**Tableau V:** Les espèces de poissons étudiées pour le site de Hann

Noms scientifiques	Noms communs	Noms locaux
<i>Epinephelus aeneus</i> (Geoffroy et Saint Hilaire, 1817)	Mérou blanc	Thiof
<i>Tylosorus crocodilus</i> (Peron et Lesueur, 1821)	Aiguille crocodile	Sambassilett
<i>Spicara alta</i> (Osorio, 1917)	Picarel à gros yeux	Camara camara
<i>Trachinotus ovatus</i> (Linnaeus, 1758)	Palomine	Wex wex ou khane
<i>Mugil curema</i> (Valenciennes, 1836)	Muge	Guiss

Les tailles moyennes varient de 166 mm à 390 mm et les poids moyens oscillent 66 g à 460 g (tableau VI).

**Tableau VI:** Caractéristiques biométriques des espèces de poissons étudiées du site de Hann

Espèces	n	Longueur (mm)		Poids (g)	
		Moyenne $\pm$ écart type	Min-Max	Moyenne $\pm$ écart type	Min-Max
<i>Epinephelus aeneus (E.a.)</i>	15	263,3 $\pm$ 80,2	180-340	352,7 $\pm$ 267,9	68-600
<i>Tylosorus crocodilus (T.c.)</i>	15	390 $\pm$ 274	180-700	460,3 $\pm$ 640,8	73-1200
<i>Spicara alta (S.a.)</i>	15	166,7 $\pm$ 15,3	150-180	66,7 $\pm$ 6,5	60-73
<i>Trachinotus ovatus (T.o.)</i>	15	256,7 $\pm$ 32,1	220-280	296,3 $\pm$ 219,6	169-550
<i>Mugil curema (M.c.)</i>	15	293,3 $\pm$ 37,9	250-320	304,7 $\pm$ 177,2	154-500

Les espèces de poissons qui ont été prélevés dans ces zones, sont commercialisées. Tous ces échantillons de poissons ont été pris par une méthode traditionnelle avec des filets maillants. En général, les types de filets utilisés sont constitués de différentes tailles de mailles afin d'élargir au maximum la gamme des espèces capturées.

### **II.3. Stockage des poissons**

Les échantillons sont maintenus au frais une fois au laboratoire.

Si la période de la prise d'échantillon est supérieure à 1 ou 2 jours il est plus convenable de congeler l'organisme. D'une manière générale la conservation des tissus biologiques se fait en prenant certaines précautions :

- choisir une surface propre pour la dissection et tout le matériel doit être lavé après chaque échantillon ;
- le papier aluminium est utilisé comme surface propre dans le cas des analyses de composés organiques. Pendant des années une pratique commune consistait à rincer le papier aluminium avec du solvant avant d'envelopper les échantillons, mais l'expérience a montré que la fabrication de ce papier requiert de haute température qui assure leur propreté. Ainsi le lavage avec un solvant pourrait dans beaucoup de cas augmenter le niveau de contamination ;
- les échantillons, une fois enveloppés dans du papier aluminium, doivent être rapidement congelés ou introduits dans l'azote liquide ;
- une autre option, est la lyophilisation, qui facilite grandement le stockage des échantillons.

L'analyse des éléments traces métalliques dans une matrice (eau, sédiment, poissons) nécessite après le prélèvement, la préparation des échantillons, l'extraction des métaux et enfin l'analyse.

#### II.4. Préparation des échantillons

Au laboratoire, les organes des poissons sélectionnés (figure 10) sont découpés en petits morceaux, les organes séparés ont été soigneusement placés dans des boîtes de Pétri lavées et séchées à 60°C pendant 72 heures. Après séchage, ils sont broyés avec un mortier en porcelaine et tamisés pour obtenir des particules de taille fines. Enfin, les échantillons homogénéisés sont conservés dans des flacons en polyéthylène puis stockés dans un dessiccateur à la température ambiante.



**Figure 10:** k) prélèvement muscle, l) pesée poids sec après broyage

### III. Matériels et produits pour l'analyse des métaux lourds

Dans ce travail nous avons utilisé le matériel et les produits suivants :

- Fioles jaugées de 50 mL pour contenir les solutions ;
- Bêchers pour transvaser les solutions ;
- Tubes à essai pour contenir les solutions à analyser ;
- Capsules en verre pour contenir les produits du broyage ;
- Mortier en porcelaine pour le broyage ;
- Tamis de diamètre 60  $\mu\text{m}$  pour le tamissage ;
- Pipettes de 10 mL et 5 mL pour le prélèvement des solutions préparées ;
- Pissette pour contenir l'eau distillée ;
- L'eau distillée pour rincer la verrerie et pour la dilution ;
- Spatules pour prélever la poudre obtenue ;
- Sachets en plastiques pour la conservation des produits après broyage ;
- Acide nitrique  $\text{HNO}_3$  concentré (65%),  $d=1,39 \text{ Kg/L}$ , fourni par Merck pour digestion ;
- Etuve pour sécher les échantillons et pour l'évaporation de l'acide nitrique ;
- Dessiccateur
- Balance électronique de précision (0,1 mg près) pour les mesures de la masse ;
- Vernier pour les mesures de longueur ;
- Papier aluminium ;
- Les standards utilisés, sont fournis par MACHEREY-NAGEL;
- Photomètre PF-11 à cuve ronde (MACHEREY-NAGEL) pour les analyses.

## IV. Analyse des éléments traces métalliques

### IV.1. Digestion acide des échantillons de poissons

Pour la digestion trois prises de 0,5 g de la poudre chaque échantillon ont été attaqués avec 2 mL d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) à 14 N dans des capsules en verre puis les capsules ont été placés dans l'étuve à 60°C pendant une heure pour la digestion du tissu et l'évaporation totale de l'acide.

Le produit de la digestion a été récupéré avec quelques mL d'eau distillée dans une fiole jaugée de 50 mL puis complété avec de l'eau distillée.

Après dissolution totale par l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ), le Fe, le Zn, le Cr et le Cu présents dans les échantillons sont, ainsi prêts pour être analysés par photométrie à l'aide du photomètre PF11.

Les limites de détection des métaux étudiés varient entre 0,02 et 3 mg/L (tableau VII).

**Tableau VII:** Limites de détection des métaux étudiés

Métaux étudiés	Limites de détection en $\text{mg.L}^{-1}$
Fer	0,04 – 1,0
Zinc	0,1 – 3
Chrome	0,02 – 0,50
Cuivre	0,2 – 1,5

Dans ce présent travail, les teneurs des métaux ont été déterminées par le photomètre PF-11 (figure 11).

## IV.2. Principe de l'appareil

**Préparation du blanc :** pour ces métaux on prend comme blanc l'échantillon à analyser sans les réactifs.



**Figure 11:** Photomètre PF-11

## IV.3. Mesure des teneurs métalliques des solutions préparées

- ❖ **Chrome VI :** on prélève 5 mL de l'échantillon dans un tube à essai auquel on ajoute 5 gouttes du réactif 1 ( $\text{Cr}^{6+}$ ), on agite pendant quelques secondes. Ensuite on rajoute 5 gouttes du réactif 2 ( $\text{Cr}^{6+}$ ) et on agite à nouveau. Enfin le tube est nettoyé puis on attend 3 minutes avant de faire la lecture en mode VISOCOLOR ECO.
- ❖ **Fer :** un prélèvement de 5 mL de l'échantillon est mis dans un tube à essai, avec 4 gouttes du réactif 1 (Fe), on agite pendant quelques secondes. Ensuite on rajoute une cuillère du réactif 2 (Fe) et on agite à nouveau. Puis on nettoie le tube et on attend 7 minutes avant de faire la lecture en mode VISOCOLOR ECO.
- ❖ **Zinc (II) :** un prélèvement de 5 mL de l'échantillon est mis dans un tube à essai auquel on ajoute 5 gouttes du réactif 1 ( $\text{Zn}^{2+}$ ), on agite pendant quelques secondes.

Ensuite on ajoute 5 gouttes du réactif 2 ( $Zn^{2+}$ ), on agite à nouveau. Enfin on rajoute 10 gouttes du réactif 3 ( $Zn^{2+}$ ) en homogénéisant. Après le nettoyage du tube, on attend 1 minute avant de faire la lecture en mode VISOCOLOR ECO.

❖ **Cuivre II** : 5 gouttes du réactif 1 ( $Cu^{2+}$ ) sont ajoutées dans le tube à essai contenant un prélèvement d'un volume 5 mL de l'échantillon. On agite pour rendre la solution homogène. Après on ajoute 5 gouttes du réactif 2 ( $Cu^{2+}$ ) et on agite à nouveau. Ainsi le tube est nettoyé et on attend 10 minutes avant de faire la lecture en mode VISOCOLOR ECO.

Lorsque la teneur est supérieure à la limite de saturation, une dilution est faite avant d'effectuer une nouvelle mesure.

## **V. Analyse des polluants organiques**

L'analyse des polluants dans une matrice (eau, sédiment, moules et poissons) nécessite après le prélèvement, la préparation des échantillons, l'extraction des polluants organiques, la purification de l'extrait et enfin l'analyse chromatographique des HAPs, PCBs et des pesticides par GC/MSMS.

### **V.1. Préparation des échantillons**

Ils sont séchés à l'étuve pendant 72 heures à 40°C avant d'être réduits en poudre par broyage dans un mortier en porcelaine.

### V.1.1. Les méthodes d'extraction

L'extraction est habituellement, la première étape des procédures analytiques appliquées à la détermination des résidus de polluants organiques (pesticides, HAPs, PCBs,...) dans les matrices environnementales. La technique d'extraction utilisée a une grande influence sur l'exactitude des résultats obtenus et sur le temps d'analyse d'où la nécessité de procéder à un choix judicieux. En fonction de la nature chimique du composé étudié et de la matrice ciblée, différentes méthodes sont exposées dans la littérature.

Les organismes vivants sont des matrices complexes qui nécessitent souvent de longues étapes d'extractions avant de pouvoir détecter des composés spécifiques, c'est pourquoi de nombreuses méthodes ont été mises en œuvre.

Le choix d'une méthode d'extraction dépend du type de matrice à analyser. Trouver une méthode simple et facile pour extraire des composés aux propriétés physico-chimiques très différentes reste un défi. Les pesticides de l'eau sont généralement extraits par une extraction en phase solide (SPE), offrant de bonnes récupérations pour une grande gamme de composés. Pour les matrices solides, diverses méthodes sont utilisées. La SPE est également appliquée comme étape de purification mais nécessite une longue préparation des échantillons. La méthode du Soxhlet possède de très bons rendements, mais est de moins en moins utilisée du fait de la durée d'extraction qui est très longue et de la quantité importante de solvant mise en œuvre. Cette méthode est peu à peu remplacée par d'autres possédant des rendements d'extraction proches pour un temps de traitement ainsi qu'une quantité de solvant moindres, comme le QuEChERS mentionnée plus bas par exemple.

De même que l'ASE, la MAE permet d'obtenir des rendements d'extraction excellents pour une consommation de solvant moins importante que pour le Soxhlet. Cependant, le

désavantage de ces méthodes d'extraction est qu'elles sont non sélectives ce qui rend dans beaucoup de cas l'analyse impossible sans une étape de purification.

Par conséquent, des méthodes plus rapides, telles comme l'extraction solide-liquide et les «QuEChERS» sont mises au point. Ces méthodes efficaces avec d'excellents rendements, robustes et sûres sont choisies pour extraire les composés dans les poissons.

### **V.1.2. Méthodes d'extraction des polluants dans les matrices solides**

Cette partie couvre les techniques d'extraction des matières organiques semi-volatiles à partir de matrices solides. L'accent est mis sur les produits couramment utilisés et commercialement disponibles, comme l'extraction Soxhlet, par ultrasons, par fluide supercritique (SFE), par solvant accélérée (ASE) et celle assistée par micro-ondes (MAE). Les principes sous-jacents, l'instrumentation, les procédures opérationnelles et les applications choisies de ces techniques sont ainsi décrites.

#### **V.1.2.1. Extraction au Soxhlet**

L'extraction au Soxhlet est utilisée pour isoler des composés organiques apolaires ou semi-polaires dans des échantillons de sédiments, de tissus biologiques et de plantes. Il s'agit d'une extraction solide-liquide. L'extracteur de Soxhlet permet le traitement de solides de toutes tailles, avec des solvants en phase liquide ou partiellement vaporisés. Il est important d'ajuster la polarité du solvant à celle de la substance à analyser. Les échantillons doivent pouvoir bien s'humidifier avec le solvant employé. Pour cela, il est nécessaire que les échantillons soient exempts d'eau dans le cas où le solvant n'est pas miscible dans l'eau. Une option consiste à mélanger l'échantillon avec le sulfate de sodium et de le laisser ainsi au

moins deux heures avant l'extraction. En plus le sulfate de sodium aide à ouvrir la structure des tissus, pour les échantillons biologiques.

Les matrices ont besoin d'être bien pénétrées par le solvant pour une bonne extraction. La tension superficielle du solvant à travers les pores d'un échantillon sec évite la diffusion complète du liquide dans les microcavités. Les solvants non polaires n'humidifient pas bien la surface des échantillons secs car ils ne sont pas trop miscibles avec l'eau. Ce problème peut être résolu de deux façons:

- en humidifiant l'échantillon avec un électrolyte, par exemple 1% de chlorure d'ammonium durant 12 heures ;
- en utilisant un mélange binaire de solvants comme acétone/hexane ou un solvant comme le dichlorométhane qui est suffisamment polaire et soluble dans l'eau pour humidifier l'échantillon.

#### **V.1.2.1.1. Avantages**

Le cycle se répète indéfiniment. On peut ainsi épuiser complètement le solide en quelques cycles sans intervention. Le résultat est équivalent à une série de macérations successives, mais cette technique ne nécessite pas un grand nombre d'opérations.

Ainsi, on a un net gain de temps de manipulation (à condition de laisser l'appareil fonctionner un certain temps): une fois mis en route, le montage n'a pas besoin d'être manipulé, ni même surveillé jusqu'à son démontage. De plus, cette méthode requiert moins de solvant que la méthode des macérations successives pour une même efficacité d'extraction.

Le solvant est constamment distillé, de sorte qu'il ne se sature jamais. Même si la substance extraite est en trop grande quantité par rapport au solvant et qu'elle dépasse sa solubilité maximale, du solvant pur retombe de l'évaporateur. Son utilisation nécessite de

petites quantités de solvants. On peut effectuer un montage en série de plusieurs Soxhlet, pour extraire en même temps divers échantillons ou une répétition du même échantillon.

#### **V.1.2.1.2. Inconvénients**

L'extraction par Soxhlet peut présenter quelques inconvénients :

- la taille limitée de la cartouche fait qu'il est parfois nécessaire de réaliser plusieurs extractions successives. Ainsi, on utilise plusieurs cartouches et un temps considérable ;
- les extractions sont assez longues et il n'y pas de possibilité de travailler à froid, ce qui peut être gênant avec des substances sensibles à la chaleur. L'extraction à chaud peut dégrader certaines substances chimiques [2].

L'extraction n'est pas sélective c'est-à-dire que la matrice peut également être extraite en même temps que les molécules d'intérêt. Il sera donc souvent nécessaire de procéder à une étape de purification de l'extrait après l'extraction. Enfin, l'extrait se retrouve souvent dilué dans une grande quantité de solvant. Une évaporation du solvant est aussi souvent nécessaire et elle génère potentiellement des pertes en composés surtout pour les plus volatiles.

#### **V.1.2.2. Extraction au moyen de micro-ondes (Microwave Assisted Extraction, MAE)**

La MAE a été développée récemment pour l'extraction de composés organiques à partir de matrices environnementales [3, 4]. Elle utilise le rayonnement micro-onde comme source de chaleur pour le mélange solvant-échantillon [5]. Les études réalisées jusqu'ici n'ont

conclu à aucune dégradation des composés à extraire [6]. Les durées d'extraction sont de l'ordre de quelques minutes (10-20 mn) et les volumes de solvant utilisés par échantillon varient de 25 à 50 mL. Les rendements obtenus sont, dans la plupart des cas, comparables à ceux obtenus avec les procédés traditionnels d'extraction (Soxhlet, ultrasons).

L'utilisation des microondes implique une interaction directe entre un rayonnement électromagnétique et la matière. Le chauffage par microondes d'un produit résulte ainsi de la conversion en chaleur de l'énergie d'une onde électromagnétique au sein de ce matériau. Ce transfert d'énergie particulier induit un transfert de matière lui aussi particulier et dont les mécanismes diffèrent notablement de ceux de l'extraction solide-liquide traditionnelle.

L'efficacité (en termes de rendement ou de cinétique d'extraction) et la sélectivité (en termes de pureté des produits) des procédés d'extraction assistée par micro-ondes sont un corollaire de ces conditions particulières de transfert de matière et d'énergie.

Dans ce type de processus le mélange de solvant organique avec l'échantillon est soumis à la radiation d'un magnétron dans un verre fermé (extraction avec des microondes avec pression) ou ouvert (extraction avec des microondes sous pression atmosphérique).

Des études ont été développées pour l'optimisation de la technique d'extraction par microondes de différents types de polluants organiques (HAPs, PCBs, PBDEs) dans des échantillons de sédiments et de sols, en utilisant le mélange acétone-hexane dans différentes proportions [7, 8].

#### **V.1.2.2.1. Avantages**

Les durées des procédés d'extraction assistée par microondes sont en effet de l'ordre de quelques minutes. Les rendements, dans la plupart des cas, sont comparables à ceux obtenus par les procédés traditionnels d'extraction. Lorsqu'ils sont inférieurs, il s'agit le plus

souvent d'une manifestation de la sélectivité du procédé, conduisant à une plus grande pureté des extraits.

L'extraction assistée avec des microondes résout certains inconvénients associés à d'autres techniques. Le chauffage rapide du solvant à une température supérieure à son point d'ébullition (extraction dans des verres fermés) permet l'extraction en quelques minutes contre des heures que requièrent d'autres. Les instruments commerciaux ont des capacités d'extraire jusqu'à 14 échantillons simultanément et permettent de réduire de manière significative le volume de solvant. Cette méthode a été utilisée pour l'extraction de HAPs avec des taux de récupération de l'ordre de 65 à 85% [9].

Ses inconvénients sont :

- des coûts d'investissement sont élevés ;
- une étape de séparation supplémentaire est nécessaire ;
- Les rendements sont faibles lorsque les solutés ou les solvants sont apolaires.

### **V.1.2.3. Extraction accélérée avec des solvants sous pression (Accelerated Solvent Extraction, ASE)**

C'est une technique relativement récente qui est appliquée dans l'extraction d'échantillons solides et semi-solides. L'utilisation de solvants liquides conventionnels à pression et température importantes, permet de rendre le processus plus efficace, en augmentant la constante diélectrique de beaucoup de solvants, avec une diminution conséquente de leur viscosité. Ceci favorise la pénétration des solvants dans la matrice et une extraction effective plus rapide. Surtout que nous travaillons à des températures supérieures à leur point d'ébullition donc il y'a augmentation du pouvoir de solvation du solvant [10, 11].

L'ASE présente certains avantages comme la miniaturisation, l'automatisation, le faible coût, une plus grande efficacité.

Elle a quelques inconvénients :

- Coût élevé des instruments au départ ;
- Peut décomposer les composés thermolabile.

Cette technique a été utilisée dans l'extraction de HAPs d'échantillons de sédiments et d'aliments fumés [12, 13].

#### **V.1.2.4. Extraction avec ultrasons**

La technique d'extraction la plus simple est de soumettre l'échantillon à un traitement avec des ultrasons, en utilisant un solvant organique approprié et à une température ambiante. Outre la polarité du solvant, l'efficacité de l'extraction dépendra du degré d'homogénéité de l'échantillon ainsi que du temps d'extraction. L'échantillon et le solvant sont séparés généralement par centrifugation et décantation. Cette technique d'extraction est appliquée dans divers échantillons environnementaux comme les sédiments, les tissus biologiques. La méthode est généralement utilisée dans le cas d'extractions de fibres dans lesquels les polluants sont retenus dans l'air [13-16].

Les extractions sont effectuées avec un solvant polaire ou un mélange de solvants polaires. Habituellement on utilise comme solvant d'extraction: le mélange acétone-dichlorométhane [17], l'acétone seule ou le dichlorométhane seul [18].

Les principaux avantages de l'extraction avec ultrasons sont :

- la simplicité de la technique ;
- l'applicabilité de la méthode à différentes tailles d'échantillons ;

- l'optimisation du temps d'extraction ;
- le rendement obtenu ;
- l'extraction de composés polaires.

Ses inconvénients sont :

- Automatisation difficile. ;
- Difficulté d'extraire des composés fortement liés à la matrice ;
- Nécessite une centrifugation ;
- Limitation du nombre d'échantillon ;
- Temps d'extraction long ;
- Temps de manipulation long.

Les méthodes d'extraction au Soxhlet et par solvant pressurisé sont largement utilisées pour leur efficacité à extraire les composés de la matrice, mais elles impliquent également l'extraction de nombreux interférents potentiels. Ces méthodes, qui nécessitent un équipement spécifique, sont donc généralement accompagnées d'une ou plusieurs étapes de purification longue à mettre en œuvre.

Les extractions par solvant pressurisé (Pressurized Liquid Extraction: PLE) ou par Soxhlet sont les techniques les plus répandues pour une extraction efficace des POPs dans les matrices solides [19-25], avec une croissance de l'utilisation de la méthode PLE permettant d'obtenir d'aussi bons rendements qu'avec une méthode Soxhlet, tout en réduisant le temps de préparation ainsi que la quantité de solvant utilisé. Cependant, cette technique requiert des conditions de hautes pressions (entre 50 et 150 bar) et température (généralement supérieure à 100°C) qui en font ainsi un moyen d'extraction peu voire non sélectif. De cette façon, une

grande partie (voire la totalité) des interférents présents dans la matrice vont être extraits en même temps que les molécules d'intérêt. C'est pourquoi une telle technique d'extraction nécessite de mettre en œuvre une purification élaborée, généralement par extraction sur phase solide (Solid Phase Extraction: SPE) de l'échantillon afin d'en retirer toutes les substances potentiellement interférentes. Le matériel utilisé pour la réalisation de cette purification ainsi que les consommables associés sont également coûteux, ce qui peut limiter son utilisation comme technique de référence dans les laboratoires de routine.

#### **V.1.2.5. La méthode QuEChERS**

La préparation d'échantillons pour l'analyse des micropolluants dans les matrices environnementales (eaux, sédiments, poissons, moules) requiert des méthodes d'extraction complexes pour lesquelles il est souvent nécessaire de recourir à plusieurs étapes de préparation contraignantes à mettre en œuvre.

La méthode Quick, Easy, Cheap, Rugged and Safe (QuEChERS) a été développée en 2003 par Anastassiades et al. [26] pour l'analyse des pesticides dans les fruits et légumes. L'objectif du développement d'une telle méthode était d'obtenir un protocole de préparation d'échantillons qui aurait les avantages suivants : peu coûteux, rapide et facile à mettre en œuvre, robuste tout en restant fiable [27].

La méthode QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) est une méthode alternative plus douce que les extractions/purifications classiques et qui entraîne une mise en œuvre moins contraignante, ainsi que l'utilisation de solvant en plus faible quantité. Cette technique de préparation a été adaptée pour l'analyse multi résidus des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs), polybromodiphényléthers (PBDEs), polychlorobiphényles

(PCBs), pesticides et phtalates dans les matrices environnementales par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem (GC/MSMS).

La méthode QuEChERS répond a priori aux critères de fiabilité face aux méthodes conventionnelles (Soxhlet, PLE), mais présente l'avantage supplémentaire de ne nécessiter que quelques étapes simples de préparation, permettant d'obtenir des résultats similaires avec ceux d'une extraction conventionnelle mais en beaucoup moins de temps.

De plus, cette méthode nécessite l'utilisation de matériel moins coûteux (appareil à vortex + centrifugeuse) comparée à l'instrumentation PLE, mais également l'utilisation de consommables moins coûteux et une utilisation de solvant réduite. L'extraction à l'acétonitrile effectuée dans des conditions de température et de pression ambiantes en fait une méthode dite « douce » simplifiant a priori l'analyse chromatographique car elle permet de ne pas extraire trop de composés interférents. De fait, la purification des impuretés peut être réalisée par l'utilisation d'un adsorbant sur une phase solide dispersée directement dans le solvant d'extraction.

Des méthodes à base de QuEChERS ont été développées dans des matrices environnementales autre que les aliments [28, 29] notamment les sédiments [30] pour l'analyse des pesticides. L'applicabilité à d'autres familles de POPs dans différentes matrices environnementales [31-35] peut être observée dans la littérature. De plus, ce type de méthode est également appliqué pour des méthodes multi-résidus dans le cadre d'analyse de végétaux ou de poissons [35-38].

Dans le cadre d'une adaptation de la méthode QuEChERS [27] à une matrice autre que des végétaux, et avec une large gamme de composés, la possibilité d'utiliser d'autres solvants, adaptés à l'extraction des composés étudiés, peut être envisagée. De plus, un appareil à vortex peut être employé afin de réaliser des séries d'échantillons.

Les sels permettent un relargage de la phase aqueuse si l'échantillon contient une grande quantité d'eau. Dans le cas de sédiments séchés, l'eau peut être délibérément ajoutée à l'échantillon avant extraction au solvant, étant donné que cela produit un impact positif sur le transfert des composés de la matrice vers la phase organique (une étude précédente réalisée sur les pesticides dans les sédiments a montré que l'ajout d'eau permettait l'augmentation de la taille des pores du sédiment, et donc une accessibilité du solvant accrue pour améliorer l'extraction des composés ciblés) [39].

Elle a comme principaux avantages de simplifier sensiblement le travail de préparation des échantillons en laboratoire et de diminuer l'utilisation de solvants et de verrerie. Son coût est faible et elle génère de faibles quantités de déchets contrairement aux autres techniques telles que la LSE. De plus, elle se prête au dosage multi-résidus.

#### **V.1.2.6. La Micro-Extraction en Phase Solide (SPME)**

La microextraction en phase solide (SPME) est une technique d'extraction chimique qui ne nécessite pas de solvant et où la préparation de l'échantillon est très souvent limitée à son prélèvement. Elle a été proposée au début des années 1990 par Janusz Pawliszyn [40] afin de surmonter les limites des autres méthodes. Elle permet de réaliser une extraction et une concentration de composés qui se trouvent à l'état de traces dans un liquide, solide ou un gaz.

Elle consiste à plonger une fibre en silice fondue recouverte à son extrémité d'un polymère approprié et placée à l'intérieur d'une aiguille dans un échantillon. La fibre glisse dans l'aiguille par action d'un piston en acier inoxydable. Le principe repose sur la partition des composés entre la matrice de l'échantillon et une phase polymérique spécifique supportée par une fibre en silice. L'extraction par immersion est un mode d'extraction dans lequel la fibre est plongée directement dans l'échantillon liquide. Les analytes se partagent entre la

fibres et l'échantillon liquide. Elle convient pour l'extraction des composés organiques semi-volatils, les composés non volatils ainsi que les composés polaires.

Elle présente de nombreux avantages :

- C'est une méthode d'extraction sans solvants la rendant respectueuse par rapport à l'environnement ;
- Elle est simple et nécessite une petite quantité d'échantillon ;
- Elle est sensible, rentable, facile à automatiser et portable ;
- Elle permet d'intégrer l'extraction, la concentration et l'introduction d'échantillon en une seule étape ;
- Elle permet d'économiser du temps, minimise les pertes et les erreurs de manipulation ;

Elle présente certains inconvénients comme la sélectivité et la faible résistance mécanique de la fibre.

Toutes ces considérations ont été à la base du choix de la méthode **QuEChERS-SPME** pour l'extraction des pesticides, des HAPs et des PCBs dans les poissons au cours de ce travail.

## **V.2. Matériel et produits pour l'extraction des composés organiques**

Tous les réactifs utilisés doivent être de la meilleure qualité possible «pour analyse» ou qualité nécessaire pour la chromatographie :

- L'ACN est de marque Merck (Darmstadt, Allemagne): solvant apolaire utilisé pour l'extraction des hydrocarbures, des pesticides et des PCBs ;
- L'acétone technique est de marque Merck (Darmstadt, Allemagne) utilisé pour le lavage de la verrerie ;

- Les solutions standards de HAPs, de pesticides et de PCBs de pureté (96 à 99,9%) proviennent de Sigma-Aldrich (St Quentin Fallavier, France) et servent à préparer les solutions nécessaires pour tracer les droites d'étalonnage. Elles se conservent au réfrigérateur ;
- Les standards internes (Diphénylamine-d<sup>6</sup>, Trifluraline-d<sup>14</sup>, Pendimethaline-d<sup>5</sup>, Naphtalène-d<sup>8</sup>, Acénaphène-d<sup>10</sup>, Chrysène-d<sup>12</sup>, Pérylène-d<sup>12</sup> et Phénanthrène-d<sup>10</sup>) ont été obtenus auprès de Sigma-Aldrich (St Quentin Fallavier, France) ;
- Les kits QuEACHERS de marque RESTEK ;
- Tubes centrifuges de marque RESTEK;
- Vortex ;
- Centrifugeuse ;
- les fibres Supelco Polyacrylate (85µm) et PDMS (100µm) SPME ont été obtenues auprès de Sigma-Aldrich (St Quentin Fallavier, France).

Les solutions des analytes individuels ont été préparées dans de l'acétonitrile (ACN) à 1 g.L<sup>-1</sup> et conservés dans des flacons à -20°C. Des solutions standards à différentes concentrations (entre 1 et 250 µg.L<sup>-1</sup>) contenant tous les analytes ont été préparés par dilution appropriée des solutions mères individuelles. Elles ont été utilisées pour tracer des courbes d'étalonnage à 10 points de gamme et comme solutions de dopage pendant le développement de la méthode et de sa validation. Une solution contenant le mélange standard d'étalon interne à une concentration de 10 mg.L<sup>-1</sup> a également été préparée.

### **V.3. Description du protocole expérimental**

#### **V.3.1. Extraction et Purification**

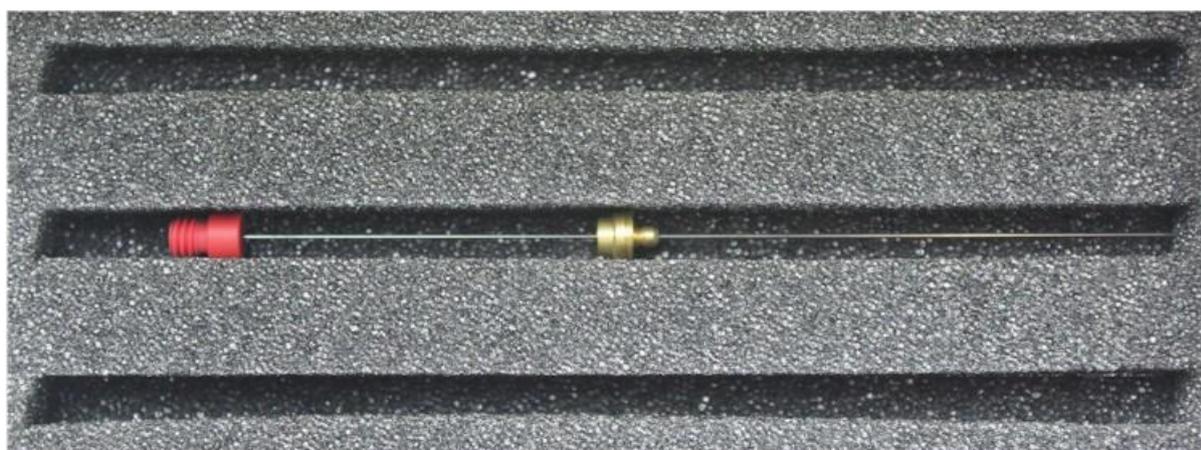
Deux grammes de tissu musculaire de poisson sec ont été pesés dans un tube à centrifuger en polypropylène de 50 mL (figure 12) contenant 10 mg de sels d'extraction: QuEChERS Extraction Salts Q110. En Method. (4 gr  $\text{MgSO}_4$  ; 1 gr  $\text{NaCl}$  ; 1 gr trisodium de citrate dihydrate; 0,5 g disodium hydrogen-citrate sesquihydrate, méthode tamponnée EN 15662 (RESTEK, France)). L'extraction en phase solide dispersive de l'échantillon a été réalisée en utilisant 10 mL d'acétonitrile comme solvant d'extraction. Après extraction au vortex pendant 1 min, les tubes ont été centrifugés pendant 10 min à 4000 tr / min. 8 mL du surnageant ont été transférés dans un tube à centrifuger de 15 mL (Q-sep. QuEChERS, dSPE, RESTEK, France) pour le nettoyage contenant 400 mg d'amine secondaire primaire (PSA), 400 mg  $\text{C}_{18}$  et 1200 mg  $\text{MgSO}_4$ . L'utilisation du PSA vise à éliminer les sucres et les graisses acides, tandis que  $\text{C}_{18}$  a été ajouté pour éliminer les lipides restants. Le rôle du  $\text{MgSO}_4$  consiste à éliminer l'eau et à augmenter l'efficacité du processus. Après extraction au vortex (1 min) et centrifugation (15 min, 4000 rpm) le surnageant a été transféré dans un flacon de 2 mL puis une évaporation sous la hotte jusqu'à 1 mL.



**Figure 12:** m) kits d'extraction QuEChERS ; n) Tubes centrifuges ; o) Les kits de purification QuEChERS ; p) Tubes centrifuges contenant les sels de purification

#### V.4. Matériel employé pour l'analyse des échantillons

Les analyses des échantillons sont réalisées au moyen d'une chaîne analytique composée d'un appareil de chromatographie en phase gazeuse (GC) et d'un spectromètre de masse en tandem (MSMS). Cette chaîne GC/MSMS dispose de deux voies d'introduction des échantillons dont l'une des voies repose sur le principe de la fibre SPME (Solid Phase Micro-Extraction).



**Figure 13:** Fibre SPME de type PDMS

Les échantillons peu concentrés en polluants dispersés en matrice aqueuse sont avantageusement concentrés et introduits dans le système d'analyse au moyen d'une fibre SPME. Il existe une grande variété de fibres SPME présentant des polarités diverses, et les fibres employées dans le cadre de cette étude sont la fibre constituée d'une extrémité en silice fondue recouverte de PolyDiMéthyle Siloxane (PDMS) (fig.13) et la fibre en PolyAcrylate (PA) plus polaire. Elles peuvent adsorber efficacement les composés étudiés qui couvrent une large gamme de polarité.

La fibre SPME est mise en contact avec l'échantillon dilué dans de l'eau salée afin de déplacer l'équilibre de partage liquide/solide vers l'adsorption sur le solide. La solution est chauffée sous agitation, et au bout d'un temps défini, la fibre est sortie du liquide puis introduite dans le corps de l'injecteur où la température induit la désorption des composés fixés.

Les fibres PDMS et PA doivent être conditionnées avant usage en les plaçant dans l'injecteur à 280°C durant 30 minutes. Elles doivent ensuite être lavées toutes les deux ou trois injections pour éviter un effet mémoire, surtout dans le cas des HAPs qui s'accumulent facilement d'une injection sur l'autre. Le lavage est effectué dans de l'acétonitrile et est suivi d'une désorption thermique, comme pour une analyse classique.

#### V.4.1. Chaîne analytique GC/MSMS



**Figure 14:** Appareillage analytique GC/MSMS

L'équipement de chromatographie utilisé pour l'analyse des échantillons est de marque Thermo Fischer Scientific et est constitué d'un TRACE GC couplé à une trappe ionique (ITQ 700) fonctionnant en mode MSMS (figure 14).

La solution d'extrait est complétée à 20 mL avec de l'eau acidifiée (pH 3) puis est extraite à l'aide d'une fibre SPME à 60°C pendant 40 mn. La fibre est ensuite introduite dans l'injecteur maintenu à 280°C en mode splitless (3 min.). La séparation des composés a été effectuée sur une colonne Optima XLB (Macherey Nagel) de 30 m × 0,25 mm de diamètre interne et une épaisseur de film de 0,25 µm. Cette phase stationnaire est constituée de 5% Phényl/95% Diméthyl-polysiloxane avec insertion de groupements silylène pour augmenter sa stabilité thermique et éviter le saignement (bleeding) de la colonne, autorisant le chauffage de celle-ci jusqu'à 340°C en isotherme et à 360°C brièvement. Le gradient de température est défini de la façon suivante : 50°C (3 min), puis 240°C à 40°C/min, puis 255°C (5 min) à 1,5°C/min, puis 330°C (18 min) à 20°C/min.

L'identification et la quantification ont été faites par impact électronique à l'aide d'une trappe ionique maintenue à 210°C en mode MSMS. La ligne de transfert est maintenue à 300°C.

Le spectromètre de masse utilise la technologie du piège ionique (ion trap) avec une source à impact électronique (EI) et permet la réalisation d'analyses en tandem (MSMS) grâce à la réfragmentation d'un ion fils des composés.

L'impact électronique est la source d'ions la plus ancienne. Cette source est utilisée par couplage avec la GC. Elle permet l'ionisation des composés volatils et des molécules directement dans leurs états gazeux. En revanche, cette source ne permet pas l'ionisation des composés en phase liquide. En outre, les composés doivent être thermiquement stables puisque cette source fonctionne à haute température. Ainsi, les ions engendrés sont très énergétiques et présentent généralement des fragments permettant le sondage de la structure des molécules. Cependant les ions moléculaires ne sont pas préservés du fait de l'énergie interne transmise par l'énergie cinétique des électrons. En effet, l'échantillon est exposé à un filament de tungstène porté à incandescence conduisant à son ionisation suite à son évaporation et son bombardement par les électrons issus du filament [41].

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES CHAPITRE II

- [1] Quirós-Alcalá L., Bradman A., Nishioka M., Harnly M.E., Hubbard A., McKone T.E., Ferber J., Eskenazi B., 2011. Pesticides in house dust from urban and farmworker households in California: an observational measurement study. *Environ Health* 10, 1–19.
- [2] Schantz M.M., Bowadt S., Benner B.A.Jr., Wise S.A., Hawthorne S.B., 1998. Comparison of supercritical fluid extraction and Soxhlet extraction for the determination of polychlorinated biphenyls in environmental matrix standard reference materials. *Journal of Chromatography A*. 816, 213 - 220.
- [3] Lattelier M., Budzinski H., 1986. «Influence of sediment grain size on the efficiency of focused microwave extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons» *Analyst*, (124). 2534-41.
- [4] Kingston H.M., Jassie L.B., 1989. «Microwave energy for acid decomposition at elevated temperatures and pressures using biological and botanical samples, » *Anal. Chem.*, 58, 2534-41, 1986.
- [5] Eskilsson C.S., Bjorklund E., 2000. «Analytical-scale microwave-assisted extraction» *J. Chromatography A*, (902), 227-250.
- [6] Lopez-Avila V.J., Bauer K.M., 1999. «Stability of organochlorine and organophosphorus pesticides when extracted from solid matrices with microwave energy» *J. Assoc. Official Anal. Chemist. Int.*, (81), 1224.
- [7] Carabias M.R., Rodriguez G.E., Revilla R.P., Hernandez M.J., 2005. Pressurized liquid extraction in the analysis of food and biological samples, *Journal of Chromatography A*, 1089, 1-17.
- [8] Lopez-Avila V., Young R., Beckert W.F., 1994. Microwave-Assisted Extraction of Organic Compounds from Standard Reference Soils and Sediments. *Anal. Chem.*, 66, 1097-1106.

- [9] Pare J.R.J., Belanger J.M.R., 1994. Microwave-Assisted Process (MAP): a new tool for the analytical laboratory. *Trac-Trends In Analytical Chemistry*, 13, 176- 184.
- [10] Chen, H., 2004. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in water by Solid-Phase Microextraction and Liquid Chromatography. *Analytical Sciences*, 20, 1383-1388.
- [11] Doong R.A., Chang S.M., Sun Y.C., 2000. Solid-phase microextraction for determining the distribution of sixteen US Environmental Protection Agency polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples. *Journal of Chromatography A*, 879, 177-188.
- [12] Richter B.E., Jones B.A., Ezzell J.L., Porter N.L., Avdalovic N., Pohl C., 1996. Accelerated solvent extraction: a technique for sample preparation. *Analytical Chemistry*, 68, 1033-1039.
- [13] Jánská M., Tomaniová M., Hajslová J., Kocourek V., 2004. Appraisal of “classic” and “novel” extraction procedure efficiencies for the isolation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivative from biotic matrices. *Analytica Chimica Acta*, 520, 93-103.
- [14] Poole S.K., Dean T.A., Oudsema J.W., Poole C.F., 1990. Sample preparation for chromatographic separations: an overview. *Analytica Chimica Acta*, 236, 3-42.
- [15] Nieva Cano M.J., Rubio Barroso S., Santos Delgado M.J., 2001. Determination of PAH in food samples by HPLC with fluorimetric detection following sonication extraction without simple clean-up. *Analyst*, 126, 1326-1331.
- [16] Miguel A.H., Kirchstetter T.W., Harley R.A., 1998. On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 450-455.
- [17] Tolosa I., De Mora S., Mohammad Reza S., Villeneuve J., Bartocci, J., Cattini C., 2004. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 48, 44-60

- [18] Marvin C.H., Allan L., McCarry B.E., 1992. A comparison of ultrasonic extraction and Soxhlet extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from sediment and air particulate material. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 49, 221-230.
- [19] Fair P.A., Adams J., Mitchum G., Hulseley T.C., Reif J.S., Houde M., Muir D., Wirth E., Wetzel D., Zolman E., McFee W., Bossart G. D., 2010. Contaminant blubber burdens in Atlantic bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) from two southeastern US estuarine areas: Concentrations and patterns of PCBs, pesticides, PBDEs, PFCs, and PAHs, *Science of the Total Environment*, 408. 1577-1597.
- [20] Pena-Abaurrea M., Ramos J.J., Gonzalez M.J., Ramos L., 2013. Miniaturized selective pressurized liquid extraction of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers from feedstuffs, *Journal of Chromatography A*, 1273, 18– 25.
- [21] Sprovieri M., Feo M.L., Prevedello L., Salvagio Manta D., Sammartino S., Tamburrino S., Marsella E., 2007. Heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in surface sediments of the Naples harbour (southern Italy), *Chemosphere* 67, 998-1009.
- [22] Erger C., Balsaa P., Werres F., Schmidt T. C., 2012. Multi-component trace analysis of organic xenobiotics in surface water containing suspended particular matter by solid phase extraction/gas chromatography–mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1249, 181-189
- [23] Sather P. J., Ikonomou M.G., Haya K., 2006. Occurrence of persistent organic pollutants in sediments collected near fish farm sites, *Aquaculture* 254, 234–247
- [24] Frenna S., Mazzola A., Orecchio S., Tuzzolino N., 2013. Comparison of different methods for extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from Sicilian (Italy) coastal area sediments, *Environ Monit Assess*, 185:5551–5562.

- [25] Bucheli T.D., Blum F., Desaulles A., Gustafsson Ö., 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon, and molecular markers in soils of Switzerland, *Chemosphere* 56, 1061–1076.
- [26] Anastassiades M., Lehotay S.J., Stajnbaher D., Schenck F.J., 2003. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce, *Journal of AOAC international*, 86, 412-431.
- [27] AFNOR, Norme NF EN 15662, 2009. Aliments d'origine végétale - Méthode polyvalente de détermination des résidus des pesticides par CG-SM et SL/SM/SM avec extraction/partition avec de l'acétonitrile et nettoyage par SPE dispersés – Méthode QuEChERS.
- [28] Lazartigues A., Fratta C., Baudot R, Wiest L., Feidt C., Thomas M., Cren-Olivé C., 2011. Multiresidue method for the determination of 13 pesticides in three environmental matrices: water, sediments and fish muscle, *Talanta* 85, 1500-1507.
- [29] Asensio-Ramos M., Hernández-Borges J., Ravelo-Pérez L.M., Rodríguez-Delgado M.A., 2010. Evaluation of a modified QuEChERS method for the extraction of pesticides from agricultural, ornamental and forestal soils, *Anal Bioanal Chem*, 396:2307-2319.
- [30] Brondi S.H.G., de Macedo A.N., Vicente G.H.L., Nogueira A.R.A., 2011. Evaluation of the QuEChERS Method and Gas Chromatography– Mass Spectrometry for the Analysis Pesticide Residues in Water and Sediment, *Bull Environ Contam Toxicol*, 86:18-22.
- [31] Cai S.S., Stevens J., Syage J.A., 2012. Ultra high performance liquid chromatography– atmospheric pressure photoionization-mass spectrometry for high-sensitivity analysis of US Environmental Protection Agency sixteen priority pollutant polynuclear aromatic hydrocarbons in oysters, *Journal of Chromatography A*, 1227, 138– 144.

- [32] Ramalhosa M.J., Paíga P., Morais S., Delerue-Matos C., Prior Pinto M.B., 2009. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in fish: evaluation of a quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe extraction method, *J. Sep. Sci.*, 32, 3529 – 3538.
- [33] Sadowska-Rociek A., Surma M., Cieřlik E., 2013. Application of QuEChERS Method for Simultaneous Determination of Pesticide Residues and PAHs in Fresh Herbs, *Bull Environ Contam Toxicol.* 90:508–513.
- [34] Albinet A., Tomaz S., Lestremau F., 2013. A really quick easy cheap effective rugged and safe (QuEChERS) extraction procedure for the analysis of particle-bound PAHs in ambient air and emission samples, *Science of the Total Environment.* 450-451, 31-38.
- [35] Liu X., Zhao A., Zhang A., Liu H., Xiao W., Wang C., Wang X., 2011. Dispersive liquid-liquid microextraction and gas chromatography–mass spectrometry determination of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in milk, *J. Sep. Sci.* 34, 1084-1090.
- [36] Roszko M., Szterk A., Szymczyk K., Waszkiewicz-Robak B., 2012. PAHs, PCBs, PBDEs and Pesticides in Cold-Pressed Vegetable Oils, *J Am Oil Chem Soc.* 89:389-400.
- [37] Sapozhnikova Y., Lehotay S.J., 2013. Multiclass, Multiresidue analysis of pesticides, polychlorinated biphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons, polybrominated diphenyl ethers and novel flame retardants in fish using fast, lowpressure gas chromatography–tandem mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta* 758, 80-92.
- [38] Kalachova K., Pulkrabova J., Drabova L., Cajka T., Kocourek V., Hajslova J., 2011. Simplified and rapid determination of polychlorinated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers, and polycyclic aromatic hydrocarbons in fish and shrimps integrated into a single method, *Analytica Chimica Acta*, 707, 84-91.

- [39] AQUAREF., 2013. Evaluation préliminaire II-B action 9, Application de la méthodologie QuEChERS sur l'extraction des pesticides et des polybromodiphényléthers (PBDE) dans les sédiments.
- [40] Pawliszyn J., 1997. Solid Phase Microextraction. Theory and practice; Wiley: New York.
- [41] Stapleton H.M., Dodder N.G., Offenberg J.H., Schantz M.M., Wise S.A., 2005. Polybrominated diphenyl ethers in house dust and clothes dryer lint. *Environmental science & technology*, 39, 925-931.

## **CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSION**

## **I. Analyse des éléments traces métalliques dans les poissons**

Cette partie est consacrée à la présentation des résultats issus de l'exploitation des données provenant de l'analyse de 250 échantillons de poissons. Ces derniers ont été collectés sur les deux sites retenus pour l'étude que sont Soumbédioune et Hann. L'échantillonnage a été réalisé sur deux campagnes qui ont eu lieu alternativement pour la première (Décembre 2018-Janvier 2019-Février 2019 et Mars 2019) et pour la deuxième (Décembre 2019-Janvier 2020-Février 2020) sur une période de deux ans pour le site de Soumbédioune.

Pour le site de Hann, nous avons procédé à une campagne de trois mois (Novembre 2020, Décembre 2020 et Février 2021) pour collecter les poissons.

Les résultats obtenus par la méthode des ajouts dosés sont rassemblés dans les tableaux VIII, IX et X. Ce sont des valeurs moyennes, exprimées en  $\mu\text{g/Kg}$  de poids sec, pour une série de cinq mesures, suivies de leurs écarts-types ( $\sigma$ ).

### **I.1. Site de Soumbédioune**

#### **I.1.1. Première campagne**

Pour la première campagne, la teneur minimale en zinc est de  $10,00 \mu\text{g/Kg}$  enregistrée chez *S.japonicus*, la valeur maximale obtenue est  $35,00 \mu\text{g/Kg}$  notée chez *P.caeruleostictus*. Pour le fer les valeurs varient entre  $61,58 \mu\text{g/Kg}$  chez *C.taeniops* et  $164,55 \mu\text{g/Kg}$  chez *P.bellottii*. Pour le chrome les teneurs obtenues oscillent entre  $9,05 \mu\text{g/Kg}$  chez *P.bellottii* et  $31,08 \mu\text{g/Kg}$  chez *L.laevigatus*. La teneur en chrome obtenue est  $30,00 \mu\text{g/Kg}$  avec *C.taeniops*. Cependant il n'est pas détecté dans les autres espèces.

**Tableau VIII:** Teneurs moyennes des métaux dans les poissons collectés pour la première campagne à Soubédioune

Espèces	<i>Cephalopholus</i>	<i>Pagellus</i>	<i>Lagocephalus</i>	<i>Pagrus</i>	<i>Scomber</i>
	<i>taeniops(C.t.)</i>	<i>bellottii(P.b.)</i>	<i>laevigatus(L.l.)</i>	<i>caeruleostictus(P.c.)</i>	<i>japonicus(S.j.)</i>
composés	Moy] ± (σ) (µg/Kg)				
<b>Zinc</b>	24,45±2,55	27,33±4,61	23,00±11,94	35,00±4,33	10,00±0,01
<b>Fer</b>	61,58±37,71	164,55±111,43	110,21±75,52	113,87±66,90	106,58±35,94
<b>Chrome</b>	12,55±8,36	9,05±6,31	31,08±29,64	30,70±30,96	17,08±15,69
<b>Cuivre</b>	30,00±0,01	-	-	-	-

### I.1.2. Deuxième campagne

**Tableau IX:** Teneurs moyennes des métaux dans les poissons collectés pour la deuxième campagne à Soubédioune

Espèces	<i>Cephalopholus</i>	<i>Pagellus</i>	<i>Lagocephalus</i>	<i>Pagrus</i>	<i>Scomber</i>
	<i>taeniops (C.t.)</i>	<i>bellottii</i> <i>(P.b.)</i>	<i>laevigatus (L.l.)</i>	<i>caeruleostictus</i> <i>(P.c.)</i>	<i>Japonicus</i> <i>(S.j.)</i>
composés	Moy] ± (σ) (µg/Kg)				
<b>Zinc</b>	8,87±8,30	4,25±3,88	4,66±1,89	12,25±0,01	4,53±1,05
<b>Fer</b>	6,56±8,95	4,47±2,01	6,25±3,45	3,78±2,71	9,40±7,11
<b>Chrome</b>	1,55±1,32	1,51±0,51	1,85±0,99	1,58±1,35	1,46±0,09
<b>Cuivre</b>	6,00±0,01	8,50±0,01	4,50±1,41	2,66±1,41	8,60±7,71

Pour la deuxième campagne, les teneurs moyennes en zinc varient de 4,25 µg/Kg avec *P.bellottii* et 12,25 µg/Kg avec *P.caeruleostictus*. La teneur minimale en fer est de 3,78 µg/Kg chez *P.caeruleostictus* et la valeur maximale est de 9,40 µg/Kg chez *S.japonicus*. Les concentrations en chrome sont similaires dans toutes les espèces et varient de 1,46 µg/Kg chez *S.japonicus* à 1,85 µg/Kg chez *L.laevigatus*. Le cuivre enregistre une valeur minimale de 2,66 µg/Kg chez *P.caeruleostictus* et une valeur maximale de 8,60 µg/Kg chez *S.japonicus*.

Ces teneurs sont cependant inférieures aux normes établies par l’OMS/FAO pour le zinc qui est de 70 µg/g et par la CEE/R n°466/2001 pour le chrome qui est de 5,5 µg/g [1]. Pour le fer la valeur référence est de 20 µg/g, ce qui correspond à la valeur limite à laquelle les effets toxiques liés à la quantité de fer alimentaire ingérée peuvent apparaître [2].

## I.2. Site de Hann

**Tableau X:** Teneurs moyennes des métaux dans les poissons collectés à Hann

Espèces	<i>Tylosorus</i>	<i>Spicara</i>	<i>Mugil</i>	<i>Epinephelus</i>	<i>Trachinotus</i>
	<i>crocodilus(T.c.)</i>	<i>alta(S.a.)</i>	<i>curema(M.c.)</i>	<i>aeneus(E.a.)</i>	<i>ovatus(T.o.)</i>
composés	[Moy] ± (σ) (µg/Kg)				
<b>Zinc</b>	4,66±0,01	4,33±3,77	3,00±0,02	-	2,39±0,02
<b>Fer</b>	2,38±2,19	1,50±1,13	1,72±1,18	0,72±0,10	1,46±0,94
<b>Chrome</b>	1,95±0,54	1,27±0,35	1,50±0,26	1,53±0,23	0,90±0,01
<b>Cuivre</b>	3,00±0,01	-	2,00±0,01	2,50±0,01	-

Les teneurs moyennes en zinc varient entre 2,39  $\mu\text{g/Kg}$  avec *T.ovatus* et 4,66  $\mu\text{g/Kg}$  avec *T.crocodilus*. Il n'est pas détecté chez l'espèce *E.aeneus*. La teneur minimale en fer est de 0,72  $\mu\text{g/Kg}$  chez *E.aeneus* et la valeur maximale est de 2,38  $\mu\text{g/Kg}$  chez *T.crocodilus*. Les concentrations en chrome sont faibles dans toutes les espèces et varient de 0,90  $\mu\text{g/Kg}$  chez *T.ovatus* à 1,95  $\mu\text{g/Kg}$  chez *T.crocodilus*. Le cuivre enregistre une valeur minimale de 2,00  $\mu\text{g/Kg}$  chez *M.curema* et une valeur maximale de 3,00  $\mu\text{g/Kg}$  chez *T.crocodilus*. Il n'est pas détecté dans les espèces *S.alta* et *T.ovatus*.

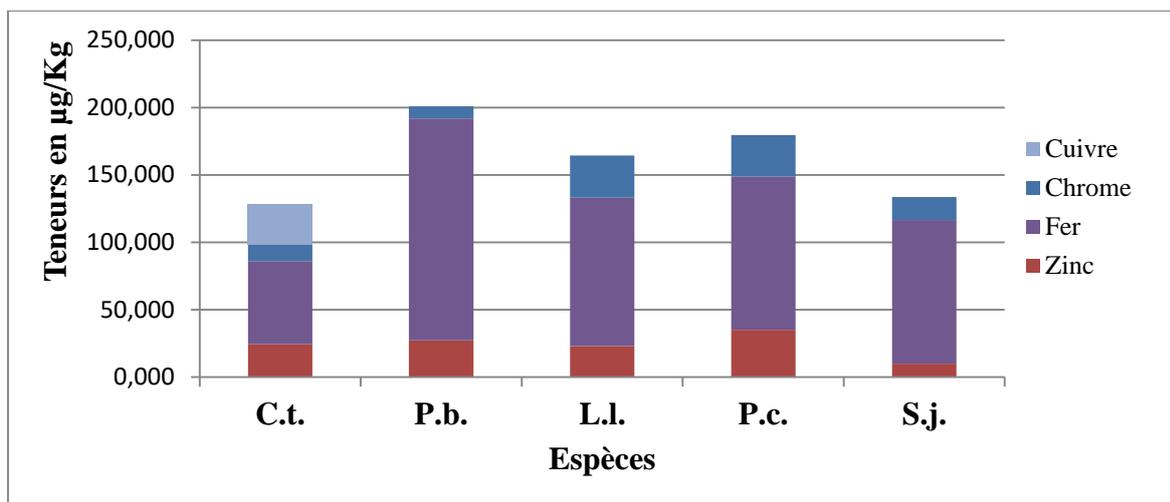
Ces teneurs sont cependant inférieures aux normes établies par l'OMS/FAO et la CEE.

Les teneurs trouvées dans les poissons collectés à Hann sont très faibles par rapport à celles trouvées dans les échantillons de Soubédioune.

## **II. Variation de la teneur des métaux dans les espèces de poissons**

### **II.1. Site de Soubédioune**

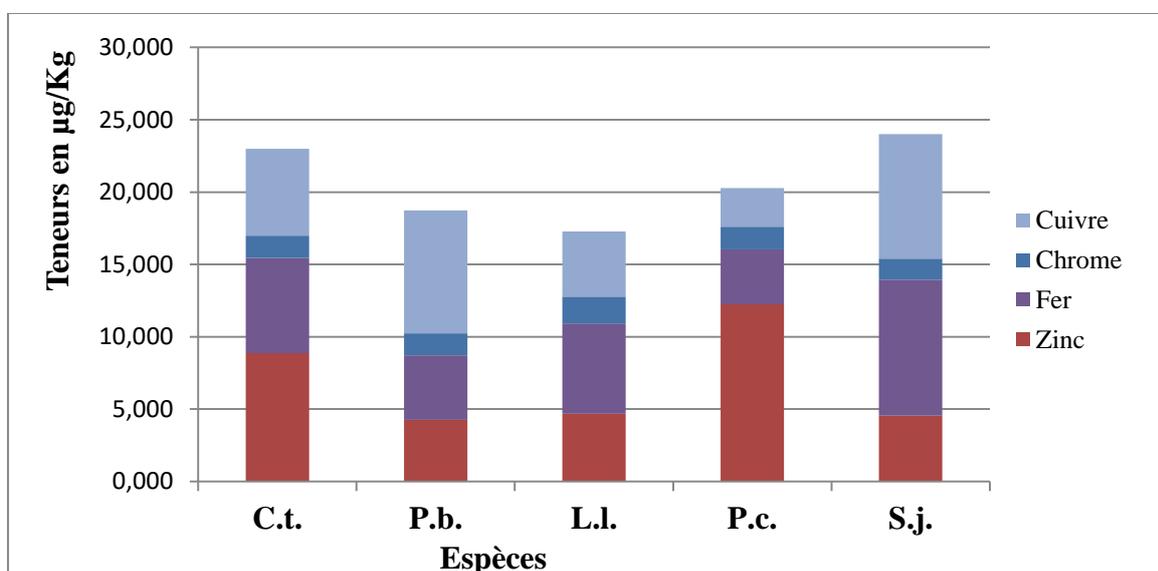
#### **II.1.1. Variation de la teneur des métaux dans les poissons pour la première campagne**



**Figure 15:** Distribution de la teneur des métaux dans les échantillons de poissons de la première campagne à Soumbédioune

L'analyse de l'histogramme (fig.15) montre que le fer présente dans les cinq espèces, la teneur la plus élevée. Les concentrations en chrome et en zinc sont également appréciables dans les espèces. Le cuivre est le moins présent dans les poissons. La teneur en ETM est plus importante chez l'espèce *P.bellottii*. L'espèce *C.taeniops* renferme la teneur la plus faible.

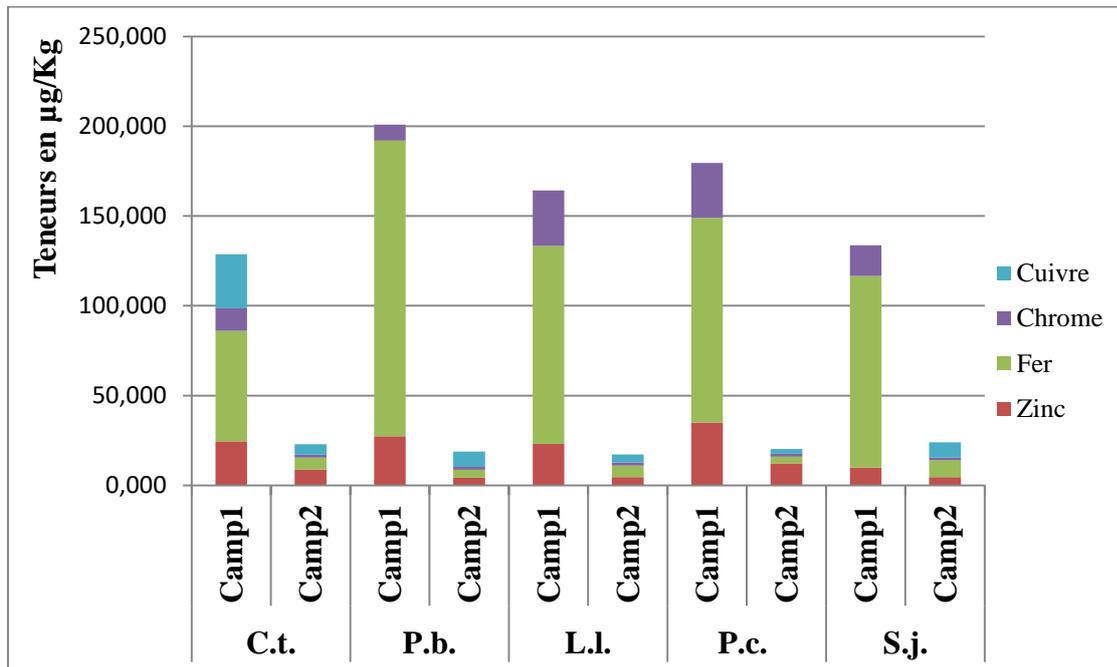
### II.1.2. Variation de la teneur des métaux dans les poissons pour la deuxième campagne



**Figure 16:** Distribution de la teneur des métaux dans les échantillons de poissons de la deuxième campagne à Soubédioune

L'analyse de l'histogramme (fig.16) montre que le zinc présente dans les cinq espèces, la teneur la plus élevée. Les concentrations en chrome et en fer sont également appréciables dans les espèces. Le cuivre est présent dans toutes les espèces. Les teneurs en ETM sont plus importantes chez les espèces *C.taeniops* et *S.japonicus*. L'espèce *L.laevigatus* présente la teneur la plus faible en ETM

### II.1.3. Etude comparative de la teneur des métaux dans les poissons entre les deux campagnes

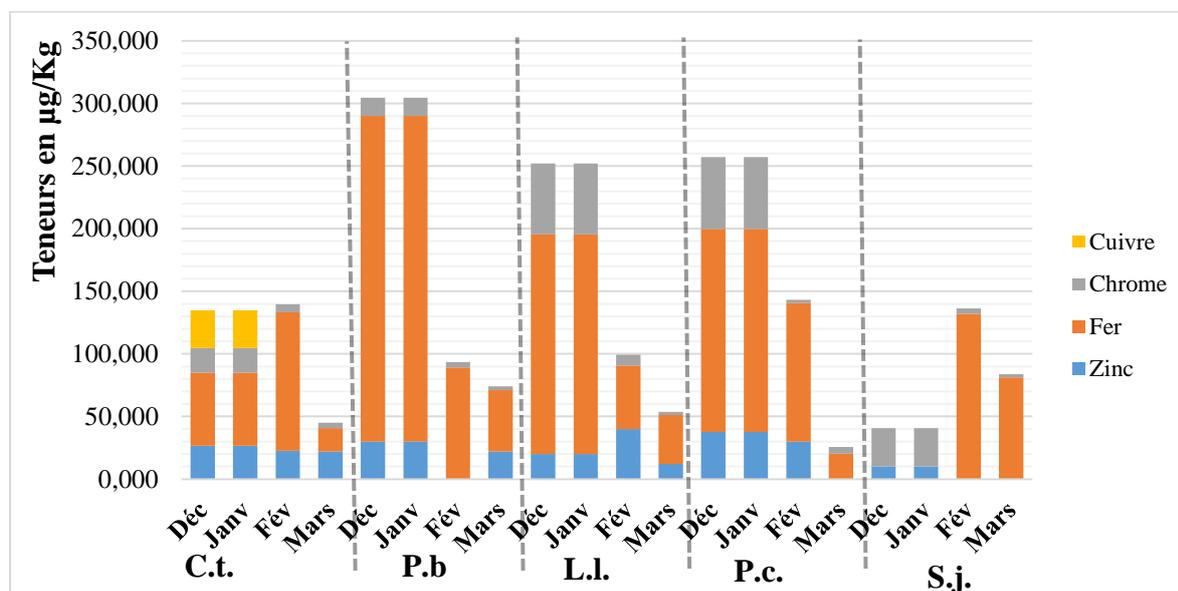


**Figure 17:** Etude comparative de la teneur des métaux dans les échantillons de poissons entre les deux campagnes de Soubédioune

L'analyse de l'histogramme (fig.17) montre que le fer, le zinc et le chrome sont plus présents dans la première campagne que dans la deuxième campagne dans toutes les espèces. Le cuivre est plus présent dans la deuxième campagne. Les teneurs en ETM obtenues pour la première campagne sont plus importantes que celles pour la deuxième campagne et dans toutes les espèces de poissons.

La première campagne renferme plus de ETM que la deuxième campagne. Ceci pourrait être lié au fait que les rejets ont diminué pendant cette période. De plus la biologie des espèces de poissons pourrait avoir un grand effet sur l'accumulation des ETM.

#### II.1.4. Variation temporelle de la teneur des métaux dans les poissons pour la première campagne



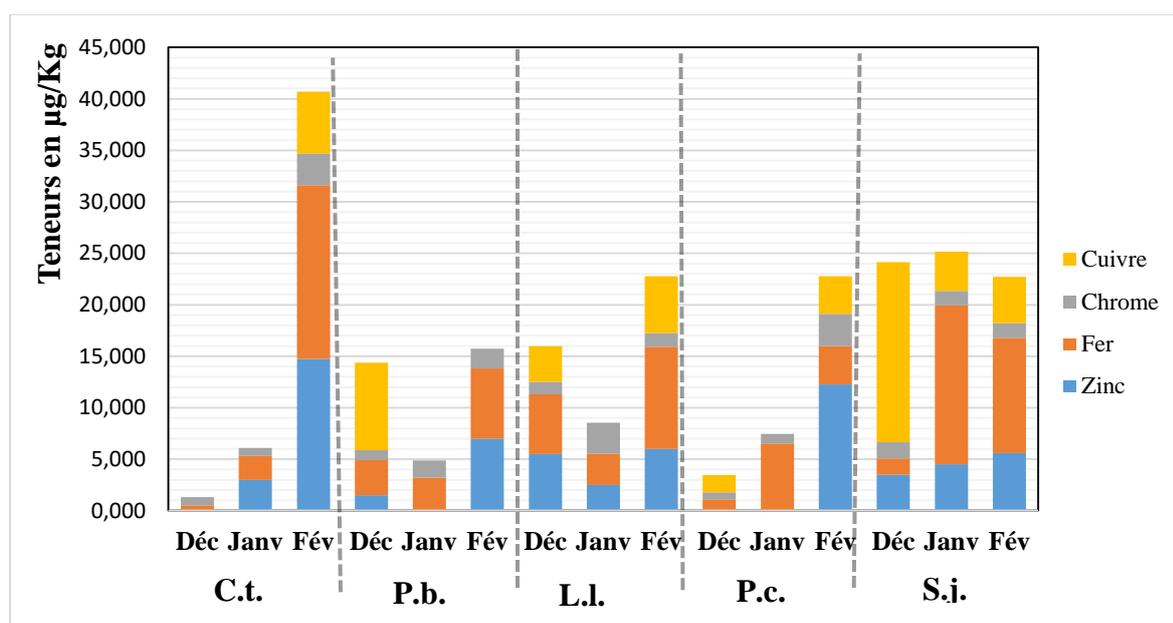
**Figure 18:** Evolution temporelle de la teneur des métaux dans les échantillons de poissons de la première campagne

L'analyse de l'histogramme (fig.18) montre que le fer présente dans les cinq espèces, la teneur la plus élevée durant cette période. Pour l'espèce *C.taeniops*, l'accumulation des

métaux est environ la même pour les mois de décembre, janvier et février. On note une faible accumulation au mois de mars. Pour les espèces *P.bellottii*, *L.laevigatus* et *P.caeruleostictus*, on note une forte accumulation aux mois de décembre et janvier. La plus faible accumulation est enregistrée au mois de mars. Pour l'espèce *S.japonicus*, la plus importante accumulation est notée au mois de février et la plus faible est obtenue aux mois de décembre et janvier.

En moyenne nous notons une diminution de la teneur des métaux en fonction du temps dans toutes les espèces de poissons.

### II.1.5. Variation temporelle de la teneur des métaux dans les poissons pour la deuxième campagne



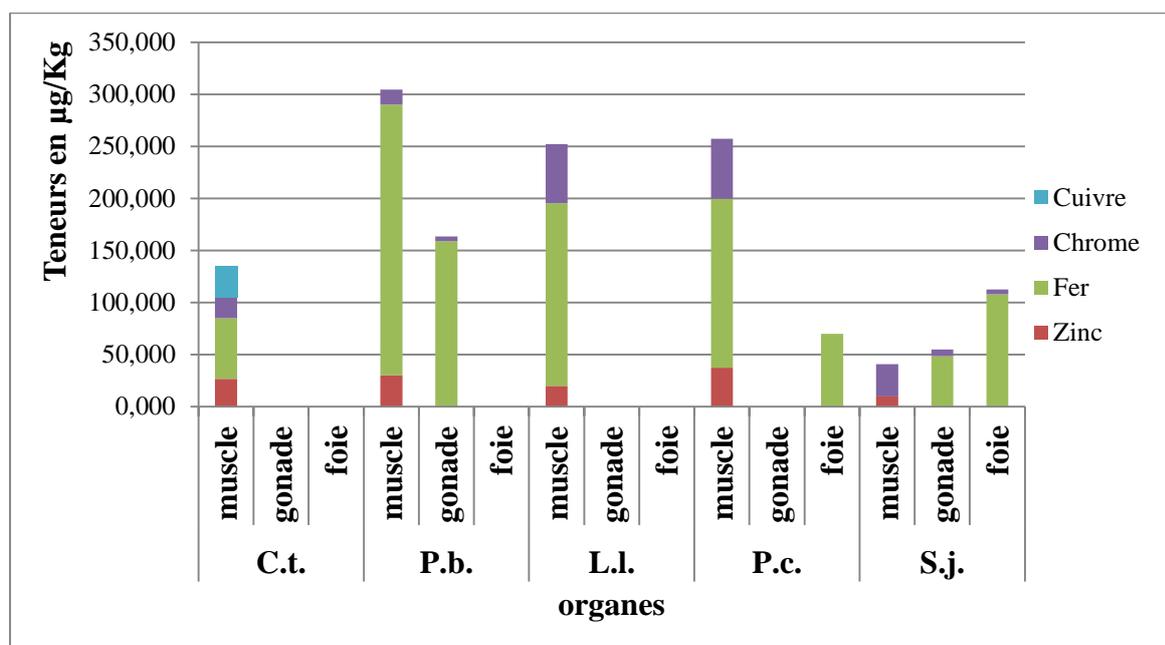
**Figure 19:** Evolution temporelle de la teneur des métaux dans les échantillons de poissons de la deuxième campagne

L'analyse de l'histogramme (fig.19) montre que pour l'espèce *C.taeniops*, l'accumulation des métaux est plus importante au mois de février. On note une faible

accumulation au mois de décembre. Pour les espèces *P.bellottii*, *L.laevigatus* et *P.caeruleostictus*, on note une forte accumulation au mois de février. La plus faible accumulation est enregistrée au mois de janvier pour *P.bellottii* et *L.laevigatus*, au mois de décembre pour *P.caeruleostictus*. Pour l'espèce *S.japonicus*, l'accumulation est quasi similaire pour les mois de décembre, janvier et février.

En moyenne nous notons une variation de l'accumulation de la teneur des métaux en fonction du temps dans toutes les espèces.

### II.1.6. Etude comparative de la teneur des métaux dans les organes des poissons



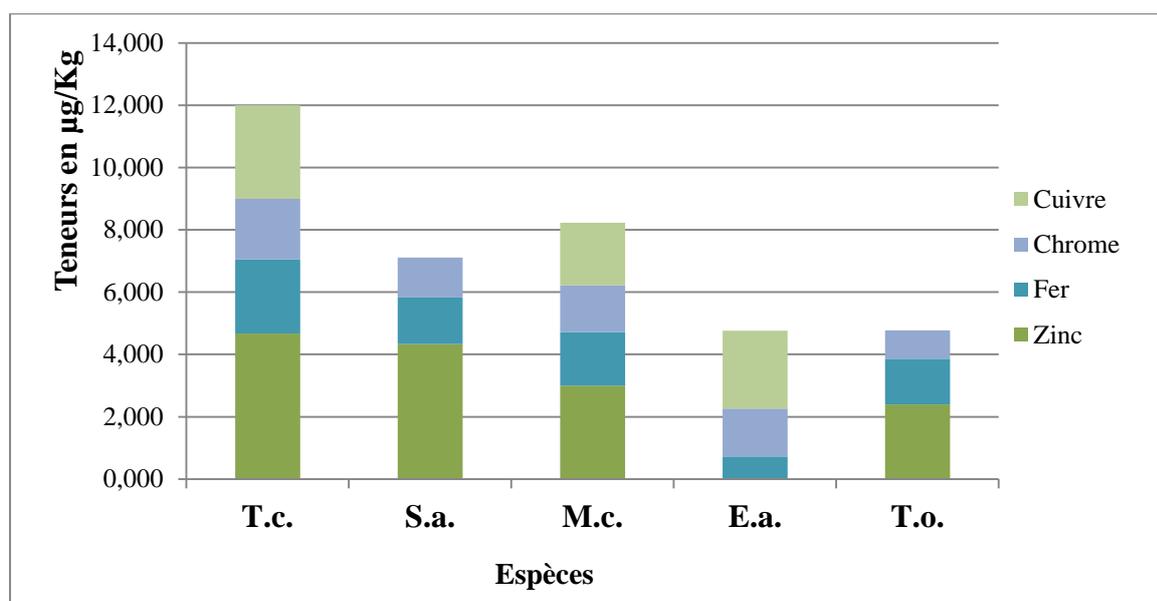
**Figure 20:** Evolution de la teneur des métaux dans les organes de poissons de Sombédioune

L'analyse de l'histogramme (fig.20) montre que les ETM sont présents dans le muscle, le foie et les gonades des poissons. Dans les gonades et le foie des espèces *C.taeniops* et *L.laevigatus*, les ETM ne sont pas détectés. Dans ces espèces les teneurs maximales sont enregistrées dans les muscles. Dans l'espèce *P.bellottii*, les ETM ne sont pas

déTECTÉS dans le foie. Ils sont présents dans les muscles et les gonades. Les muscles renferment les teneurs les plus importantes par rapport aux gonades. Dans l'espèce *P.caeruleostictus*, les ETM ne sont pas détectés dans les gonades. Les teneurs en ETM sont plus importantes dans les muscles que dans les foies. Dans l'espèce *S.japonicus*, les ETM sont présents dans les organes. Le foie renferme les teneurs en ETM les plus importantes par rapport aux autres organes. Le fer est plus présent dans le foie que dans les autres organes.

## II.2. Site de Hann

### II.2.1. Variation de la teneur des métaux dans les poissons

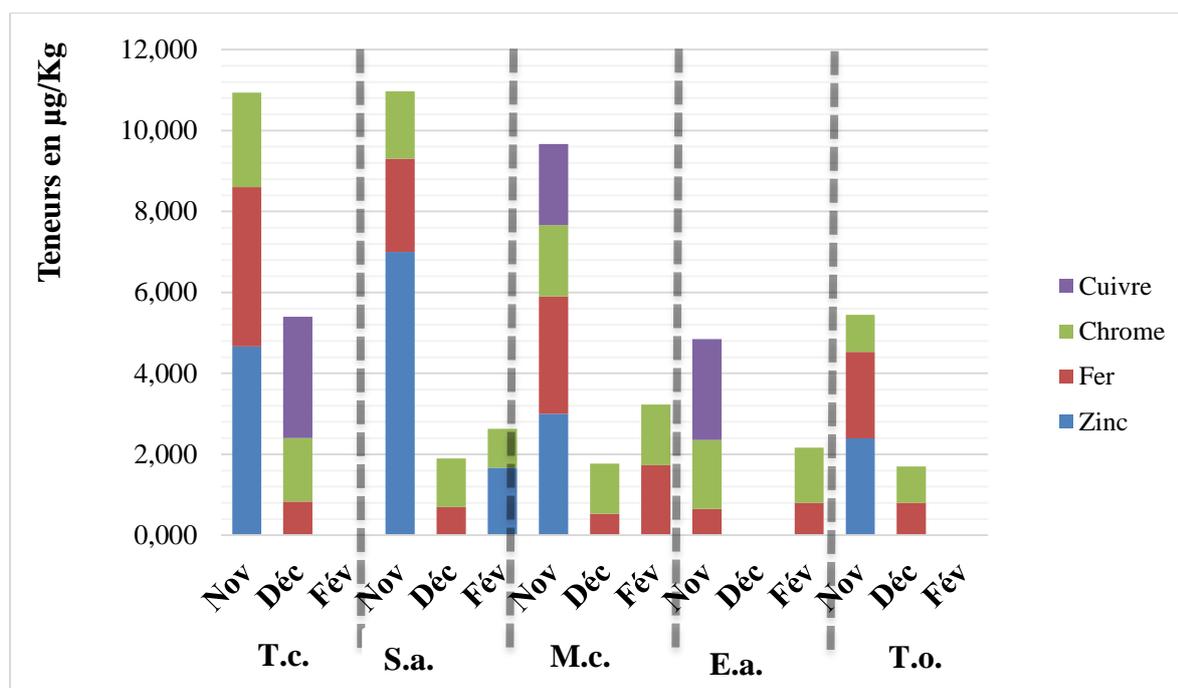


**Figure 21:** Evolution de la teneur des métaux dans les échantillons de poissons de Hann

L'analyse de l'histogramme (fig.21) montre que le zinc présente dans les cinq espèces, la teneur la plus élevée. Les concentrations en chrome et en fer sont également appréciables dans les espèces. Le cuivre présente une large distribution dans les poissons.

L'espèce *T.crocodilus* renferme les teneurs en ETM les plus importantes. Les plus faibles teneurs en ETM sont notées chez les espèces *E.aeneus* et *T.ovatus*.

## II.2.2. Variation temporelle de la teneur des métaux dans les poissons



**Figure 22:** Evolution temporelle de la teneur des métaux dans les échantillons de poissons de Hann

L'analyse de l'histogramme (fig.22) montre que le zinc présente dans les cinq espèces, la teneur la plus élevée. Les concentrations en chrome et en fer sont également appréciables dans les espèces. Le mois de novembre concentre plus d'ETM que les autres mois dans toutes les espèces. Les teneurs moyennes en métaux diminuent en fonction du temps. Les ETM ne sont pas détectés au mois de février dans les espèces *T.crocodilus* et *T.ovatus*. Pour l'espèce *E.aeneus*, les ETM ne sont pas détectés au mois de décembre.

### II.3. Discussion générale sur les résultats des métaux

Ces résultats sont en accord avec certaines études antérieures. La teneur en Zn observée dans les muscles de *Cyprinus carpio* (12,5 mg.Kg<sup>-1</sup> poids humide) [3] le confirme. Cependant, des valeurs de Zn plus élevées (13,8-187,6 mg.Kg<sup>-1</sup> poids sec) ont été notées dans le muscle de *Labeo umbratus* de la rivière Olifants [4]. De plus, certaines études ont prouvé le contraire [5] car dans le muscle de poisson du Danube, la teneur en Zn est faible (7,2 mg.Kg<sup>-1</sup> chez *Leuciscus cephalus*). De même chez *Chondrostoma regium* (7,9 mg.Kg<sup>-1</sup> poids humide) et *Capoetta trutta* (5,3 mg.Kg<sup>-1</sup> poids humide) du lac Ataturk [6] et du lac Péninsule de Taimyr [7]. De plus, de faibles valeurs ont été signalées dans le muscle de *Lisa aurata*, *Anguilla anguilla* et *Solea vulgaris* (3,10-8,41; 10,1-13 et 4,17-8,52 mg.Kg<sup>-1</sup> poids humide, respectivement) de la côte atlantique sud de l'Espagne [8].

Pour les animaux, le Fe est un oligo-élément important, essentiel à la respiration cellulaire des animaux car il facilite le transport de l'oxygène. C'est un puissant catalyseur de certaines réactions biochimiques [9].

Une faible quantité de Fe a été trouvée dans les muscles de *Lisa abu* et de *Silurus triostegus* (6,88 et 6,38 mg.Kg<sup>-1</sup> de poids humide, respectivement) du lac Atatürk [4]. Nous avons noté la même tendance dans les muscles de *Leuciscus cephalus* (7,67 mg.Kg<sup>-1</sup>), *Rutilus rutilus* (5,90 mg.Kg<sup>-1</sup>) et *Perca fluviatilis* (5,05 mg.Kg<sup>-1</sup>) poids frais de la rivière Nitra en Slovaquie [10]. Il en est de même pour le muscle de *Lisa aurata*, *Anguilla anguilla* et *Solea vulgaris* (4,11-7,13 ; 4,11-5,89 et 2,13-5,01 mg.Kg<sup>-1</sup> poids humide, respectivement) de la côte atlantique sud de l'Espagne [8]. En revanche, des concentrations élevées de Fe ont été signalées dans les muscles de *Labeo umbratus* dans la rivière Olifants [11].

Ceci pourrait s'expliquer par le fait que les poissons accumulent le fer pour faciliter le transport de l'oxygène. Le contenu en fer de la chair du poisson dépend aussi de sa concentration dans l'eau.

Le fer reste le principal contaminant métallique et montre une large distribution dans le muscle. Ce métal a tendance à se concentrer facilement dans le foie. La faible teneur obtenue dans le muscle est significative car le muscle est un organe de métabolisation.

Ceci pourrait s'expliquer au fait que les poissons les plus âgés sont plus contaminés car ils ont un temps de séjour plus important par rapport aux moins âgés. Ils accumulent plus donc de chrome qui est un élément très toxique [12].

Le chrome (Cr) est un élément métallique, qui peut être présent dans les denrées alimentaires. Les poissons ingèrent des aliments contaminés par le chrome, qui traversent le tractus gastro-intestinal et sont distribués, accumulés ou détoxifiés par le foie [13].

De faibles quantités de chrome ont été signalées dans les muscles de *Lisa aurata*, *Solea vulgaris* et *Anguilla anguilla* (0,029-0,038; 0,033-0,045 et 0,143-0,368 mg.Kg<sup>-1</sup> poids humide, respectivement) de la côte atlantique sud de l'Espagne [8]. De même, de très fortes concentrations de chrome (5,57-197,12 mg.Kg<sup>-1</sup> poids sec) ont été détectées dans les muscles de *Labeo umbratus* en amont de la rivière Olifants [5].

Les valeurs obtenues dans cette étude sont inférieures à la valeur limite recommandée de sécurité qui est de 30 mg.Kg<sup>-1</sup>, poids sec [14].

Une quantité élevée de Cu a été trouvée dans le muscle de *Labeo umbratus* (1,53 à 13,08 mg.Kg<sup>-1</sup> poids sec) [3]. Dans le même temps, une faible teneur en Cu a été notée dans le muscle de *Lisa aurata*, *Anguilla anguilla* et *Solea vulgaris* (0,2-0,6; 0,5-1,5 et 0,4-0,5 mg.Kg<sup>-1</sup> de poids corporel frais, respectivement) du sud Côte atlantique de l'Espagne [6]. Il en est de même pour le *Pagellus erythrinus* (0,15-0,23 mg.Kg<sup>-1</sup> poids humide) de l'est de la mer Égée de Turquie [15] et dans les poissons muscles du lac Atatürk [16]. Des résultats

similaires aux précédents ont été observés dans les muscles des espèces de poissons (*Prochilodus lineatus*, *Cyprinus carpio* et *Mugil cephalus*) du fleuve Rio de la Plata [3].

Les différences liées aux concentrations de métaux entre les organes varient par ordre de grandeur selon les organes. Ces variations pourraient provenir des fonctions physiologiques des différents organes. Le muscle est un autre organe qu'il faut analyser car il fait partie du poisson consommé par l'homme et comporte de nombreux risques pour la santé [17]. Le foie semble être plus sensible aux conditions environnementales, mais sa sensibilité dépend de la nature et du type des métaux. Le Zn joue également un rôle important dans la santé humaine et les écosystèmes car il constitue un élément essentiel (à l'état < 0,01%) pour le bon fonctionnement du métabolisme des organismes vivants [18]. En effet, il agit comme cofacteur dans les métallo-enzymes en catalysant la réaction enzymatique ou en apportant une structure enzymatique active tridimensionnelle. C'est aussi un élément indispensable au bon fonctionnement de tout organisme vivant. Il est impliqué dans l'activité de nombreuses enzymes et il est indispensable à un grand nombre de fonctions ou de situations physiologiques, telles que la croissance et la multiplication cellulaire, le métabolisme osseux, la cicatrisation, la reproduction et la fertilité, l'immunité et le goût, le fonctionnement du cerveau et la protection contre les radicaux [19].

Les différences des concentrations sont dues au moins à un ordre de grandeur et proviennent des différences dans les fonctions physiologiques de ces organes. Ainsi, la peau, organe externe, est en contact direct avec l'eau et joue un rôle primordial dans les phénomènes respiratoires des poissons.

En cas de pollution, les processus respiratoires risquent d'être perturbés. Le foie est souvent recommandé comme un organe cible lors du contrôle des concentrations en métaux dans les milieux aquatiques. Cependant, le muscle est généralement analysé car c'est la partie principale du poisson consommée par les humains et est impliquée dans les risques sanitaires

[20]. Le foie semble être plus sensible aux conditions environnementales. Cependant cette sensibilité aux métaux est variable pour les différents éléments métalliques dans les différents organes de poissons étudiés [21].

La comparaison des teneurs enregistrées dans ces espèces de poissons étudiés montre que les teneurs en oligo-éléments (Fe, Zn) sont plus élevées par rapport à celle de l'élément toxique (Cr). Ceci est typiquement lié à leur toxicité.

Ceci pourrait s'expliquer du fait que les poissons les moins âgés ont besoin plus de fer que les plus âgés car le fer est un oligo-élément indispensable à la croissance.

La corrélation entre les concentrations du métal et la taille de l'espèce dépend de plusieurs facteurs, tel que le métabolisme du métal spécifique dans les poissons et le type de tissu considéré, la concurrence entre les effets du vieillissement et la croissance tissulaire la disponibilité du métal dans l'environnement [22].

Des concentrations des métaux plus élevées présentes chez les jeunes espèces reflètent généralement du temps court de l'accumulation de ces métaux dans les poissons, combiné avec le taux plus élevé de métabolisme par rapport aux organismes adultes [23].

Les différences des concentrations métalliques entre les espèces peuvent être liées à l'habitat, la mobilité du poisson, l'alimentation ou à d'autres caractéristiques du comportement.

Les espèces par leurs métabolismes propres accumulent différemment les toxiques. Cependant l'habitat et le comportement par exemple la proximité avec le sédiment, ont des rôles non négligeables ainsi que l'âge et le poids.

Les conditions de la côte de Soumbédioune sont de plus en plus dynamiques et difficiles pour les poissons, car ils vivent dans des rochers exposés à des conditions climatiques extrêmes. Une autre raison possible peut provenir de l'alimentation, qui est généralement constituée d'aliments contaminés et qui facilite alors l'absorption des métaux

lourds. A cela s'ajoutent les rejets permanents d'eaux usées urbaines et industrielles sur le littoral de Soubédioune et de Hann qui finissent par exposer aux métaux. Il est donc raisonnable de conclure que les activités anthropiques sont responsables de la contamination en métaux des poissons vivant sur la côte de Dakar.

La présence de ces teneurs peut s'expliquer probablement par le déversement des eaux usées domestiques provenant du canal IV qui traverse une partie de la région de Dakar.

### **III. Analyse des polluants organiques**

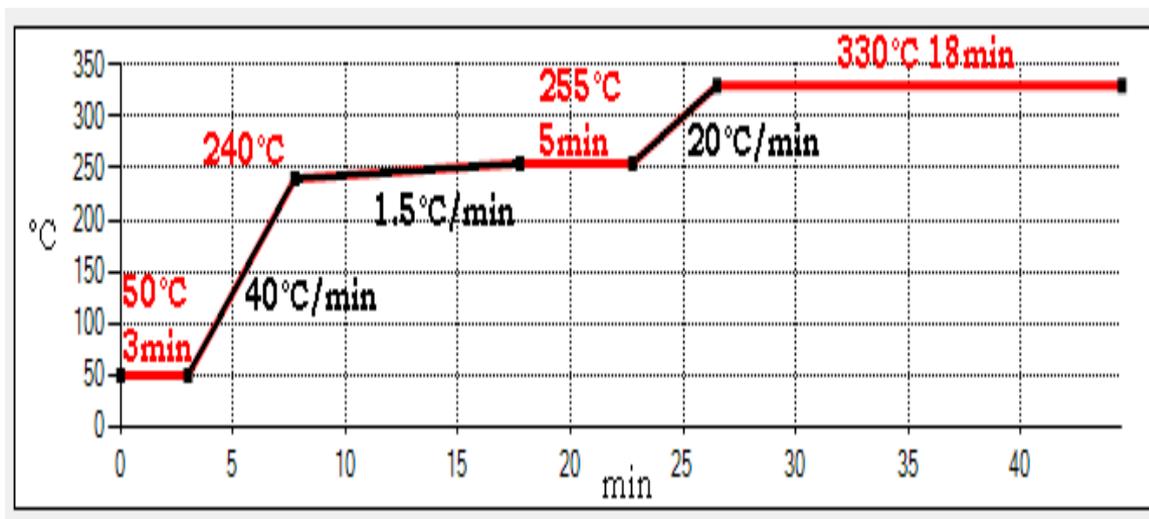
#### **III.1. Développement de la méthode**

##### **III.1.1. Analyse GC/MSMS**

La solution d'extrait est complétée à 20 mL avec de l'eau acidifiée (pH 3) puis est extraite à l'aide d'une fibre SPME PA 85  $\mu\text{m}$  à 60°C pendant 40 min pour les pesticides et à l'aide d'une fibre SPME PDMS 100  $\mu\text{m}$  à 80°C pendant 40 min. pour les HAPS, PCBS et OCPs.

Chaque fibre est ensuite introduite dans l'injecteur maintenu à 250°C en mode splitless (3 min.). La séparation des composés a été effectuée sur une colonne Optima XLB (Macherey Nagel) de 30 m  $\times$  0,25 mm de diamètre interne et une épaisseur de film de 0,25  $\mu\text{m}$ . Cette phase stationnaire est constituée de 5% Phényl/95% Diméthyl-polysiloxane avec insertion de groupements silylène pour augmenter sa stabilité thermique et éviter le saignement (bleeding) de la colonne, autorisant le chauffage de celle-ci jusqu'à 340°C en routine et à 360°C brièvement.

Le gradient de température (fig.23) a été conçu de manière à séparer le plus efficacement possible les composés recherchés, et particulièrement ceux qui présentent les mêmes ions caractéristiques.



**Figure 23:** Gradient de température

La température du four est maintenue à 50°C durant 3 minutes puis portée à 240°C en moins de 5 minutes au moyen d'une rampe de chauffage de 40°C/min. La pente est alors réduite à 1,5°C/min jusqu'à atteindre la température de 255°C qui est maintenue durant 5 minutes. Une pente de 20°C/min permet alors de porter la température à 330°C pour un dernier pallier d'une durée de 18 minutes. Ce gradient de température (fig.23) permet la séparation optimale de tous les composés recherchés en moins de 45 minutes. En comptant les temps de latence dus au refroidissement en fin d'analyse, la désorption des échantillons et les pauses dans les séquences, le temps d'analyse d'un échantillon est porté à une heure environ pour chaque famille de composés.

En bout de colonne, les composés passent dans une ligne de transfert maintenue à 300°C et sont fragmentés dans une source à impact électronique de 70eV chauffée à 210°C. Afin d'éviter les pics de solvant, qui se traduisent par une saturation du signal et une usure

prématurée du filament de rhénium (source d'électrons), l'acquisition du signal proprement dit n'intervient qu'au bout de 8 minutes après l'injection (le premier composé qui sort de la colonne a un temps de rétention de 11 minutes).

#### **III.1.1.1. Analyse par fibre SPME**

Pour les analyses réalisées en utilisant la fibre SPME, la fibre est placée dans l'échantillon dilué dans l'eau salée (NaCl 1,5%) et chauffé à 60°C ou 80°C selon les composés. Une agitation est réalisée au moyen d'un agitateur magnétique pour homogénéiser le milieu. Le temps de résidence de la fibre SPME dans l'échantillon est de 40 minutes. On économise ainsi un temps non négligeable (environ 1 heure par échantillon).

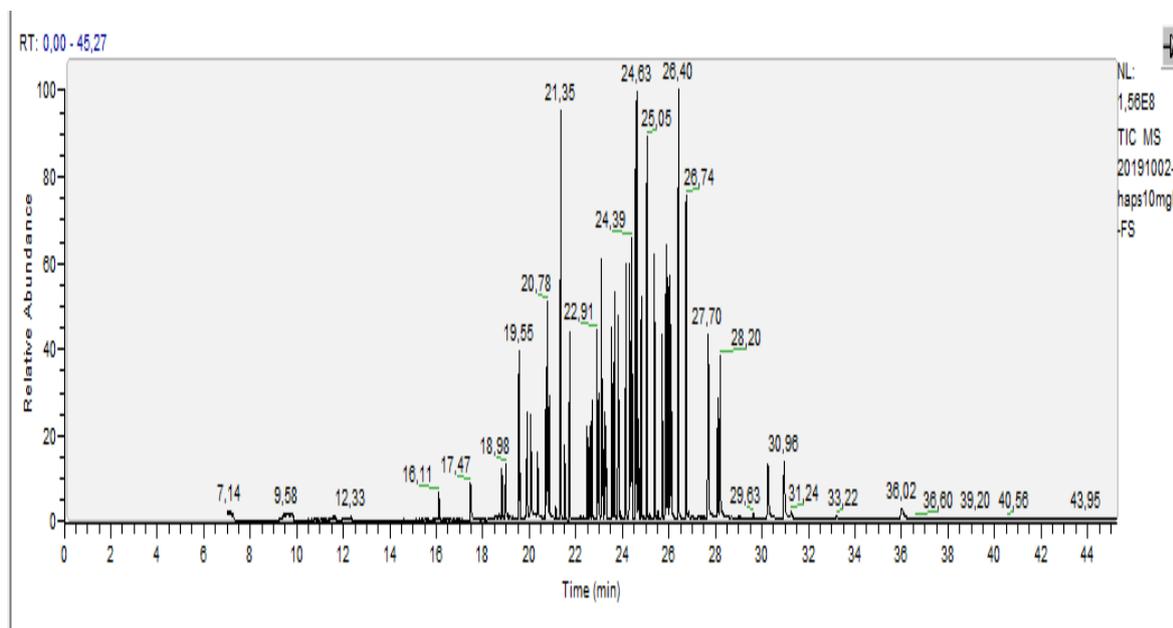
#### **III.1.1.2. Mode d'acquisition en GC/MSMS**

La détermination des pesticides, HAPs, PCBs et OCPs se fait en mode scan puis en mode MRM (Multiple Reaction Monitoring) :

##### **III.1.1.2.1. Mode scan**

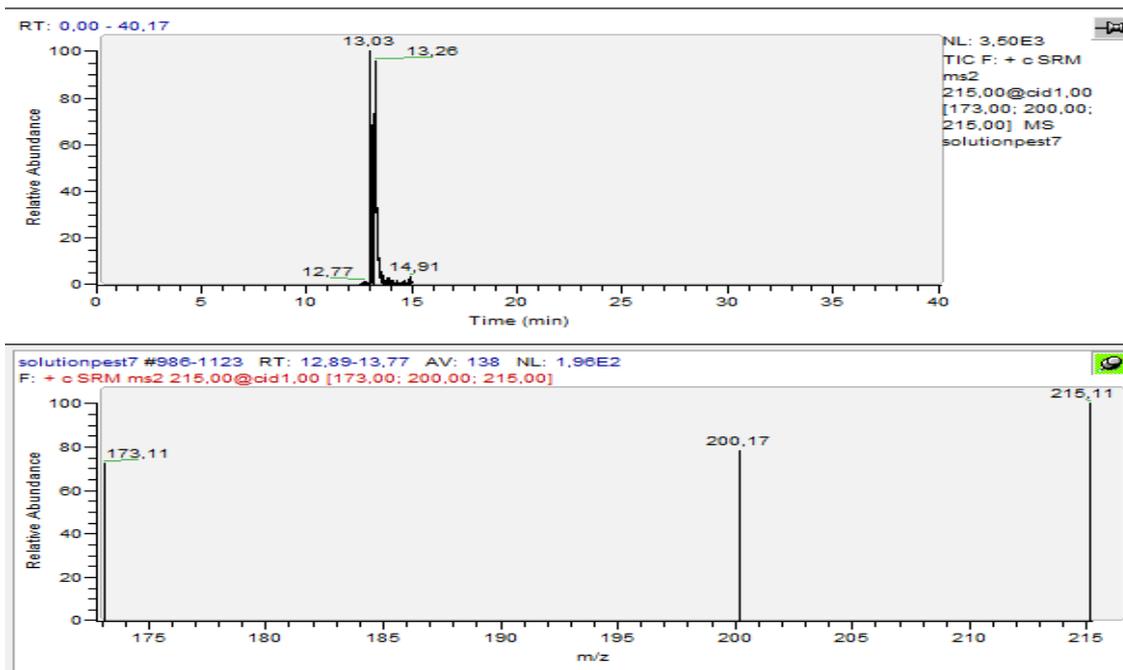
Il consiste à faire un balayage de masses pour avoir une information sur le contenu total de l'échantillon à analyser. C'est le mode à employer en analyse qualitative pour l'identification de composés par recherche, en bibliothèque, de spectres. Aussi il peut être utilisé pour des analyses quantitatives.

Le mode scan (figure 24) permet de sélectionner le temps de rétention et le spectre de masse de chaque composé. Ainsi, on dispose de «l’empreinte digitale» de tous les composés.



**Figure 24:** Chromatogramme en mode scan des HAPs, PCBs et OCPs d’une solution standard à 10 mg/L

La figure 25 donne le spectre MRM de l’atrazine et son temps de rétention



**Figure 25:** Le spectre MRM de l'atrazine

### III.1.1.2.2. Mode MRM

L'intérêt de travailler en mode MRM est de diminuer les produits interférents (recouvrement de pic) et d'augmenter en général la limite de détection. En effet, la trappe à ions ne laisse passer que ceux majoritaires de chaque molécule étudiée. C'est le mode à employer pour faire l'analyse quantitative d'éléments à l'état de traces déjà identifiés en mode scan. La sensibilité augmente avec la réduction du nombre de masse sélectionné.

Les temps de rétention des différentes molécules ainsi que les ions spécifiques utilisés pour leur quantification et leur identification sont donnés dans les tableaux XI, XII et XIII.

**Tableau XI:** Temps de rétention et ions de quantification pour les pesticides étudiés

<b>Composés</b>	<b>Ions parent</b>	<b>Ions fils</b>	<b>Temps de rétention (mn)</b>
Alachlore	160	132-130-117-145	15,46
Acétochlore	146	131-130-118-91	15,17
Atrazine	215	200-173-215-138	13,03
Dicofol	139	75-111	17,62
Deltaméthrine	181	151-152	31,74
Dichlorvos	109	79-109	11,22
Irgarol	182	109-139-125-182	18,2
Malathion	127	92-89-101-109-77	16,37
Terbutryne	185	170-185	16,07
Diphénylamine-d6	175	144-172	11,46
Trifuraline-d14	267	209-163	11,5
Pendiméthaline-d5	255	164-143	17,68
Aldrine	263	191-227	21,75
Heptachlore	272	235-237	21,08
DDT	235	165-199	24,51
DDE	246	176-150	23,85
Dieldrine	279	241-206	23,99

**Tableau XII:** Temps de rétention et ions de quantification pour les HAPs étudiés

Composés	Ions parent	Ions fils	Temps de rétention (mn)
Acénaphène	153	150-151	16,34
Anthracène	178	152-176	20,29
Naphtalène	128	102-126	11,89
Fluorène	165	163-139	17,7
Phénanthrène	178	152-176	20,13
Fluoranthène	202	200	23,2
Pyrène	202	200-201	23,74
Benzo (a) anthracène	228	226-202	26,15
Benzo (b) fluoranthène	252	250-226	27,8
Benzo (k) fluoranthène	252	250-226	28,25
Benzo (a) pyrène	252	250-226	28,35
Dibenzo (a, h) anthracène	278	276	30,55
Indeno (1, 2, 3) pyrène	276	274	30,47
Benzo (g, h, i) pérylène	276	274	31,24
Coronène	300	298	36,48
Naphtalène-d8	136	108-132	11,88
Acénaphène-d10	164	152-154	16,25
Chrysène-d12	240	125-	26,16
Pérylène-d12	264	135-152	28,45
Phénanthrène-d10	188	160-184	20,07

**Tableau XIII:** Temps de rétention et ions de quantification pour les PCBs étudiés

Composés	Ions parent	Ions fils	Temps de rétention (mn)
PCB-18	256	186-221	19,77
PCB-31	256	186-150	20,93
PCB-28	256	186-150	20,99
PCB-52	292	257-220	21,56
PCB-44	292	257-220	21,95
PCB-70	292	220-185	22,9
PCB-101	326	291-254	23,31
PCB-81	292	220-185	24,09
PCB-123	326	256-254	24,49
PCB-118	326	256-254	24,56
PCB-114	326	256-235	24,73
PCB-138	360	325-288	24,78
PCB-126	326	256-219	25,52
PCB-167	360	290-288	25,67
PCB-157	360	290-288-218	26,54
PCB-180	396	361-324	26,06
PCB-169	360	290-288-218	26,85
PCB-189	396	326-324	26,86

### **III.1.2. Validation de la méthode**

#### **III.1.2.1. Calculs des rendements d'extraction**

Des muscles de poissons achetés en poissonnerie ont été traités de la même façon que les échantillons de poissons à analyser. Lors de l'étape d'extraction, ils ont été dopés avec des solutions standards de concentrations croissantes de pesticides, de HAPs et de PCBs. Ces muscles dopés ont ensuite suivi le même protocole que pour les échantillons.

Le calcul des rendements d'extraction par la méthode QuEChERS a été effectué par dopage des muscles avec 250 µg/L du mélange de pesticides, de HAPs et de PCBs.

Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux XIV, XV et XVI.

**Tableau XIV:** Résultats statistiques des rendements d'extraction et écart types relatifs pour les pesticides

Composés	Rendement $\pm$ DS	% RSD
Alachlore	90,10 $\pm$ 0,47	0,52
Acétochlore	93,00 $\pm$ 0,17	0,19
Atrazine	91,93 $\pm$ 0,06	0,06
Dicofol	89,43 $\pm$ 0,12	0,13
Deltaméthrine	96,87 $\pm$ 0,25	0,26
Dichlorvos	91,20 $\pm$ 0,52	0,57
Irgarol	95,94 $\pm$ 0,08	0,08
Malathion	98,09 $\pm$ 0,01	0,01
Terbutryne	94,10 $\pm$ 0,02	0,02
Aldrine	88,21 $\pm$ 0,10	0,11
Heptachlore	78,05 $\pm$ 0,18	0,23
DDT	75,15 $\pm$ 0,07	0,10
DDE	70,05 $\pm$ 0,19	0,28
Dieldrine	68,21 $\pm$ 0,19	0,28

Les taux de récupération des pesticides obtenus varient de 68,21 à 98,09%. Les %RSD sont faibles et restent inférieures à 20%. Les taux de récupération des HAPs obtenus varient de 83,87 à 98,10%. Les %RSD sont faibles et restent inférieures à 20%. Les taux de récupération des PCBs obtenus varient de 81,30 à 98,15 %. Les %RSD sont faibles et restent inférieures à 20%.

En GC/MSMS, les taux de recouvrement obtenus se situent globalement dans l'intervalle 70-120% avec des coefficients de variation inférieurs à 20% qui correspondent aux normes fixées par la Commission Européenne.

**Tableau XV:** Résultats statistiques des rendements d'extraction et écart types relatifs pour les HAPs

Composés	Rendement $\pm$ DS	% RSD
Acénaphène	93,8 $\pm$ 0,21	0,22
Anthracène	83,87 $\pm$ 0,22	0,26
Naphtalène	86,23 $\pm$ 0,31	0,35
Fluorène	95,95 $\pm$ 0,13	0,13
Phénanthrène	85,05 $\pm$ 0,32	0,37
Fluoranthène	96,1 $\pm$ 0,35	0,36
Pyrène	98,06 $\pm$ 0,42	0,42
Benzo (a) anthracène	97,08 $\pm$ 0,27	0,28
Benzo (b) fluoranthène	97,03 $\pm$ 0,20	0,21
Benzo (k) fluoranthène	98,10 $\pm$ 0,25	0,26
Benzo (a) pyrène	93,09 $\pm$ 0,19	0,20
Dibenzo (a, h) anthracène	86,15 $\pm$ 0,29	0,33
Indeno (1, 2, 3) pyrène	88,00 $\pm$ 0,25	0,28
Benzo (g, h, i) pérylène	86,08 $\pm$ 0,32	0,37
Coronène	84,04 $\pm$ 0,14	0,17

**Tableau XVI:** Résultats statistiques des rendements d'extraction et écart types relatifs pour les PCBs

Composés	Rendement $\pm$ DS	%RSD
PCB-18	96,02 $\pm$ 0,10	0,10
PCB-31	94,25 $\pm$ 0,22	0,23
PCB-28	90,13 $\pm$ 0,17	0,18
PCB-52	81,33 $\pm$ 0,18	0,22
PCB-44	91,26 $\pm$ 0,12	0,13
PCB-70	88,34 $\pm$ 0,22	0,24
PCB-101	91,89 $\pm$ 0,15	0,16
PCB-81	96,86 $\pm$ 0,18	0,18
PCB-123	89,28 $\pm$ 0,15	0,17
PCB-118	88,37 $\pm$ 0,17	0,19
PCB-114	96,02 $\pm$ 0,13	0,14
PCB-138	88,41 $\pm$ 0,15	0,17
PCB-126	96,99 $\pm$ 0,19	0,19
PCB-167	81,30 $\pm$ 0,23	0,28
PCB-157	93,23 $\pm$ 0,12	0,13
PCB-180	93,87 $\pm$ 0,13	0,14
PCB-169	92,04 $\pm$ 0,23	0,25
PCB-189	98,15 $\pm$ 0,08	0,08

Une fois les paramètres du système optimisés, nous avons procédé, d'abord, aux calculs des limites de détection et de quantification puis à l'étude de la calibration, de la répétabilité et de la reproductibilité.

La performance de la méthodologie analytique a été évaluée en termes de linéarité, sensibilité et précision. L'étude de validation a été réalisée avec des muscles de poissons achetés en poissonnerie et traités de la même façon que les échantillons de poissons à analyser.

### **III.1.2.2. Calibration sur matrice**

La quantification a été réalisée par la méthode du standard interne, basée sur les aires de pic obtenues pour chaque analyte et son correspondant composé de substitution, qui était un analogue deutéré dans la plupart des cas. Pour les courbes d'étalonnage, dix points ont été construits comme points de gamme en utilisant la méthode des moindres carrés dans la plage de concentration  $1 \mu\text{g.L}^{-1}$  -  $250 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Pour toutes les solutions, trois dosages ont été effectués. La linéarité de la méthode a été exprimée par le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) du modèle obtenu pour chaque analyte. Les résultats sont consignés dans les tableaux XVII, XVIII et XIX.

**Tableau XVII:** Equations de droite des pesticides

Composés	Equations	Linéarité R <sup>2</sup>
Dichlorvos	$Y = 0,00200971 + 0,0116146 * X - 2,16577e^{-005} * X^2$	0,999
Atrazine	$Y = -0,1249 + 0,0271427 * X$	0,997
Acétochlore	$Y = -0,0268495 + 0,00762692 * X$	0,999
Alachlore	$Y = -0,0734635 + 0,0169387 * X$	0,997
Terbutryne	$Y = 0,537457 + 0,0914903 * X$	0,993
Malathion	$Y = -0,158283 + 0,0979847 * X$	0,999
Dicofol	$Y = 0,0948111 + 0,0366982 * X$	0,996
Irgarol	$Y = 0,523914 - 0,0980439 * X + 0,00203387 * X^2$	0,999
Deltaméthrine	$Y = -0,000302505 + 7,72255e^{-005} * X + 8,22375e^{-007} * X^2$	1,000
Heptachlore	$Y = 0,00333493 + 0,00186953 * X$	0,995
Dieldrine	$Y = -3,08695e^{-005} + 8,28449e^{-006} * X$	0,996
Aldrine	$Y = 0,00257497 * X$	0,997
DDE	$Y = -0,272185 + 0,0414654 * X$	0,996
DDT	$Y = -0,00616199 + 0,01655 * X$	0,999

**Tableau XVIII:** Equations de droite des HAPs

Composés	Equations	Linéarité R <sup>2</sup>
Naphtalène	$Y = 0,975329+0,136967*X$	0,989
Acénaphène	$Y = 0,54379+0,0803256*X$	0,998
Fluorène	$Y = 0,290388+0,0568897*X$	0,993
Anthracène	$Y = 0,316503+0,0507686*X$	0,994
Phénanthrène	$Y = 0,535386+0,0701718*X$	0,995
Pyrène	$Y = 0,159073+0,0332379*X$	0,992
Benzo (a) anthracène	$Y = 0,185075+0,0187645*X$	0,995
Benzo (b) fluoranthène	$Y = -0,0252952+0,00479795*X$	0,997
Benzo (a)pyrène	$Y = 0,0405049-0,00591805*X+0,000143208*X^2$	0,990
Benzo (k) fluoranthène	$Y = -0,0319936+0,00470314*X$	0,992
Dibenzo (a, h) anthracène	$Y = 2,61581-0,523054*X+0,011112*X^2$	0,990
Benzo (g, h, i) pérylène	$Y = -5,26282+0,69536*X$	0,995
Indeno (1, 2, 3) pyrène	$Y = 1,83374-0,412471*X+0,00892366*X^2$	0,993
coronène	$Y = 16,6723-0,183359*X+0,000503172*X^2$	1,000

**Tableau XIX:** Equations de droite des PCBs

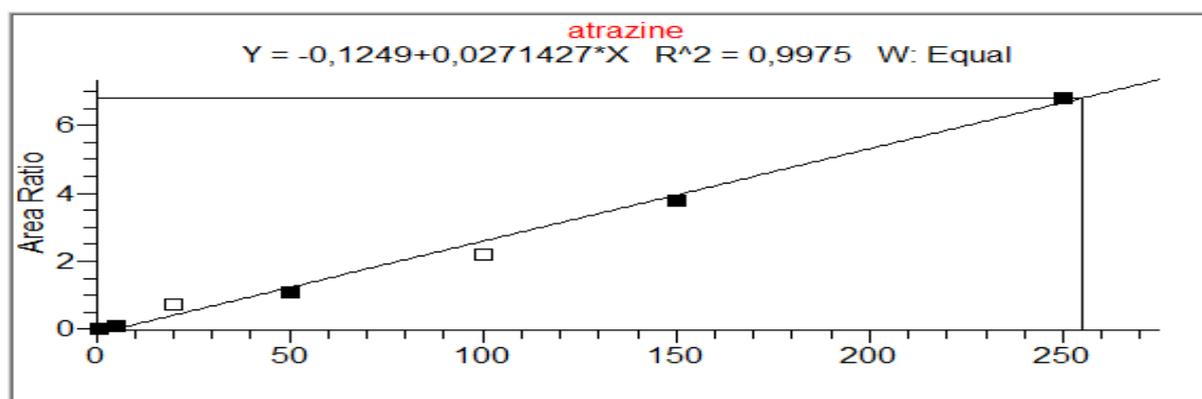
Composés	Equations	Linéarité R <sup>2</sup>
PCB18	$Y = 0,149859+0,0857648*X$	0,989
PCB31	$Y = 0,379219+0,0687005*X$	0,996
PCB28	$Y = 0,673967+0,0817212*X$	0,992
PCB44	$Y = 0,0688278+0,0288569*X$	0,996
PCB52	$Y = 0,156942+0,0675018*X$	0,998
PCB70	$Y = 0,0102546+0,0119296*X$	0,998
PCB101	$Y = -0,177262+0,0292546*X$	0,994
PCB81	$Y = -0,00486388+0,000706652*X$	0,993
PCB114	$Y = -7,87425+29,7063*X$	0,999
PCB118	$Y = 24,5329+33,2633*X$	0,998
PCB123	$Y = -0,152523+0,0282502*X+6,89182e^{-005}*X^2$	0,997
PCB138	$Y = -0,126658+0,0147489*X$	0,991
PCB126	$Y = -7,68275+2,69889*X+0,0137277*X^2$	0,998
PCB167	$Y = -0,460725+0,111021*X$	0,999
PCB180	$Y = -0,0550723+0,013486*X$	0,999
PCB157	$Y = 9,70293-0,389868*X+0,0567164*X^2$	0,997
PCB169	$Y = -0,0205631+0,0271039*X+0,000514933*X^2$	0,998
PCB189	$Y = 8,84967-1,13255*X+0,0492079*X^2$	0,997

Les coefficients de corrélation des pesticides sont compris entre 0,995 et 1,000. Les coefficients de corrélation pour les HAPs sont compris entre 0,989 et 1,000. Les coefficients de corrélation pour les PCBs sont compris entre 0,989 et 0,999.

Les coefficients de corrélation obtenus par GC/MSMS sont compris entre 0,989 et 1.

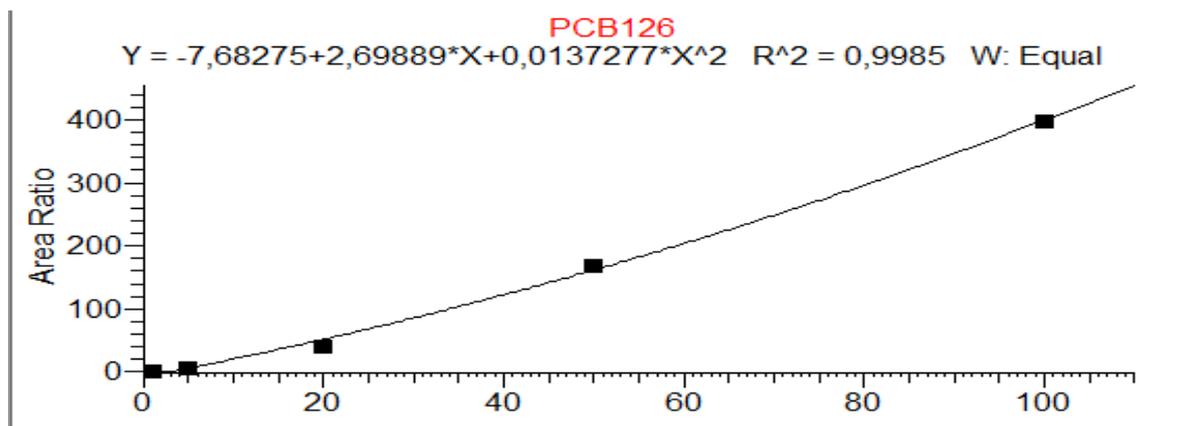
Ainsi, une bonne linéarité de la méthode a été obtenue pour toutes les matières actives dans les intervalles de mesure définis.

On réalise pour la quantification une gamme d'étalonnage avec les composés à analyser avec la fibre SPME. On obtient des droites d'étalonnage de types quadratique et linéaire (fig. 26, 27 et 28), ce qui s'explique par la cinétique de désorption des composés (en SPME) car les composés les plus volatils ont une courbe qui se rapproche d'une régression linéaire.

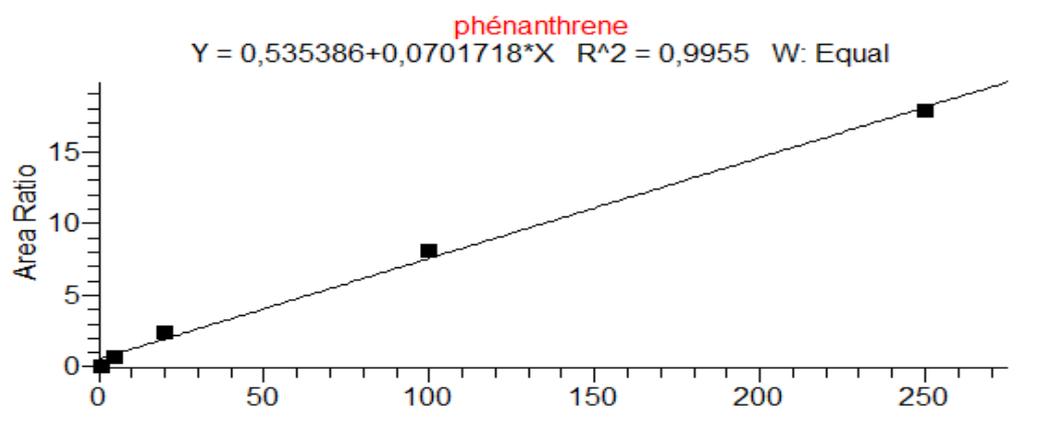


**Figure 26:** Courbe d'étalonnage de l'atrazine

L'étalonnage interne est réalisé en utilisant comme standards internes des composés deutérés (donc inexistant à l'état naturel) de structures identiques ou proches des composés analysés.



**Figure 27:** Courbe d'étalonnage du PCB 126



**Figure 28:** Courbe d'étalonnage du phénanthrène

Ces étalons internes sont Trifluraline-d14, Diphénylamine-d6, Pendiméthaline-d5, Naphtalène-d8, Acénaphène-d10, Phénanthrène-d10, Chrysène-d12 et pérylène-d12. A partir des droites de calibration, la concentration de chaque composé est déterminée, par projection, connaissant l'aire du pic chromatographique mesurée par le détecteur.

### III.1.2.3. Etude de la répétabilité

La répétabilité de la méthode a été calculée comme l'écart type relatif (RSD) des aires de pic d'analyte obtenues après le réplicat (n= 5) d'échantillons de muscles de poissons enrichis des solutions standards avec le mélange étalon à des concentrations équivalentes (5  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , 100  $\mu\text{g.L}^{-1}$  et 250  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

### III.1.2.4. Etude de la reproductibilité

Pour réaliser la reproductibilité de l'appareil de mesure, nous avons effectué une série de cinq injections, en trois jours différents, d'une solution standard contenant les composés à analyser. La concentration du composé le plus dilué est de 5 $\mu\text{g /L}$ . La valeur moyenne de chaque injection, effectuée quotidiennement, est calculée.

### III.1.2.5. Détermination des limites de détection et de quantification

On définit la limite de détection "LOD" d'un élément comme étant la concentration ou la masse qui correspond à un signal trois fois supérieur au bruit de fond. Pour un élément donné, la limite de détection est calculée à partir de la relation suivante :

$$LOD = 3*SN. \quad \text{Avec SN : signal sur bruit de fond.}$$

On définit la limite de quantification "LOQ" d'un élément comme étant la concentration ou la masse qui correspond à un signal dix fois supérieur au bruit de fond.

Ainsi, la limite de détection est calculée, en effectuant cinq mesures sur une solution standard diluée de concentration faible connue. On en déduit, ensuite, la valeur moyenne.

Pour avoir le bruit de fond, on considère un intervalle de temps d'une minute avant et après le début d'apparition de chaque pic chromatographique, puis on mesure par amplification la hauteur de pics. On détermine la relation signal/bruit de fond pour chaque composé et on calcule la limite de détection avec la formule ci-dessus.

La limite de quantification a été déterminée de la même manière mais en se basant sur une relation signal/bruit de fond (10:1).

$$LOQ=10*SN$$

Les limites de détection (LOD) et de quantification (LOQ) ont été estimés à partir des signaux d'analyte observés après analyse GC/MSMS d'échantillons de muscles de poissons enrichis (5 µg /L) comme concentration qui a fourni un rapport signal sur bruit de 3 dans le cas du LOD et de 10 dans le cas de la LOQ. Les résultats des limites de détection et de quantification trouvés sont reportés dans les tableaux XX, XXI et XXII.

**Tableau XX:** Résultats statistiques de la répétabilité, de la reproductibilité, LOQ ET LOD des pesticides

Composés	Répétabilité %RSD	Reproductibilité %RSD	LOD (ng/g)	LOQ (ng/g)
Dichlorvos	13,05	3,79	0,079	0,238
Atrazine	5,37	1,55	0,022	0,065
Acétochlore	13,02	5,32	0,021	0,062
Alachlore	0,98	0,17	0,025	0,074
Terbutryne	0,44	3,58	0,019	0,056
Malathion	2,58	0,39	0,004	0,013
Dicofol	10,46	6,05	0,015	0,046
Irgarol	11,02	4,31	0,012	0,035
Deltaméthrine	5,44	1,37	0,005	0,014
Heptachlore	0,43	0,03	0,019	0,057
Dieldrine	0,15	0,10	0,005	0,014
Aldrine	0,23	0,02	0,001	0,002
DDE	1,66	0,22	0,007	0,022
DDT	0,30	0,27	0,020	0,061

Pour la répétabilité des pesticides, les %RSD obtenus sont faibles et varient de 0,15 à 13,05%. Pour la reproductibilité, elles varient de 0,03 à 6,05%. Les limites de détection et de quantification obtenues sont très basses et varient respectivement de 0,001 à 0,079 ng/g et de 0,002 à 0,238 ng/g.

**Tableau XXI:** Résultats statistiques de la répétabilité, de la reproductibilité, LOQ ET LOD des HAPs

Composés	Répétabilité %RSD	Reproductibilité %RSD	LOD (ng/g)	LOQ (ng/g)
Naphtaléne	0,07	0,03	0,011	0,032
Acénaphène	0,12	0,06	0,031	0,094
Fluorène	0,09	0,06	0,009	0,026
Phénanthrène	0,10	0,05	0,027	0,080
Anthracène	0,84	0,15	0,015	0,045
Fluoranthène	0,02	0,03	0,004	0,011
Pyrène	3,08	1,29	0,015	0,045
Benzo(a)anthracène	0,08	0,01	0,005	0,014
Benzo(k) fluoranthène	0,03	0,05	0,003	0,008
Benzo(b) fluoranthène	0,05	0,03	0,004	0,012
Benzo(a)pyrène	0,05	0,01	0,004	0,012
Dibenzo (a, h)anthracène	0,05	0,07	0,014	0,041
Indéno (1, 2, 3)pyrène	0,02	0,04	0,009	0,028
Benzo(g,h,i)pérylène	0,05	0,04	0,004	0,013
Coronène	0,13	0,11	0,015	0,044

**Tableau XXII:** Résultats statistiques de la répétabilité, de la reproductibilité, LOQ ET LOD des PCBs

Composés	Répétabilité %RSD	Reproductibilité %RSD	LOD (ng/g)	LOQ (ng/g)
PCB18	0,85	0,75	0,015	0,045
PCB31	1,45	0,70	0,015	0,045
PCB28	0,65	0,53	0,008	0,023
PCB44	1,82	0,72	0,004	0,011
PCB52	0,13	0,13	0,008	0,024
PCB70	0,68	1,58	0,005	0,014
PCB101	0,46	0,18	0,005	0,014
PCB81	1,07	0,26	0,009	0,026
PCB114	0,61	0,30	0,008	0,024
PCB118	0,13	0,09	0,002	0,005
PCB123	0,04	0,02	0,003	0,008
PCB138	0,10	0,06	0,003	0,009
PCB126	0,04	0,02	0,001	0,002
PCB167	0,07	0,06	0,010	0,031
PCB180	0,06	0,02	0,002	0,005
PCB157	0,22	0,06	0,004	0,013
PCB169	0,17	0,04	0,013	0,038
PCB189	0,10	0,04	0,002	0,006

Pour la répétabilité des HAPs, les valeurs varient de 0,02 à 3,08%, celles obtenues pour la reproductibilité varient de 0,01 à 1,29%. Les valeurs des limites de détection et de quantification varient respectivement de 0,003 à 0,031 ng/g et de 0,008 à 0,094 ng/g.

Pour la répétabilité des PCBs, les valeurs varient de 0,07 à 1,82%, celles obtenues pour la reproductibilité varient de 0,02 à 1,58%. Les valeurs des limites de détection et de quantification varient respectivement de 0,001 à 0,015 ng/g et de 0,002 à 0,044 ng/g.

Les limites de détection des molécules analysées par GC/MSMS dans cette étude varient entre 0,001 et 0,079 ng/g, celles obtenues pour la quantification varient 0,002 à 0,044 ng/g.

Les faibles limites de détection expliquent la reproductivité des méthodes et les faibles limites de quantification montrent la fiabilité des résultats obtenus dans ce travail. De même, la faiblesse de ses valeurs, de l'ordre du microgramme, montre la grande sensibilité de l'appareil de mesure.

Les valeurs de la déviation standard obtenues sont satisfaisantes aussi bien pour les études de répétabilité que pour celles de reproductibilité. Ainsi la technique utilisée peut être considérée comme adéquate, en se basant sur l'aire des pics

Les taux de recouvrement et les coefficients de variation sont compris dans les valeurs acceptables des normes définies par la Commission Européenne qui sont de 70-120% et <20% respectivement. Ainsi, la méthode proposée remplit les critères d'exactitude et de précision et peut, par conséquent, être appliquée à l'analyse des résidus de pesticides, des HAPs et des PCBs dans les poissons ciblés.

Les résultats obtenus en termes de justesse, de répétabilité, de linéarité et de limites de détection et de quantification répondent aux normes définies.

## **IV. Application à des échantillons de muscles de poissons**

Cette partie est consacrée à la présentation des résultats issus de l'exploitation des données provenant de l'analyse de 250 échantillons de poissons. Ces derniers ont été collectés sur les deux sites retenus pour l'étude que sont Soumbédioune et Hann.

Pour le site de Soumbédioune, l'échantillonnage a été réalisé sur deux campagnes qui ont eu lieu alternativement pour la première (Décembre 2018-Janvier 2019-Février 2019 et Mars 2019) et pour la deuxième (Décembre 2019-Janvier 2020- Février 2020) sur une période de deux ans pour le site de Soumbédioune.

Pour le site de Hann, nous avons procédé à une campagne de trois mois (Novembre 2020-Décembre 2020 et Février 2021).

Les résultats obtenus par la méthode de la courbe d'étalonnage sont rassemblés dans les tableaux allant de XXIII à XXXI. Ce sont des valeurs moyennes, exprimées en  $\mu\text{g}/\text{Kg}$  de poids sec, pour une série de cinq mesures, suivies de leurs écarts-types ( $\sigma$ ).

### **IV.1. Site de Soumbédioune**

#### **IV.1.1. Première campagne**

Pour les HAPs la valeur minimale obtenue est de  $4,74 \mu\text{g}/\text{Kg}$  pour le benzo (g, h, i) pérylène avec *L.laevigatus* et la valeur maximale est de  $83,47 \mu\text{g}/\text{Kg}$  pour le coronène avec *L.laevigatus*. Les HAPs de masse moléculaire faibles (acénaphthène, fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène et pyrène) ne sont pas détectés dans toutes les espèces. Des teneurs importantes en Coronène et en Dibenzo (a, h) anthracène ont été retrouvées dans les poissons.

**Tableau XXIII:** Teneurs moyennes des HAPs dans les poissons collectés pour la première campagne à Soubédioune

Espèces	<i>Cephalopholus</i>	<i>Pagellus</i>	<i>Lagocephalus</i>	<i>Pagrus</i>	<i>Scomber</i>
	<i>taeniops(C.t.)</i>	<i>bellottii(P.b.)</i>	<i>laevigatus(L.l.)</i>	<i>caeruleostictus(P.c.)</i>	<i>japonicus(S.j.)</i>
Composés	[Moy] ± (σ) (µg/Kg)				
Naphtalène	-	-	-	6,35±0,10	12,08±0,10
Acénaphtène	-	-	-	-	-
Fluorène	-	-	-	-	-
Phénanthrène	-	-	-	-	-
Anthracène	-	-	-	-	-
Fluoranthène	-	-	-	-	-
Pyrène	-	-	-	-	-
Benzo (a) anthracène	16,35±0,00	21,47±17,41	8,81±3,69	9,62±7,04	8,32±0,00
Benzo (k) fluoranthène	6,61±2,53	13,56±10,56	9,36±6,18	6,55±3,23	47,70±85,30
Benzo (b) fluoranthène	5,54±2,32	15,08±12,79	6,78±4,18	5,27±0,42	80,53±153,66
Benzo (a) pyrène	7,81±2,54	12,97±8,99	8,14±3,43	7,37±3,41	54,72±96,96
Dibenzo (a, h) anthracène	36,57±17,25	32,50±20,52	30,49±15,19	32,66±30,01	50,87±44,86
Indéno (1, 2,3) pyrène	18,41±14,16	34,25±23,50	7,43±4,15	6,63±4,61	25,38±30,12
Benzo (g, h, i) pérylène	5,34±2,49	16,03±19,95	4,74±2,53	5,80±3,54	5,10±2,30
Coronène	62,45±39,38	47,36±36,83	80,03±10,70	83,47±20,99	55,23±35,17

**Tableau XXIV:** Teneurs moyennes des PCBs dans les poissons collectés pour la première campagne à Soubédioune

<b>Espèces</b>	<i>Cephalopholus</i>	<i>Pagellus</i>	<i>Lagocephalus</i>	<i>Pagrus</i>	<i>Scomber</i>
	<i>taeniops(C.t.)</i>	<i>bellottii(P.b.)</i>	<i>laevigatus(L.l.)</i>	<i>caeruleostictus(P.c.)</i>	<i>japonicus(S.j.)</i>
<b>Composés</b>	<b>[Moy] ± (σ) (µg/Kg)</b>				
<b>PCB18</b>	4,06±0,47	3,98±0,28	3,86±0,08	3,81±0,01	4,02±0,29
<b>PCB31</b>	-	-	-	-	-
<b>PCB28</b>	-	-	-	-	-
<b>PCB52</b>	-	-	-	-	-
<b>PCB44</b>	-	-	-	-	-
<b>PCB70</b>	2,60±0,01	-	-	-	1,21±0,01
<b>PCB101</b>	6,06±0,01	6,08±0,013	6,19±0,20	6,11±0,10	6,08±0,02
<b>PCB81</b>	7,25±0,18	7,08±0,23	18,01±15,60	10,94±7,45	8,71±2,53
<b>PCB123</b>	5,68±0,45	7,02±2,55	9,17±5,86	5,48±0,18	7,71±4,42
<b>PCB118</b>	2,61±2,07	2,17±2,67	2,80±1,95	1,44±2,31	2,18±2,67
<b>PCB114</b>	5,85±5,26	5,76±5,85	3,07±3,38	1,94±3,40	3,83±2,83
<b>PCB126</b>	63,88±57,98	167,86±276,06	12,18±0,01	4,05±1,56	14,41±5,31
<b>PCB167</b>	138,12±140,27	36,23±26,38	37,22±55,12	17,04±21,46	21,17±13,27
<b>PCB138</b>	6,08±1,76	8,26±3,87	8,26±4,49	5,78±2,01	8,41±4,83
<b>PCB157</b>	19,14±7,81	14,39±6,52	13,69±6,90	11,47±7,70	16,98±7,00
<b>PCB180</b>	166,27±299,68	186,80±210,62	18,14±17,91	15,44±21,69	135,49±176,59
<b>PCB169</b>	138,17±141,27	92,59±90,21	42,68±42,23	12,74±4,74	68,16±75,43
<b>PCB189</b>	11,78±3,50	10,72±2,94	9,41±2,29	8,21±1,79	11,08±2,54

Pour les PCBs les teneurs varient de 1,21 µg/Kg pour le PCB 70 avec *S.japonicus* à 186,80 µg/Kg pour le PCB 180 avec *P.bellottii*. Les PCBs 31, 28, 52 et 44 ne sont pas détectés dans toutes les espèces de poissons. Des valeurs importantes de PCB 180, PCB 126, PCB 169 et PCB 167 ont été retrouvées dans les poissons.

**Tableau XXV:** Teneurs moyennes des pesticides dans les poissons collectés pour la première campagne à Soubédioune

Espèces	<i>Cephalopholus</i>	<i>Pagellus</i>	<i>Lagocephalus</i>	<i>Pagrus</i>	<i>Scomber</i>
	<i>taeniops(C.t.)</i>	<i>bellottii(P.b.)</i>	<i>laevigatus(L.l.)</i>	<i>caeruleostictus(P.c.)</i>	<i>japonicus(S.j.)</i>
Composés	[Moy] ± (σ) (µg/Kg)				
<b>Alachlore</b>	6,33±1,30	6,35±1,26	9,40±5,54	5,70±1,53	6,38±1,32
<b>Atrazine</b>	3,92±0,28	26,94±44,38	139,52±268,76	120,93±233,01	4,91±1,14
<b>Acétochlore</b>	7,30±2,80	8,33±3,43	56,37±93,22	22,59±35,92	32,33±51,57
<b>Dicofol</b>	14,66±4,68	14,73±4,70	16,22±2,10	12,37±5,42	93,10±158,06
<b>Deltraméthrine</b>	15,24±4,24	27,98±20,11	28,58±14,96	12,4±4,41	13,73±3,64
<b>Dichlorvos</b>	2,65±0,34	11,01±16,45	23,96±42,44	26,79±47,87	6,22±5,66
<b>Irgarol</b>	12,38±0,01	13,97±3,42	16,33±8,11	18,27±11,81	12,32±0,06
<b>Malathion</b>	14,77±3,35	20,09±7,22	22,88±14,49	17,73±7,68	14,89±3,35
<b>Terbutryne</b>	130,33±190,19	77,87±98,92	77,36±72,11	168,09±207,25	74,47±89,13
<b>Aldrine</b>	0,19±0,21	0,12±0,10	0,18±0,23	0,11±0,09	0,34±0,40
<b>Dieldrine</b>	21,62±18,00	20,52±12,99	70,19±69,56	17,26±5,94	16,47±10,45
<b>Heptachlore</b>	0,31±0,01	0,50±0,01	1,17±1,62	0,17±0,15	0,42±0,01
<b>DDT</b>	0,96±0,74	3,24±3,92	0,68±0,24	0,79±0,32	1,64±1,51
<b>DDE</b>	6,62±3,53	8,14±4,79	11,49±12,70	5,86±2,62	8,95±6,77

Pour les pesticides la valeur minimale est de 0,11 µg/Kg pour l'aldrine avec *P.caeruleostictus* et la valeur maximale obtenue est de 168,09 µg/Kg pour le terbutryne avec *P.caeruleostictus*. Des teneurs importantes en terbutryne et en atrazine ont été obtenues dans les poissons.

#### **IV.1.2.Deuxième campagne**

Pour les HAPs, la valeur minimale est de 4,85 µg/Kg pour le pyrène avec *P.caeruleostictus* et la valeur maximale obtenue pour le naphthalène est de 2088,59 µg/Kg avec *P.caeruleostictus*. Les HAPs de masses moléculaires faibles (acénaphène, fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène) ne sont pas détectés dans toutes les espèces. Des valeurs élevées en coronène et Indéno (1, 2,3) pyrène ont été retrouvées dans les poissons.

Pour les PCBs, les teneurs moyennes varient de 5,69 µg/Kg pour le PCB 114 avec *C.taeniops* à 479,02 µg/Kg pour le PCB 180 avec *C.taeniops*. Les PCBs 18, 31, 28, 52, 44 et 70 ne sont pas détectés dans toutes les espèces de poissons. Des teneurs importantes en PCB 180, PCB 167 et PCB 169 ont été retrouvées dans toutes les espèces.

**Tableau XXVI:** Teneurs moyennes des HAPs dans les poissons collectés pour la deuxième campagne à Soubédioune

Espèces	<i>Cephalopholus</i>	<i>Pagellus</i>	<i>Lagocephalus</i>	<i>Pagrus</i>	<i>Scomber</i>
	<i>taeniops(C.t.)</i>	<i>bellottii(P.b.)</i>	<i>laevigatus(L.l.)</i>	<i>caeruleostictus(P.c.)</i>	<i>japonicus(S.j.)</i>
Composés	[Moy] ± (σ) (µg/Kg)				
<b>Naphtalène</b>	693,15±611,87	2088,59±2542,81	1580,37±965,70	853,56±948,57	1065,50±1355,74
<b>Acénaphène</b>	-	-	-	-	-
<b>Fluorène</b>	-	-	-	-	-
<b>Phénanthrène</b>	-	-	-	-	-
<b>Anthracène</b>	-	-	-	-	-
<b>Fluoranthène</b>	-	-	-	-	-
<b>Pyrène</b>	-	-	-	4,85±0,01	-
<b>Benzo(a)anthracène</b>	43,13±0,01	1137,48±0,01	18,14±0,01	-	-
<b>Benzo(k) fluoranthène</b>	31,92±13,81	24,01±6,91	25,16±2,91	19,90±1,18	22,15±1,87
<b>Benzo(b) fluoranthène</b>	14,84±1,04	344,69±570,09	21,66±1,44	19,54±6,61	15,58±0,90
<b>Benzo(a)pyrène</b>	31,35±13,43	33,13±16,09	23,73±2,85	20,68±1,96	21,50±2,89
<b>Dibenzo (a, h) anthracène</b>	48,20±25,63	54,22±14,52	49,97±15,85	49,02±20,46	60,10±32,43
<b>Indéno (1, 2,3) pyrène</b>	106,45±57,34	130,11±12,92	128,89±8,10	123,83±35,64	143,58±28,57
<b>Benzo (g, h, i) pérylène</b>	45,70±1,13	47,72±18,92	40,435±16,354	43,361±10,879	51,42±25,11
<b>Coronène</b>	262,12±190,78	259,90±153,49	273,691±126,40	236,40±139,92	256,36±143,78

**Tableau XXVII:** Teneurs moyennes des PCBs dans les poissons collectés pour la deuxième campagne à Soumbédioune

Espèces	<i>Cephalopholus</i>	<i>Pagellus</i>	<i>Lagocephalus</i>	<i>Pagrus</i>	<i>Scomber</i>
	<i>taeniops(C.t.)</i>	<i>bellottii(P.b.)</i>	<i>laevigatus(L.l.)</i>	<i>caeruleostictus(P.c.)</i>	<i>japonicus(S.j.)</i>
Composés	[Moy] ± (σ) (µg/Kg)				
PCB18	-	-	-	-	-
PCB31	-	-	-	-	-
PCB28	-	-	-	-	-
PCB52	-	-	-	-	-
PCB44	-	-	-	-	-
PCB70	-	-	-	-	-
PCB101	16,89±2,84	17,00±2,81	16,86±2,85	16,92±2,79	16,86±2,87
PCB81	18,70±11,02	51,83±30,35	18,07±10,74	21,65±13,54	17,07±9,91
PCB123	15,25±2,59	15,92±2,94	15,17±2,66	15,34±2,53	15,10±2,74
PCB118	14,35±0,01	5,77±7,81	8,30±9,78	9,69±8,63	15,49±0,01
PCB114	5,69±6,21	6,22±6,49	6,35±6,95	7,75±6,50	6,28±7,36
PCB126	15,14±13,19	19,03±11,62	27,57±29,02	30,92±26,13	19,14±9,36
PCB167	139,33±109,24	187,30±82,19	309,37±310,59	294,71±122,94	259,28±157,03
PCB138	21,90±0,01	22,15±0,68	21,67±0,045	21,91±0,21	21,62±0,01
PCB157	19,23±0,70	18,08±5,19	18,56±4,79	22,34±4,25	16,42±5,03
PCB180	479,02±154,49	180,75±24,75	236,77±161,54	280,10±242,20	168,47±163,66
PCB169	65,11±63,43	71,49±35,06	56,61±22,53	60,34±33,70	129,11±31,01
PCB189	24,39±2,74	24,27±0,95	23,87±1,55	27,14±4,64	27,04±2,42

Le dicofol et l'heptachlore ne sont pas détectés dans cette campagne. Les teneurs moyennes en pesticides varient de 0,13 µg/Kg pour l'aldrine avec *C.taeniops* à 487,92 µg/Kg pour le terbutryne avec *L.laevigatus*. De fortes teneurs en terbutryne et en dieldrine sont enregistrées dans toutes les espèces.

**Tableau XXVIII:** Teneurs moyennes des pesticides dans les poissons collectés pour la deuxième campagne à Soumbédioune

Espèces	<i>Cephalopholus</i>	<i>Pagellus</i>	<i>Lagocephalus</i>	<i>Pagrus</i>	<i>Scomber</i>
	<i>taeniops(C.t)</i>	<i>bellottii(P.b)</i>	<i>laevigatus(L.l)</i>	<i>caeruleostictus(P.c)</i>	<i>japonicus(S.j)</i>
Composés	[Moy] ± (σ) (µg/Kg)				
<b>Alachlore</b>	12,69±3,00	11,43±0,86	12,18±2,17	12,28±2,35	15,88±7,56
<b>Atrazine</b>	16,61±2,60	21,11±7,51	14,9±4,42	20,19±7,82	32,18±18,87
<b>Acétochlore</b>	9,87±0,45	9,86±0,17	10,68±0,60	9,79±0,32	14,16±3,51
<b>Dicofol</b>	-	-	-	-	-
<b>Deltraméthrine</b>	11,50±1,35	19,60±12,06	12,70±2,53	13,46±4,67	70,24±94,44
<b>Dichlorvos</b>	0,64±0,20	2,11±0,99	0,99±0,68	0,96±0,34	6,46±3,34
<b>Irgarol</b>	14,65±0,99	27,00±21,44	15,18±0,18	14,96±0,28	21,67±11,51
<b>Malathion</b>	4,89±0,70	5,58±1,69	4,58±0,71	5,35±1,07	9,83±2,65
<b>Terbutryne</b>	131,27±4,63	157,45±85,86	487,92±350,11	195,88±58,44	167,18±36,06
<b>Aldrine</b>	0,13±0,06	0,87±1,00	0,15±0,10	0,22±0,13	0,26±0,09
<b>Dieldrine</b>	105,85±60,30	281,59±203,26	64,08±29,82	106,43±110,16	120,95±58,85
<b>Heptachlore</b>	-	-	-	-	-
<b>DDT</b>	2,27±0,49	2,62±1,47	2,37±0,10	4,44±3,51	1,61±0,34
<b>DDE</b>	14,43±4,46	15,59±2,94	14,29±4,42	14,55±4,57	14,17±4,28

## IV.2. Site de Hann

**Tableau XXIX:** Teneurs moyennes des HAPs dans les poissons collectés à Hann

Espèces	<i>Tylosorus</i>	<i>Spicara</i>	<i>Mugil</i>	<i>Epinephelus</i>	<i>Trachinotus</i>
	<i>crocodilus(T.c.)</i>	<i>alta(S.a.)</i>	<i>curema(M.c.)</i>	<i>aeneus(E.a.)</i>	<i>ovatus(T.o.)</i>
Composés	[Moy] ± (σ) (µg/Kg)				
<b>Naphtalène</b>	11,13±4,40	90,57±133,74	2,175±0,09	14,09±0,10	3,58±1,60
<b>Acénaphène</b>	-	-	-	-	-
<b>Fluorène</b>	82,80±43,47	67,56±56,18	60,90±72,21	64,45±0,10	68,62±84,56
<b>Phénanthrène</b>	60,61±0,10	142,72±0,00	15,77±0,10	134,30±0,10	83,40±0,10
<b>Anthracène</b>	301,68±0,10	-	-	206,22±0,10	-
<b>Fluoranthène</b>	184,32±21,72	160,78±161,18	71,45±22,21	146,10±41,59	313,30±239,25
<b>Pyrène</b>	146,28±16,72	83,65±49,79	50,88±19,51	125,77±15,83	211,87±231,67
<b>Benzo (a)anthracène</b>	203,74±66,87	173,66±93,93	107,21±123,62	162,55±3,42	178,42±248,47
<b>Benzo (k)fluoranthène</b>	236,58±179,38	285,72±92,41	151,87±118,26	247,15±62,36	120,14±34,92
<b>Benzo (b)fluoranthène</b>	266,22±122,38	245,06±49,24	223,70±279,21	238,53±60,77	148,57±8,38
<b>Benzo (a)pyrène</b>	155,57±20,59	190,56±68,69	152,13±129,46	248,37±135,28	114,46±70,34
<b>Dibenzo(a,h)anthracène</b>	34,19±5,18	30,00±2,73	24,38±2,16	26,17±5,55	22,46±11,59
<b>Indéno(1,2,3)pyrène</b>	31,60±2,73	37,85±3,48	32,87±5,26	34,98±6,71	30,28±24,74
<b>Benzo (g,h,i)pérylène</b>	22,52±1,36	26,28± 4,24	23,10±0,93	22,70±2,16	14,58±16,57
<b>Coronène</b>	365,33±48,81	365,04 ±13,95	374,51± 17,85	377,17±26,41	216,58±255,87

Les teneurs moyennes HAPs varient de 2,17 µg/Kg pour le naphtalène avec *M.curema* à 377 µg/Kg pour le coronène avec *E.aeneus*. L'acénaphène n'est pas détecté dans les poissons de ce site.

**Tableau XXX:** Teneurs moyennes des PCBs dans les poissons collectés à Hann

Espèces	<i>Tylosorus</i> <i>crocodilus(T.c.)</i>	<i>Spicara</i> <i>alta(S.a.)</i>	<i>Mugil</i> <i>curema(M.c.)</i>	<i>Epinephelus</i> <i>aeneus(E.a.)</i>	<i>Trachinotus</i> <i>ovatus(T.o.)</i>
composés	[Moy] ± (σ) (µg/Kg)				
PCB18	-	-	-	-	-
PCB31	-	-	-	-	-
PCB28	-	-	-	-	-
PCB52	23,79±17,11	6,47±1,40	54,18±0,10	-	5,82±1,83
PCB44	-	-	-	-	-
PCB70	66,25±16,74	9,93±0,001	129,09±33,94	237,71±0,01	64,97±17,23
PCB101	56,07±0,01	195,82±0,01	54,49±0,01	-	74,02±9,16
PCB81	706,60±478,62	683,46±519,15	557,82±205,27	1053,82±587,46	266,95±171,40
PCB123	82,41±27,00	97,22±71,08	66,71±66,85	44,83±16,20	66,13±12,73
PCB118	-	-	-	-	-
PCB114	0,99±0,01	0,94±0,09	0,88±0,05	0,88±0,08	0,97±0,07
PCB126	10,06±0,36	11,36±3,07	12,40±1,19	9,87±0,01	11,94±3,13
PCB167	100,10±0,01	41,40±29,15	82,75±42,37	58,98±12,48	128,37±0,00
PCB138	57,43±0,01	72,59±8,79	89,46±86,65	92,59±94,28	94,01±26,58
PCB157	19,16±0,69	16,00±6,32	22,83±0,38	16,24±2,66	-
PCB180	-	-	-	-	-
PCB169	101,16±0,10	106,93±51,11	112,17±70,51	89,75±49,69	117,12±0,00
PCB189	-	10,46±0,10	29,91±29,30	13,14±0,47	-

Les PCBs 18, 31, 28, 44, 118 et 180 ne sont pas détectés dans les poissons dans cette étude. Les teneurs moyennes obtenues varient de 0,88 µg/Kg pour le PCB114 avec *M.curema* à 1053,82 µg/Kg pour le PCB 81 avec *E.aeneus*.

**Tableau XXXI:** Teneurs moyennes des pesticides dans les poissons collectés à Hann

<b>Espèces</b>	<i>Tylosorus</i>	<i>Spicara</i>	<i>Mugil</i>	<i>Epinephelus</i>	<i>Trachinotus</i>
	<i>crocodilus(T.c.)</i>	<i>alta(S.a.)</i>	<i>curema(M.c.)</i>	<i>aeneus(E.a.)</i>	<i>ovatus(T.o.)</i>
<b>Composés</b>	<b>[Moy] ± (σ) (µg/Kg)</b>				
<b>Alachlore</b>	13,66±3,25	12,960±2,562	12,94±3,20	11,49±0,69	12,48±1,89
<b>Atrazine</b>	102,65±77,81	128,79±152,70	159,97±188,56	73,78±38,23	221,40±223,13
<b>Acétochlore</b>	10,26±1,84	11,09±3,53	9,88±1,58	8,97±0,01	11,47±3,52
<b>Dicofol</b>	-	3,87±0,01	8,18±0,01	-	-
<b>Deltraméthrine</b>	25,33±21,60	26,47±25,72	21,54±17,36	14,80±6,09	22,65±17,50
<b>Dichlorvos</b>	9,73±8,93	7,74±5,39	7,89±5,35	5,24±1,68	9,85±9,08
<b>Irgarol</b>	37,92±41,94	86,49±63,96	13,57±3,43	39,44±37,54	6,44±5,04
<b>Malathion</b>	12,26±3,15	23,12±23,36	23,91±26,66	8,92±0,75	21,08±15,99
<b>Terbutryne</b>	459,45±312,84	89,14±55,22	321,09±262,32	167,19±88,66	389,75±486,21
<b>Aldrine</b>	165,07±0,01	174,93±104,13	269,61±319,91	524,59±421,21	371,34±295,33
<b>Dieldrine</b>	-	-	-	-	-
<b>Heptachlore</b>	-	-	-	-	-
<b>DDT</b>	70,73±11,84	176,86±143,30	131,35±156,81	293,12±120,74	225,58±9,27
<b>DDE</b>	-	23,47±9,95	53,44±50,24	25,71±0,94	57,31±1,07

Le dieldrine et l'heptachlore ne sont pas détectés dans cette étude. Une valeur minimale de 6,45 µg/Kg en irgarol est obtenue avec *T.ovatus* et un maxima de 524,59 µg/Kg en aldrine est enregistré avec *E.aeneus*.

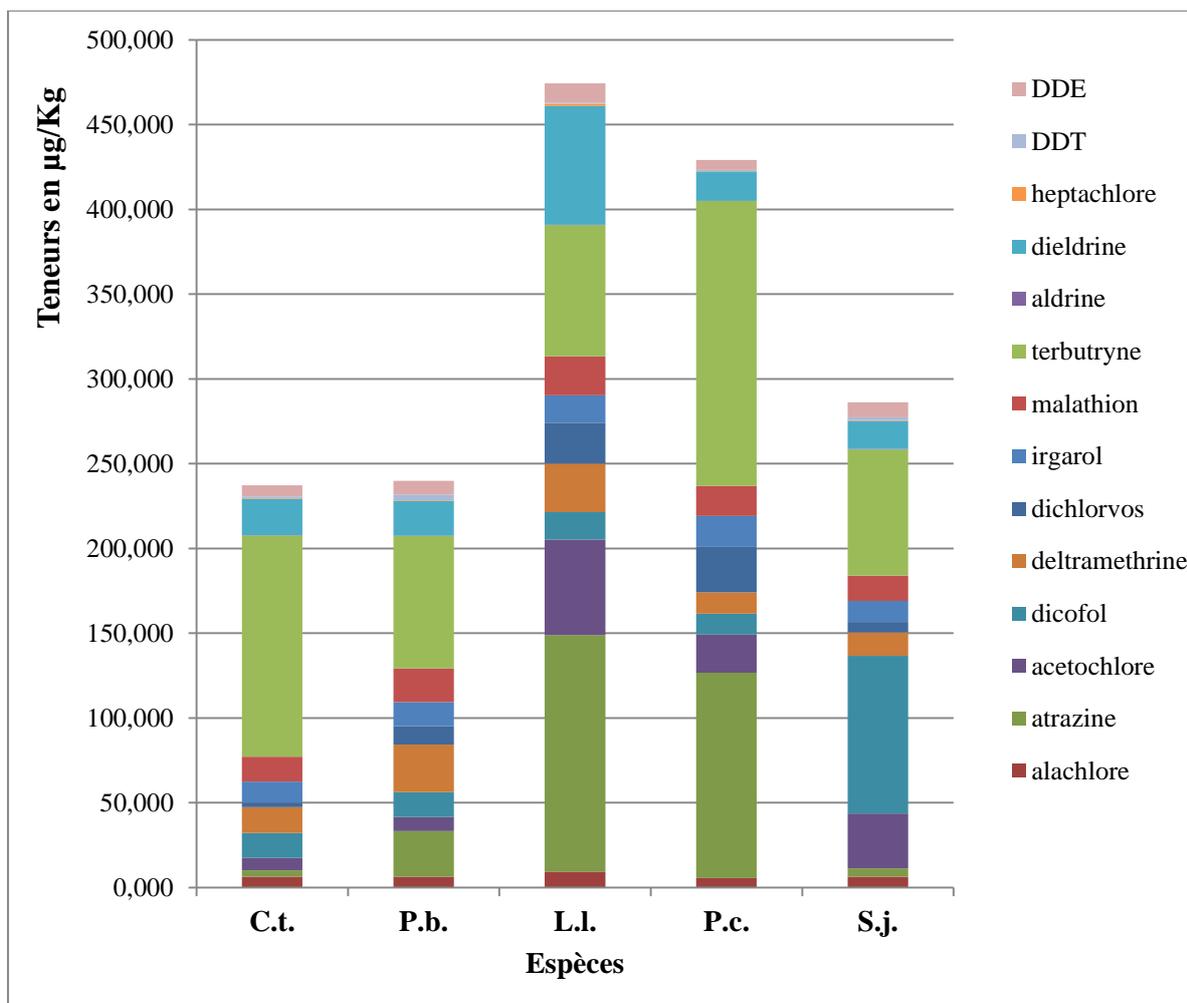
### **IV.3. Variation de la teneur des polluants organiques dans les espèces de poissons**

#### **IV.3.1. Variation de la teneur des pesticides dans les espèces de poissons**

##### **IV.3.1.1. Site de Soubédioune**

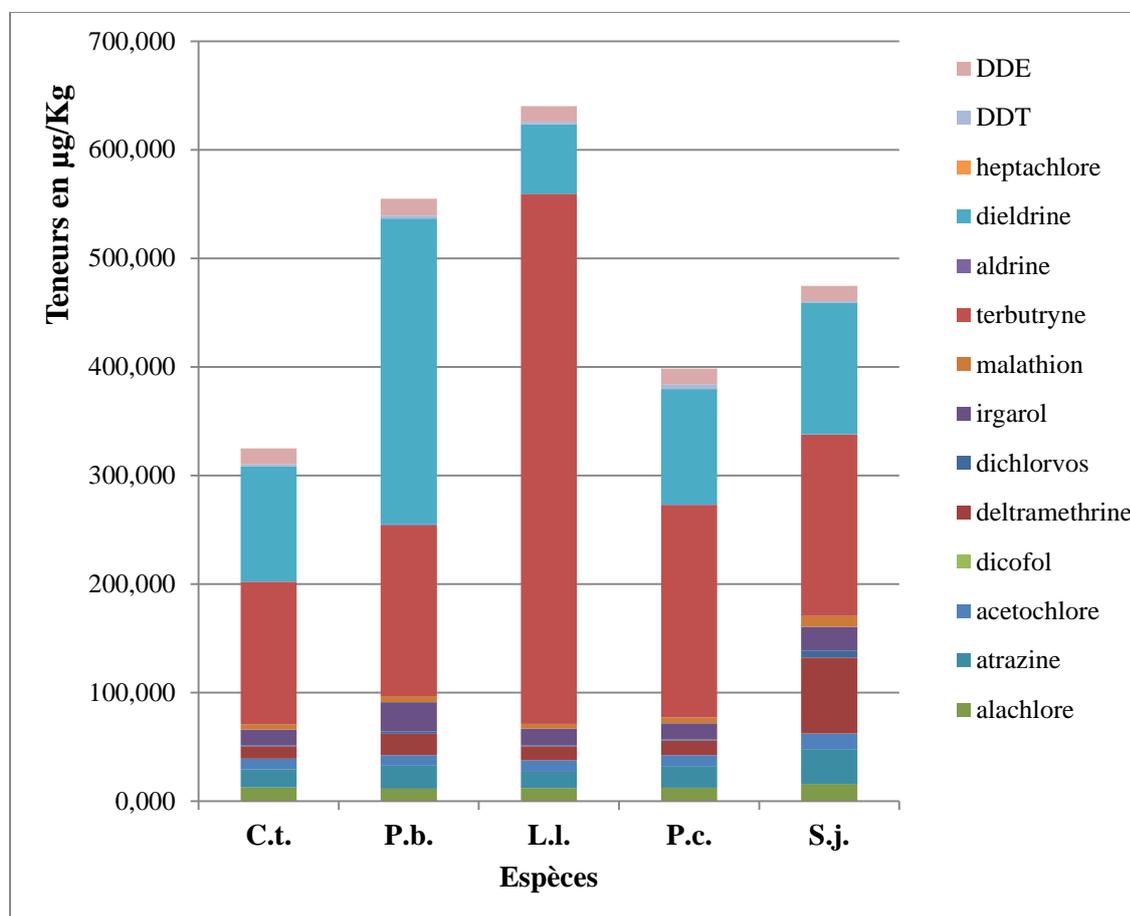
##### **IV.3.1.1.1. Variation de la teneur des pesticides dans les poissons pour la première campagne**

L'analyse de l'histogramme (fig.29) montre des teneurs variables et que les espèces *L.laevigatus* et *P.caeruleostictus* accumulent plus les pesticides que les autres espèces dans cette campagne. L'accumulation la plus faible est notée chez les espèces *C.taeniops* et *P.bellottii*. Cependant ces teneurs dépassent la LMR générale de 10 ng/g appliqués aux pesticides dans les aliments (EC, 2018) [24].



**Figure 29:** Distribution de la teneur en pesticides dans les poissons collectés à Sombédioune pour la première campagne

#### IV.3.1.1.2. Variation de la teneur des pesticides dans les poissons pour la deuxième campagne

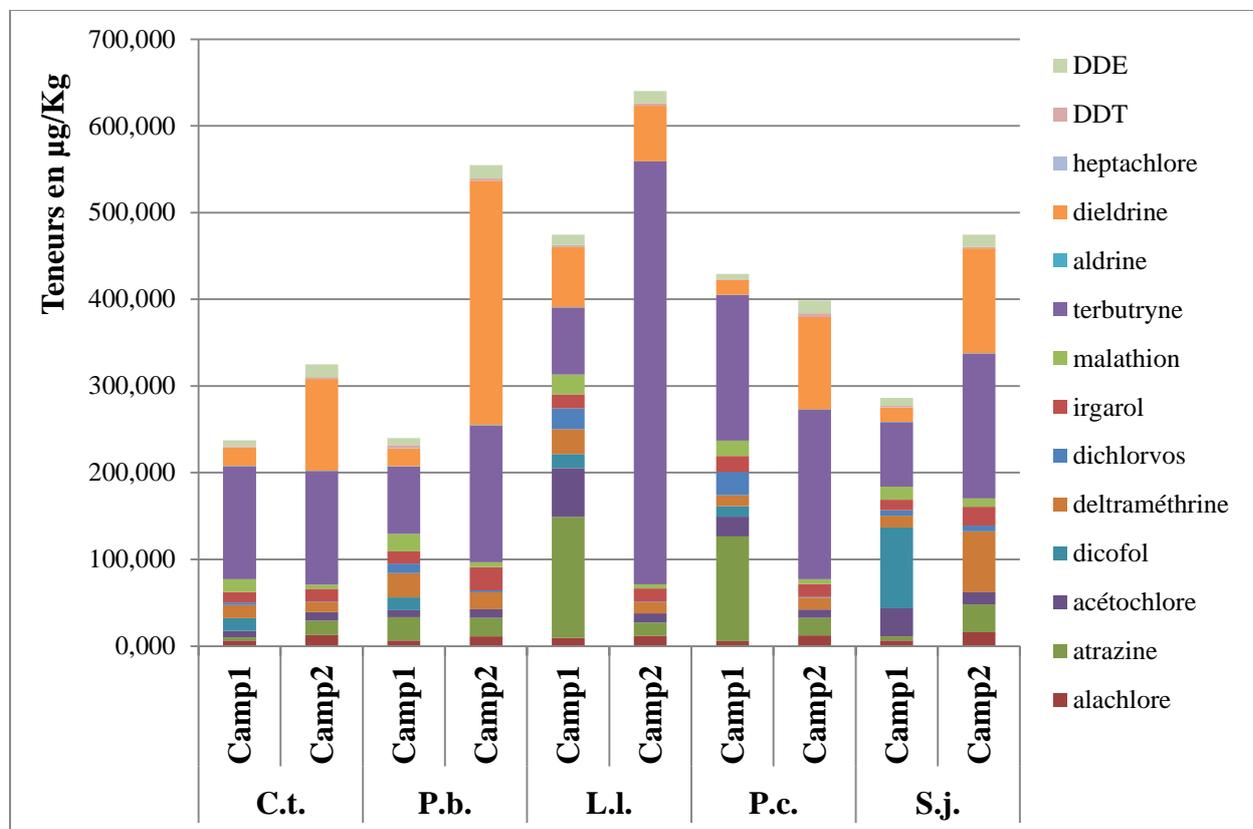


**Figure 30:** Distribution de la teneur en pesticides dans les poissons collectés à Soubédioune pour la deuxième campagne

L'analyse de l'historgramme (fig.30) montre des teneurs variables en pesticides et que les espèces *L.laevigatus* et *P.bellottii* accumulent plus les pesticides que les autres espèces dans cette campagne. L'accumulation la plus faible est notée chez l'espèce *C.taeniops*. Cependant ces teneurs dépassent la LMR générale de 10 ng/g appliqués aux pesticides dans les aliments (EC, 2018).

#### IV.3.1.1.3. Etude comparative de la teneur des pesticides dans les poissons entre

les deux campagnes

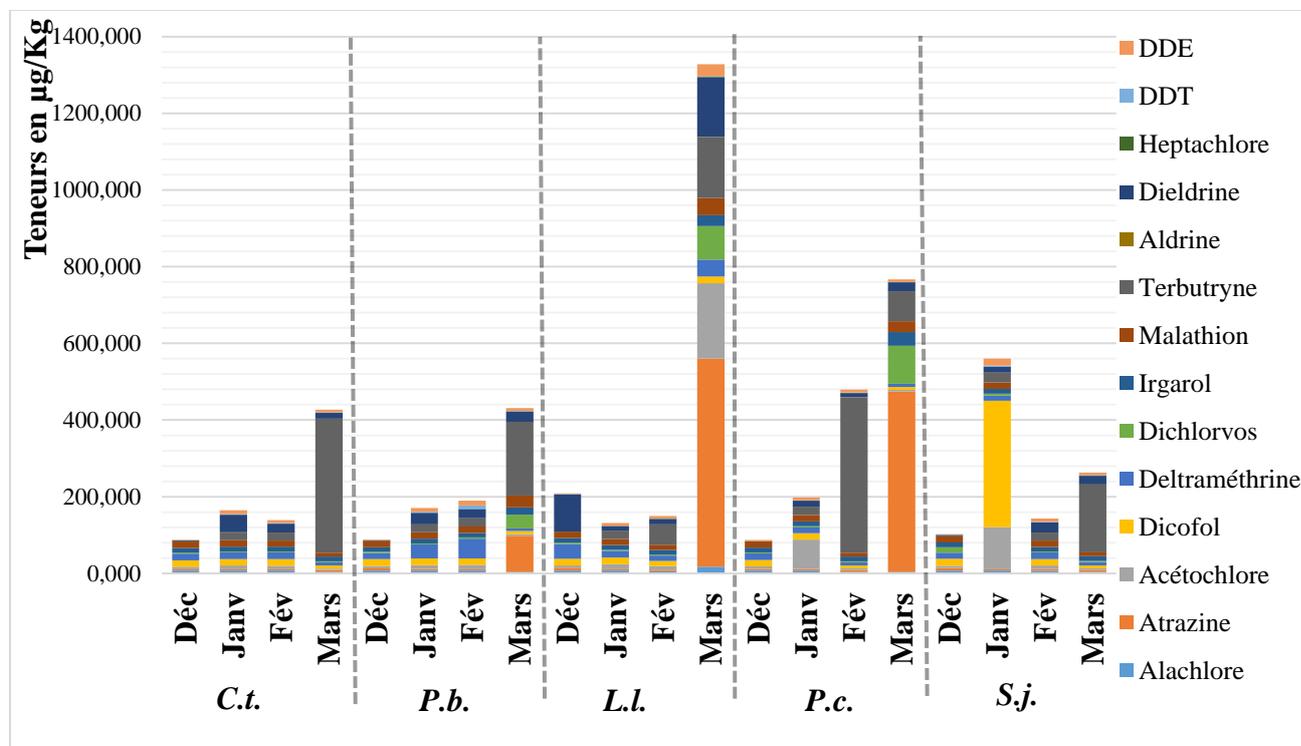


**Figure 31:** Etude comparative de la distribution de la teneur en pesticides dans les poissons collectés à Soubédioune pour la première campagne

Les teneurs moyennes en pesticides obtenues pour la deuxième campagne (figure 31) sont plus importantes par rapport à celles obtenues pour la première campagne dans toutes les espèces de poissons. L'accumulation est plus importante lors de la deuxième campagne.

#### IV.3.1.1.4. Variation temporelle de la teneur des pesticides dans les poissons

pour la première campagne

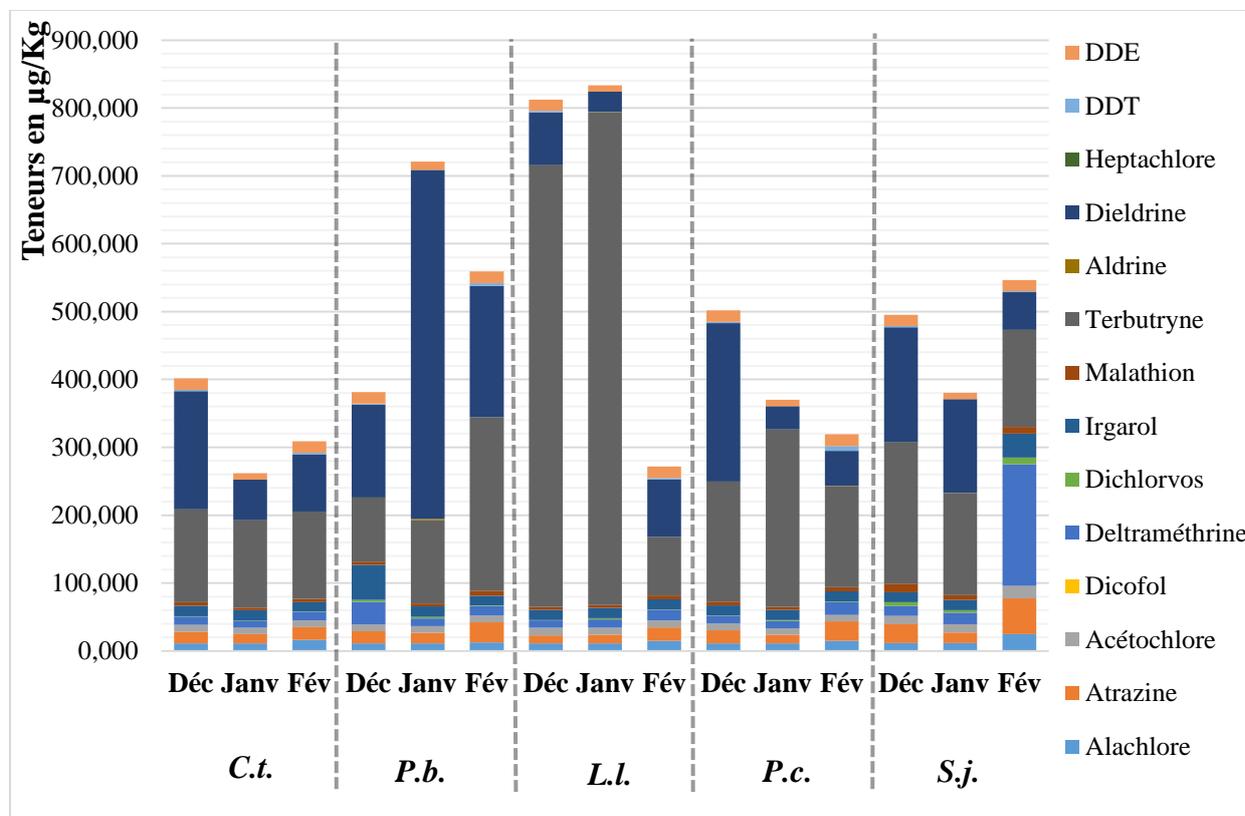


**Figure 32:** Distribution temporelle de la teneur des pesticides dans les poissons pour la première campagne

Pour la première campagne (figure 32) l'accumulation des pesticides est plus importante au mois de mars 2019 pour les espèces *C.taeniops*, *P.bellottii*, *L.laevigatus* et *P.caeruleostictus*. Pour l'espèce *S.japonicus*, l'accumulation la plus importante est obtenue au mois de janvier 2019. Pratiquement dans toutes les espèces, l'accumulation augmente en fonction des mois. De plus, la plus faible accumulation est obtenue au mois de décembre 2018.

#### IV.3.1.1.5. Variation temporelle de la teneur des pesticides dans les poissons

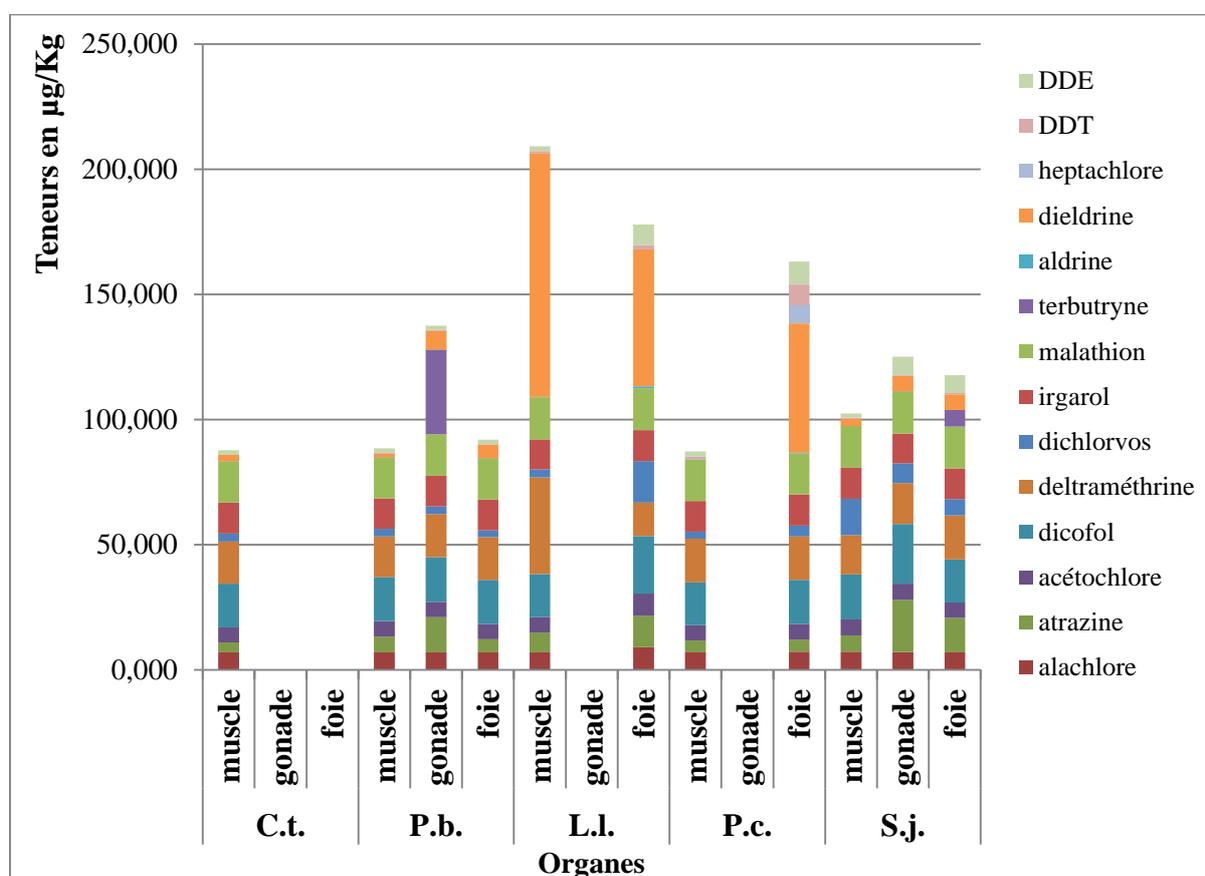
pour la deuxième campagne



**Figure 33:** Distribution temporelle de la teneur des pesticides dans les poissons pour la deuxième campagne

Pour la deuxième campagne (figure 33) l'accumulation des pesticides est plus importante au mois de décembre 2019 pour les espèces *C.taeniops* et *P.caeruleostictus*. Pour l'espèce *P.bellottii*, l'accumulation la plus importante est obtenue aux mois de décembre 2019 et janvier 2020. Dans l'espèce *L.laevigatus*, l'accumulation est la forte est notée aux mois de décembre 2019 et janvier 2020. L'accumulation la plus faible est notée au mois de février 2020 avec l'espèce *L.laevigatus*.

#### IV.3.1.1.6. Variation de la teneur des pesticides dans les organes des poissons



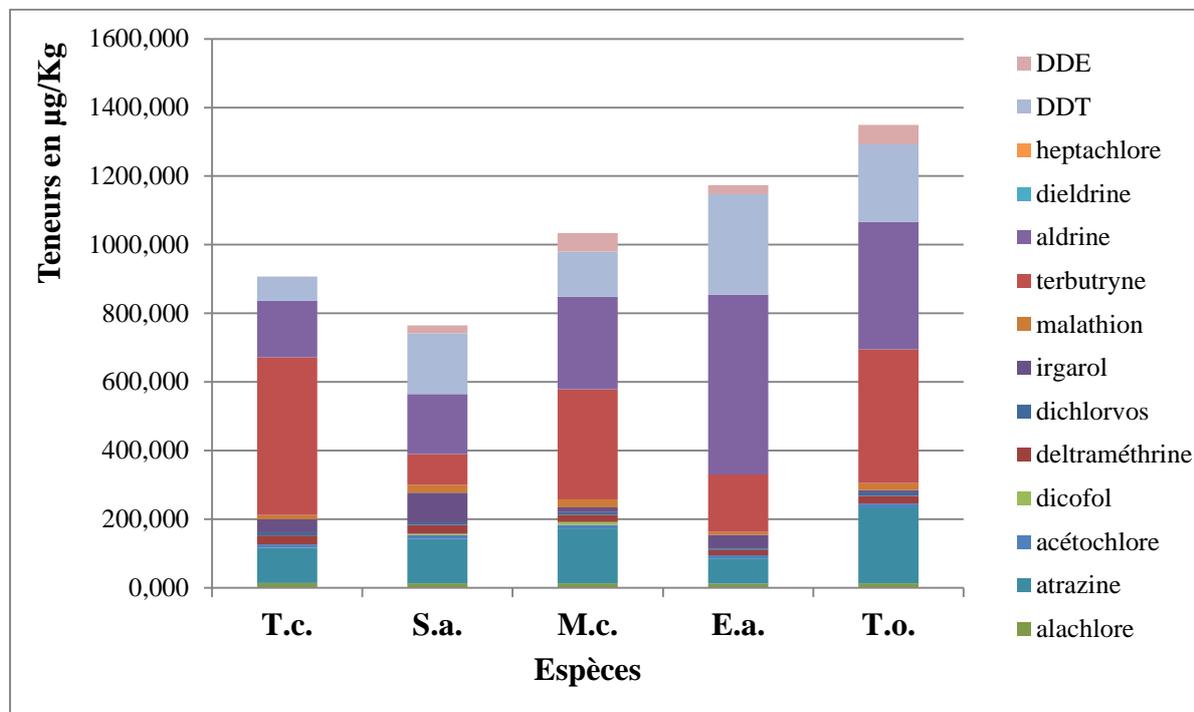
**Figure 34:** Distribution de la teneur des pesticides dans les organes des poissons

Pour l'espèce *C.taeniops*, les pesticides ne sont pas détectés dans les gonades et le foie. L'accumulation des pesticides est notée dans le muscle. Pour l'espèce *P.bellottii*, les gonades accumulent plus les pesticides que le muscle et le foie. Dans les espèces *L.laevigatus* et *P.caeruleostictus*, le muscle concentre plus les pesticides que le foie ; dans les gonades les pesticides ne sont pas retenues. Les pesticides sont rencontrés dans tous les organes de l'espèce *S.japonicus* avec une forte accumulation notée dans les gonades (figure 34).

Les pesticides recherchés sont pratiquement présents à 80% dans les organes des poissons collectés à Soubédioune.

### IV.3.1.2. Site de Hann

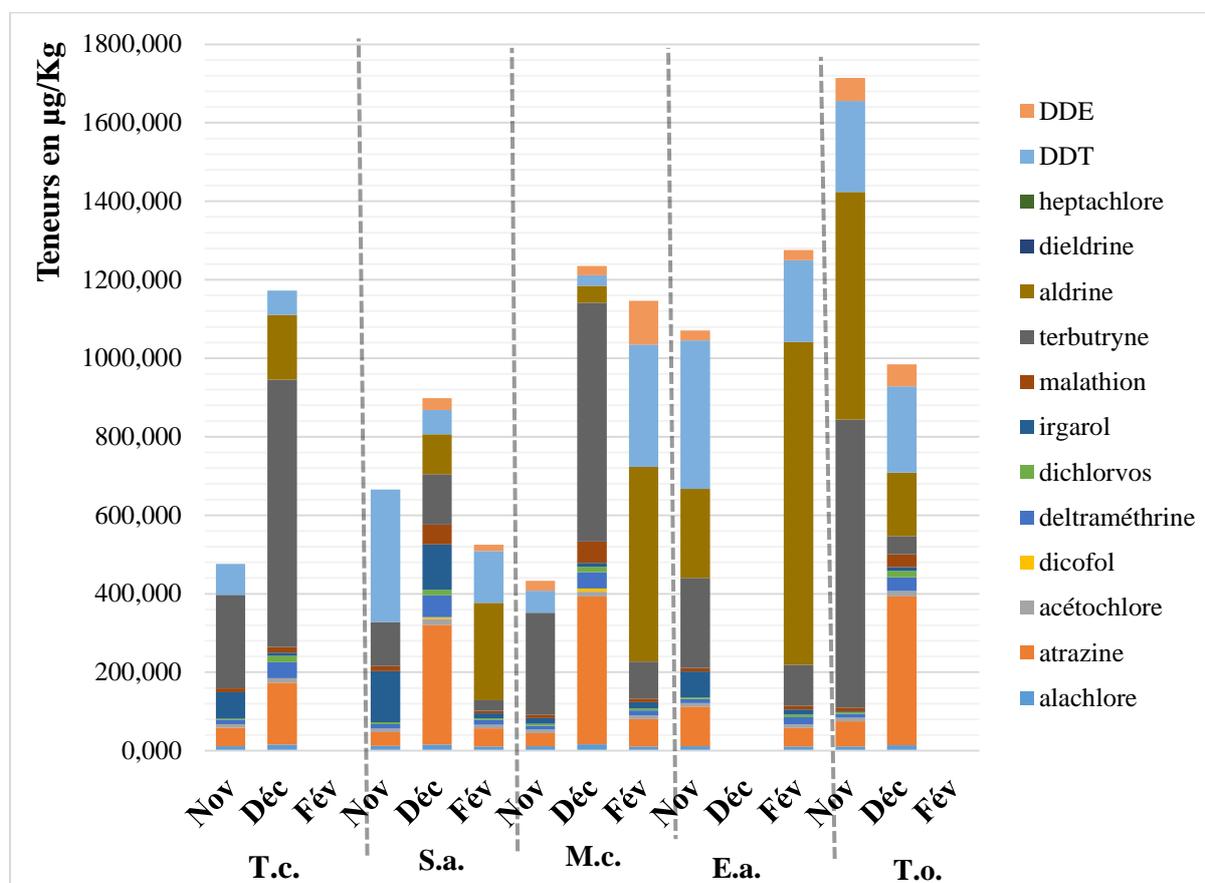
#### IV.3.1.2.1. Variation de la teneur des pesticides dans les poissons



**Figure 35:** Distribution de la teneur des pesticides dans les poissons de Hann

L'analyse de l'histogramme (fig.35) montre des teneurs variables en pesticides et que les espèces *T.ovatus* et *E.aeneus* accumulent plus les pesticides que les autres espèces dans cette campagne. L'accumulation la plus faible est notée chez l'espèce *S.alta*. Cependant ces teneurs dépassent la LMR générale de 10 ng/g appliqués aux pesticides dans les aliments (EC, 2018).

#### IV.3.1.2.2. Variation temporelle de la teneur des pesticides dans les poissons



**Figure 36:** Distribution temporelle de la teneur des pesticides dans les poissons de Hann

La distribution est importante chez toutes les espèces. Pour l'espèce *T.crocodilus*, l'accumulation au mois de décembre est plus importante que celle au mois de novembre. Nous notons une absence d'accumulation au mois de février. Pour l'espèce *T.ovatus*, l'accumulation la plus importante est notée au mois de novembre. Pour l'espèce *S.alta*, l'accumulation la plus importante est obtenue au mois de décembre et la plus faible est notée au mois de février. Pour l'espèce *M.curema*, les teneurs sont plus importantes aux mois de décembre et février. Une faible accumulation est notée au mois de novembre. Pour l'espèce *E.aeneus*, de fortes teneurs sont enregistrées aux mois de novembre et février (figure 36).

Cela montre les espèces accumulent différemment les pesticides selon la période.

### IV.3.1.3. Discussion générale sur les résultats des pesticides

Des études récentes corroborent nos résultats en effet Ernst et al. [25] ont trouvé des teneurs en pesticides dans les muscles des poissons provenant de deux grandes rivières en Amérique du Sud (rivières Uruguay et Negro) comprises entre 1-194 µg/Kg. Lazartigues et al. [26] ont trouvé des valeurs comprises entre 5 et 49 µg/Kg dans les muscles de poissons provenant de l'Est de la France (région Lorraine). Julie et al. [27] ont trouvé des valeurs élevées comprises entre 20-5895 µg/Kg dans les Foie et les tissus musculaires des poissons provenant de l'Argentine. Ces valeurs dépassent largement nos résultats. Barbieri et al. [28] ont étudié les muscles des poissons provenant du bassin fluvial de l'Adige(Italie), les valeurs trouvées sont comprises entre 0,06-3,73 µg/Kg. Ces valeurs sont très inférieures à nos valeurs trouvées dans les poissons. Olisah et al. [29] ont trouvés des valeurs très élevées (282 à 12 308 µg/Kg) dans les branchies et les tissus musculaires provenant des Estuaires dans la province du Cap oriental (Afrique du Sud). Kaczyński et al. [30] ont trouvé des valeurs variant de 5-47 µg/Kg dans les muscles et les foies des poissons provenant des côtes de la Pologne. Wang et al. [31] ont trouvé des résultats variant de 1-100 µg/Kg dans les tissus des poissons provenant de la Chine.

Le DDT, le DDE, l'Aldrine et le Dieldrine trouvés sont à l'état de traces. Les teneurs en Atrazine, en Dichlorvos, en Alachlore et en Acétochlore trouvées dans la plupart des poissons ont des niveaux inférieurs à la LMR générale de 10 ng/g qui s'applique aux pesticides dans les aliments lorsqu'aucune LMR spécifique n'est réglementée. Des niveaux de concentrations en Dicofol, en Deltaméthrine, en Irgarol et en Malathion trouvés dans les poissons sont très élevés et dépassent la LMR dans les aliments.

Cela pourrait être dû à leurs habitats spécifiques et les habitudes alimentaires.

L'étude de la distribution des POPs étudiés montre que l'espèce qui présente plus de teneur de ces composés organiques est l'espèce *L.laevigatus* avec suivi de l'espèce *S.japonicus*. Les autres espèces (*C.taeniops*, *P.bellottii* et *P.caeruleostictus*) présentent la même distribution pratiquement. Par conséquent, la présence de ces composés chez ces espèces pourrait être associée aux facteurs biotiques tels que l'âge, l'environnement ; mais aussi à des facteurs anthropiques plus importants car ces composés viennent essentiellement des activités humaines. Cela peut être dû à leurs habitats spécifiques et leurs habitudes alimentaires. Ces espèces ont été sélectionnées sur la base de leur importance pour la consommation humaine locale.

La production, l'agriculture intensive et l'utilisation industrielle des polluants organochlorés persistants, tels que les pesticides, ont causé la contamination généralisée de l'environnement. Les pesticides organochlorés sont des composés très persistants, et leur persistance dans l'environnement se mesure en années. Ils ont une grande capacité d'accumulation dans les organismes vivants, l'utilisation de la majorité de ces composés a été bannie. En plus ils sont cancérigènes et mutagènes, ils peuvent avoir des effets toxiques sur la reproduction animale, le développement et la fonction immunologique.

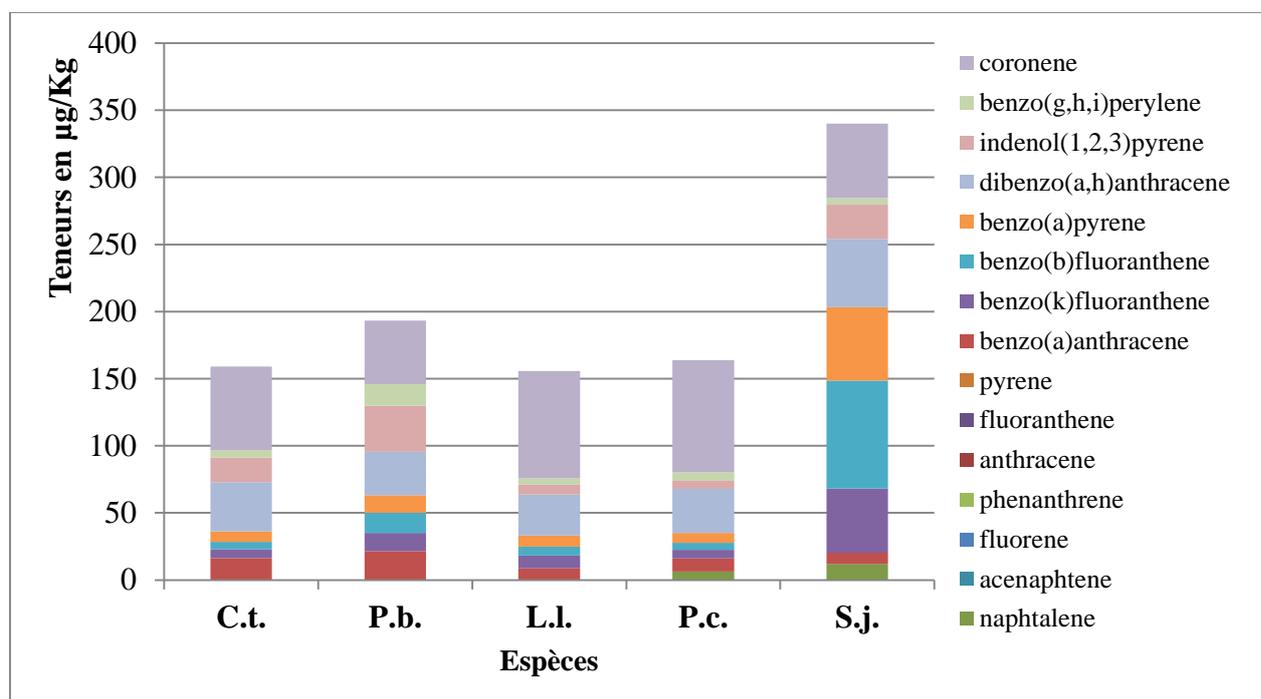
Étant donné que les POPs peuvent pénétrer dans les étangs piscicoles et persister pendant une longue période, ils peuvent être transférés dans les chaînes alimentaires, accumulés par les poissons et enfin atteindre les êtres humains.

Ainsi, cette étude montre qu'on peut bien utiliser ces organismes comme bioindicateur dans le suivi de la pollution en milieu marin.

## IV.3.2. Variation de la teneur des HAPs dans les espèces de poissons :

### IV.3.2.1. Site de Soubédioune

#### IV.3.2.1.1. Variation de la teneur des HAPs dans les poissons pour la première campagne

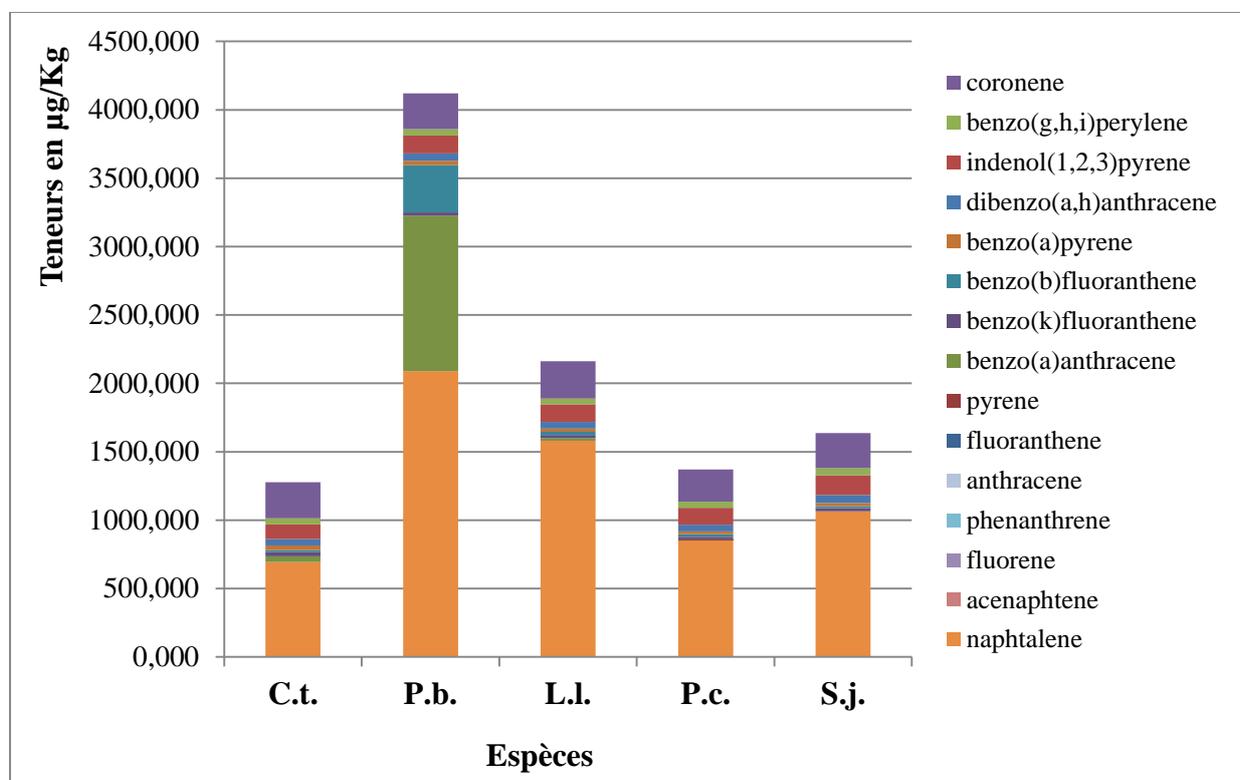


**Figure 37:** Distribution de la teneur des HAPs dans les poissons de la première campagne à Soubédioune

L'analyse de l'histogramme (fig.37) montre des teneurs variables en HAPs et que les espèces *S.japonicus* et *P.bellottii* accumulent plus les HAPs que les autres espèces dans cette campagne. L'accumulation la plus faible est notée chez l'espèce *L.laevigatus*. Cependant ces teneurs dépassent les limites de consommation humaine définies par l'Union européenne (UE) ( $0,03 \text{ mg.Kg}^{-1}$ ) [32].

#### IV.3.2.1.2. Variation de la teneur des HAPs dans les poissons pour la deuxième

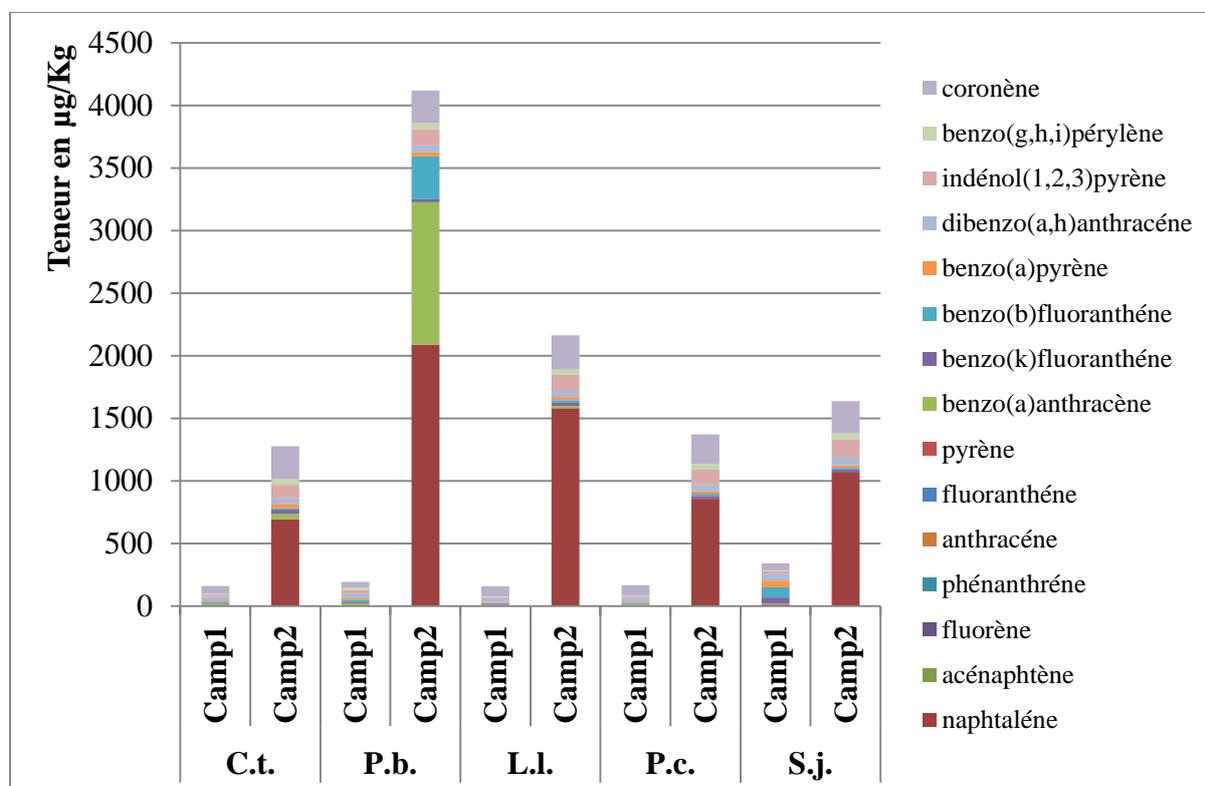
campagne



**Figure 38:** Distribution de la teneur des HAPs dans les poissons de la deuxième campagne à Sombédioune

L'analyse de l'histogramme (fig.38) montre des teneurs variables en HAPs et que l'espèce *P.bellottii* accumule plus les HAPs que les autres espèces dans cette campagne. L'accumulation la plus faible est notée chez les espèces *C.taeniops* et *P.caeruleostictus*. Cependant ces teneurs dépassent les limites de consommation humaine définies par l'Union européenne (UE) ( $0,03 \text{ mg.Kg}^{-1}$ ).

### IV.3.2.1.3. Etude comparative de la teneur des HAPs dans les poissons entre les deux campagnes

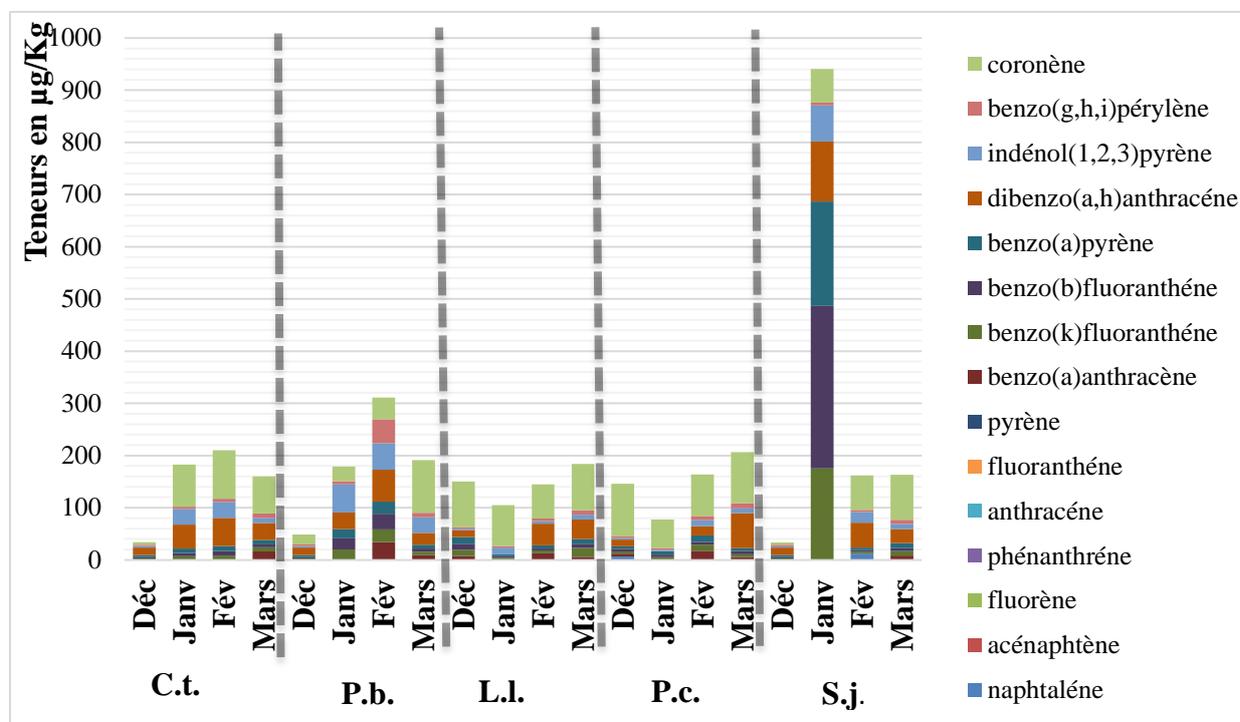


**Figure 39:** Etude comparative entre les deux campagnes de la distribution de la teneur des HAPs dans les poissons de Soumbédioune

Les teneurs moyennes en HAPs obtenues pour la deuxième campagne sont plus importantes par rapport à celles obtenues pour la première campagne dans toutes les espèces de poissons (figure 39). L'accumulation est plus importante lors de la deuxième campagne.

#### IV.3.2.1.4. Variation temporelle de la teneur des HAPs dans les poissons pour la

#### première campagne

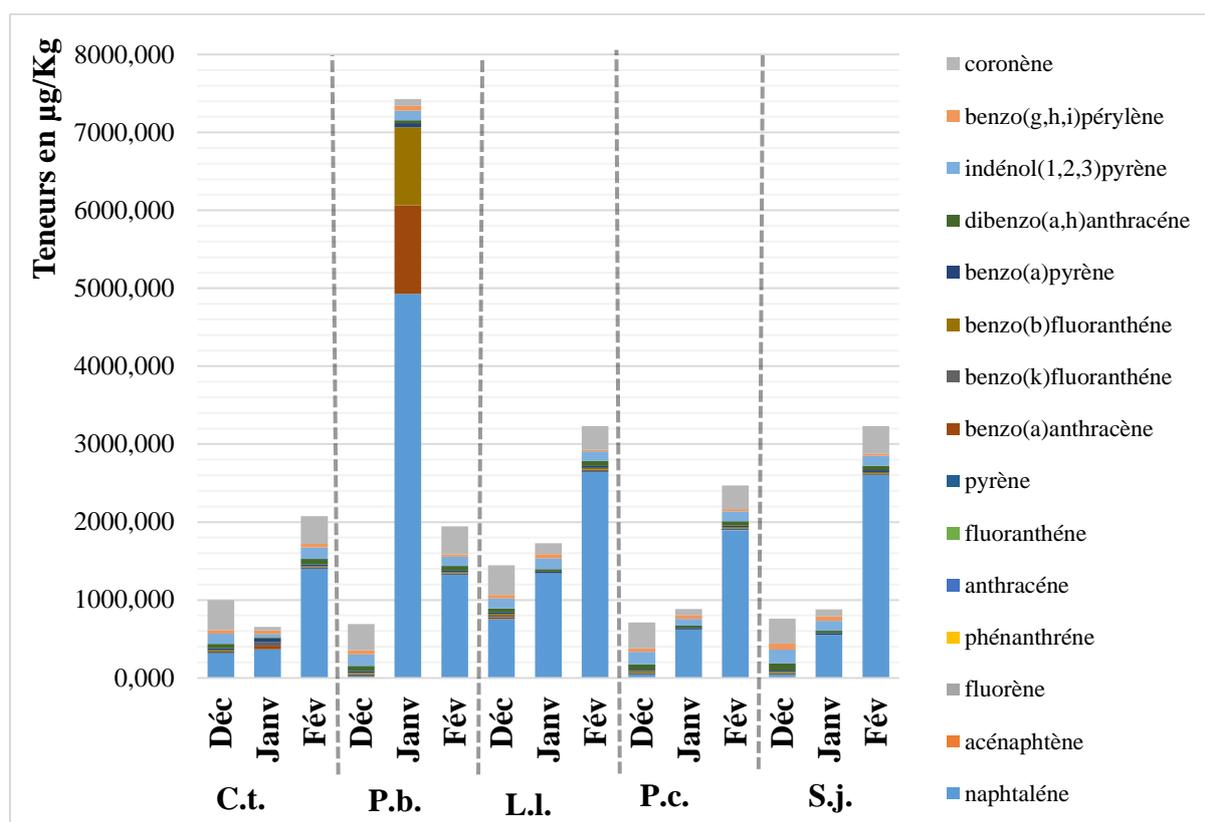


**Figure 40:** Distribution temporelle de la teneur des HAPs dans les poissons de la première campagne à Sombédioune

Pour l'espèce *C.taeniops*, l'accumulation au mois de février est plus importante que celle aux mois de janvier et mars. Nous notons une faible accumulation au mois de décembre. Pour l'espèce *P.bellottii*, l'accumulation la plus importante est notée au mois de février et la plus faible obtenue au mois de décembre. Pour l'espèce *L.laevigatus*, l'accumulation la plus importante est obtenue au mois de mars et la plus faible est notée au mois de janvier. Pour l'espèce *P.caeruleostictus*, les teneurs sont plus importantes au mois de mars. Une faible accumulation est notée au mois de janvier. Pour l'espèce *S.japonicus*, les fortes teneurs sont enregistrées aux mois de janvier et l'accumulation la plus faible est notée au mois de décembre (figure 40).

De façon générale, nous notons une variabilité de la teneur des HAPs en fonction du temps. Les espèces accumulent différemment les HAPs selon les mois.

#### IV.3.2.1.5. Variation temporelle de la teneur des HAPs dans les poissons pour la deuxième campagne



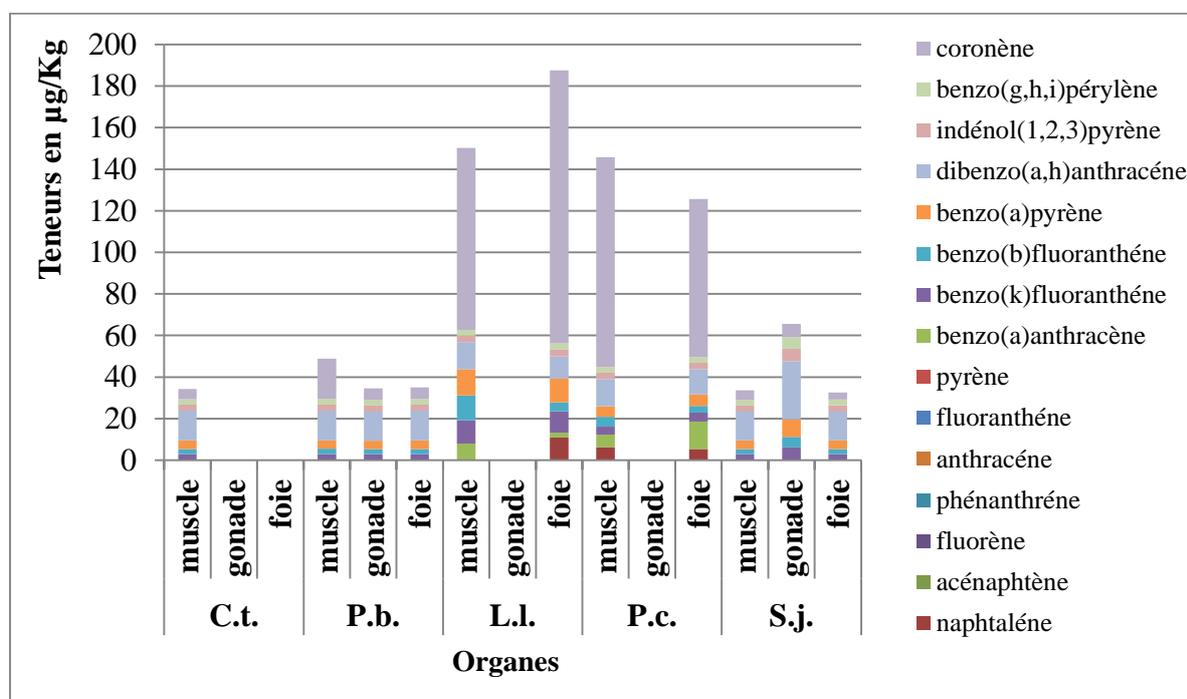
**Figure 41:** Distribution temporelle de la teneur des HAPs dans les poissons de la deuxième campagne à Soumbédioune

Pour l'espèce *C.taeniops*, l'accumulation au mois de février est plus importante que celle aux mois de décembre et janvier. Nous notons une faible accumulation au mois de janvier. Pour l'espèce *P.bellottii*, l'accumulation la plus importante est notée au mois de janvier et la plus faible obtenue au mois de décembre. Pour l'espèce *L.laevigatus*, l'accumulation la plus importante est obtenue au mois de février et la plus faible est notée au

mois de décembre. Pour l'espèce *P.caeruleostictus*, les teneurs sont plus importantes au mois de février. Une faible accumulation est notée au mois de décembre. Pour l'espèce *S.japonicus*, les fortes teneurs sont enregistrées aux mois de février et l'accumulation la plus faible est notée au mois de décembre (figure 41).

De façon générale, nous notons une augmentation de la teneur des HAPs en fonction du temps.

#### IV.3.2.1.6. Variation de la teneur des HAPs dans les organes des poissons



**Figure 42:** Distribution de la teneur des HAPs dans les organes des poissons

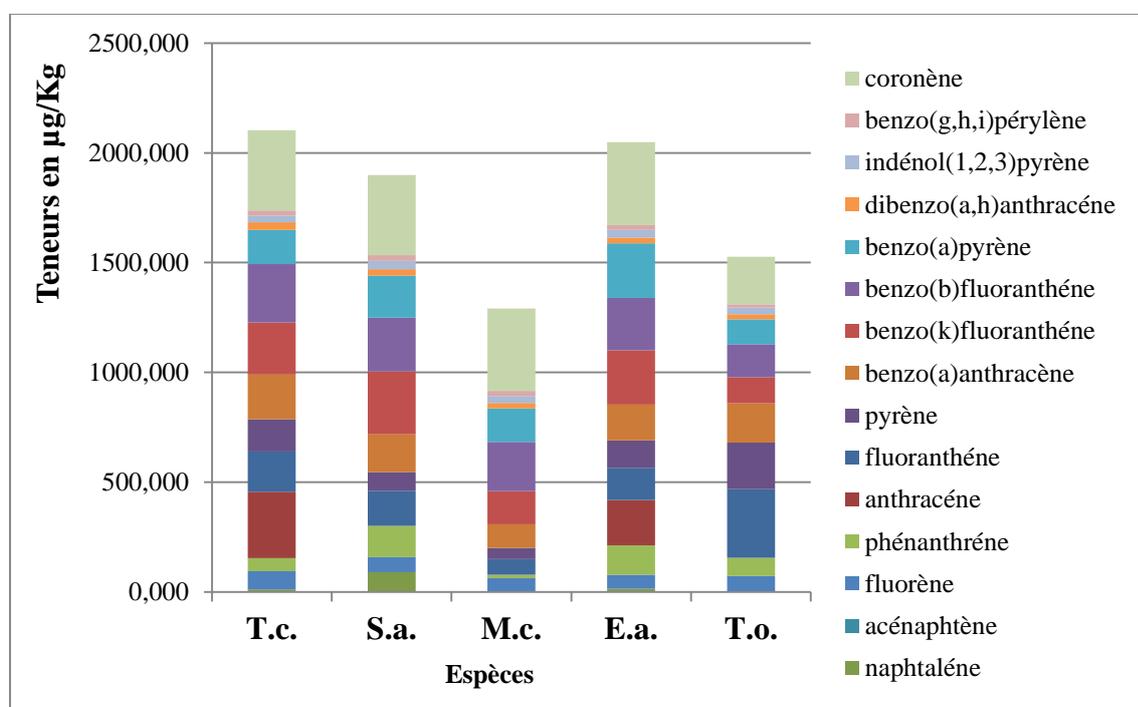
Pour l'espèce *C.taeniops*, les HAPs ne sont pas détectés dans les gonades et le foie. L'accumulation des HAPs est notée dans le muscle. Pour l'espèce *P.bellottii*, les gonades accumulent plus les pesticides que le muscle et le foie. Dans les espèces *L.laevigatus* et *P.caeruleostictus*, le muscle concentre plus les HAPs que le foie ; dans les gonades les HAPs

ne sont pas retenues. Les HAPs sont rencontrés dans tous les organes de l'espèce *S.japonicus* avec une forte accumulation notée dans les gonades (figure 42).

Les HAPs recherchés sont pratiquement présents à 89% dans les organes des poissons collectés à Soumbédioune.

#### IV.3.2.2. Site de Hann

##### IV.3.2.2.1. Variation de la teneur des HAPs dans les poissons

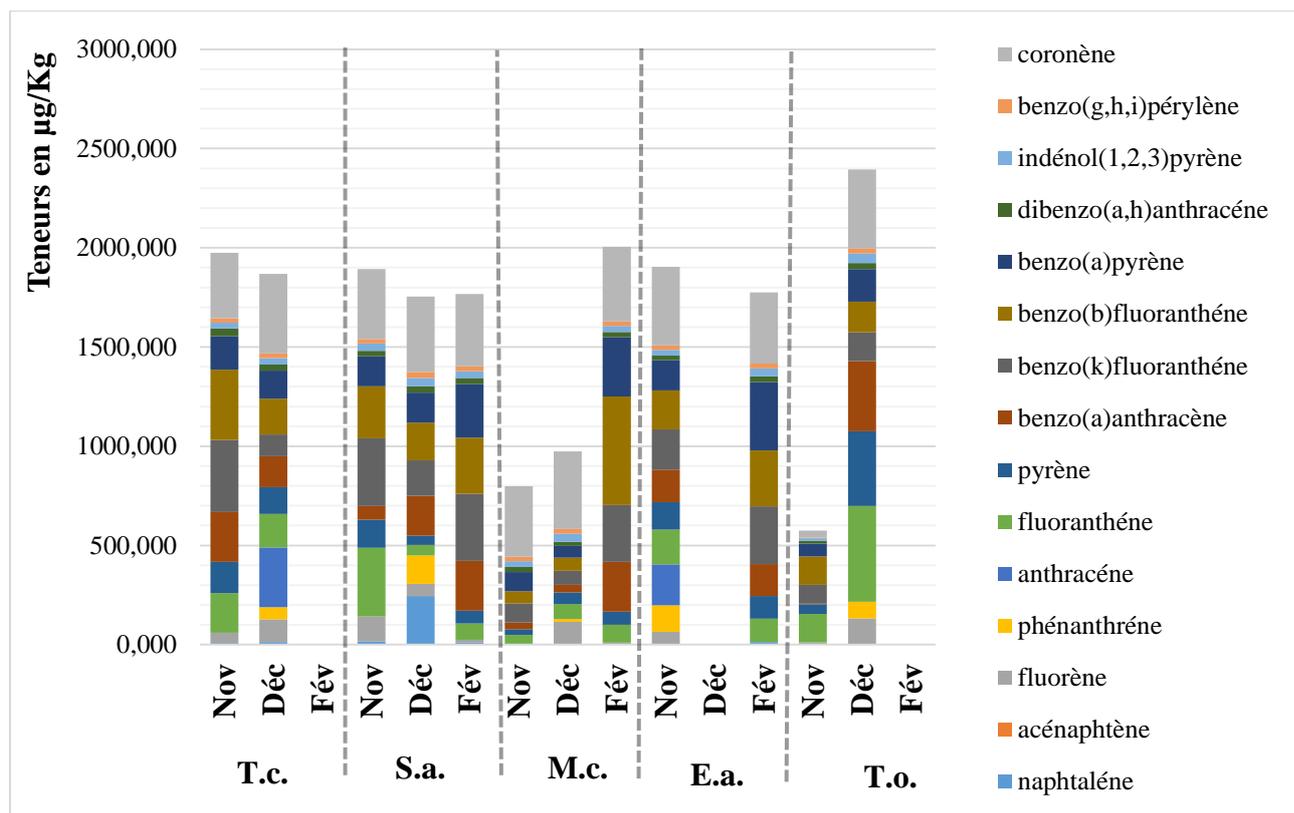


**Figure 43:** Distribution de la teneur des HAPs dans les poissons de Hann

L'analyse de l'histogramme (fig.43) montre des teneurs variables en HAPs et que les espèces *T.crocodilus*, *S.alta* et *E.aeneus* accumulent plus les HAPs que les autres espèces. L'accumulation la plus faible est notée chez l'espèce *M.curema*. Cependant ces teneurs

dépassent les limites de consommation humaine définies par l'Union européenne (UE) ( $0,03 \text{ mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$ ).

#### IV.3.2.2.2. Variation temporelle de la teneur des HAPs dans les poissons



**Figure 44:** Distribution temporelle de la teneur des HAPs dans les poissons à Hann

Pour l'espèce *T.crocodylus*, l'accumulation au mois de novembre est plus importante que celle au mois de décembre. Nous notons une absence d'accumulation au mois de février. Pour l'espèce *T.ovatus*, l'accumulation la plus importante est notée au mois de décembre. Pour l'espèce *S.alta*, l'accumulation la plus importante est obtenue au mois de novembre et la plus faible est notée aux mois de décembre. Pour l'espèce *M.curema*, les teneurs sont plus importantes au mois de février. Une faible accumulation est notée au mois de novembre. Pour

l'espèce *E.aeneus*, de fortes teneurs sont enregistrées aux mois de novembre et février (figure 44).

#### IV.3.2.3. Discussion générale sur les résultats des HAPs

Pour la plupart des espèces étudiées, les concentrations de polluants étaient supérieures aux limites de consommation humaine définies par l'Union Européenne (UE) ( $0,03 \text{ mg.Kg}^{-1}$ ).

Dans cette étude, les poissons ont été utilisés comme indicateurs de la contamination par les HAPs dans les milieux aquatiques. Les niveaux de HAPs dans les tissus musculaires montrent l'origine des sources de contamination et les processus de bioaccumulation/biotransformation associés chez les poissons. De plus, les niveaux de certaines biomolécules dans les tissus musculaires et les conditions physiologiques des poissons pourraient être attribués aux concentrations de HAPs dans les muscles. Bien que les tissus biliaires ou hépatiques accumulent des concentrations plus élevées de HAPs et de métabolites en raison de sa caractéristique hydrophobe [33], le muscle est le tissu le plus couramment utilisé pour évaluer l'exposition aux HAPs chez les poissons. Dans cette étude, les niveaux maximaux de HAPs dans les tissus musculaires ont été trouvés chez les poissons vivants dans une zone hautement anthropique avec un trafic maritime et des industries maritimes intensifs. Selon un mémorandum technique de la NOAA, la concentration de HAPs dans les tissus des poissons peut être regroupée en quatre catégories : non pollué ( $<10 \text{ ng.g}^{-1}$ ), peu pollué ( $10 \text{ à } 99 \text{ ng.g}^{-1}$ ), modérément pollué ( $100 \text{ à } 1000 \text{ ng.g}^{-1}$ ), et très pollué ( $>1000 \text{ ng.g}^{-1}$ ) [34]. Par conséquent, les niveaux de HAPs trouvés dans les poissons ont révélé que tous les échantillons pouvaient être classés comme modérément pollués. La comparaison de ces données avec d'autres études doit être effectuée avec prudence en raison

des différences entre les espèces de poissons, du nombre et du type de composés de HAPs analysés et de la méthodologie employée.

La présence des HAPs a été étudiée dans la chair comestible de six espèces marines des eaux côtières sénégalaises. Les prélèvements ont été effectués en 2013. Les sardinelles (*Sardinella aurita*) ont montré des valeurs élevées en HAPs avec (0,019 mg.Kg<sup>-1</sup>) [35]. Nwaichi et al. [36] avaient des valeurs de résultats variant entre 45,9 et 171 g.Kg<sup>-1</sup> dans les muscles des poissons des eaux côtières du delta du Niger. Yu et al. (2019) [37] ont trouvé des valeurs élevées comprises entre 199 et 606 µg.Kg<sup>-1</sup> dans les tissus musculaires des poissons des eaux côtières du nord de la mer de Chine méridionale. Zhao et Zhan (2014) [38] ont étudié les muscles de poissons de Chine ; les valeurs obtenues varient entre 105-513 µg.Kg<sup>-1</sup>. Kong et al. (2005a) [39] avaient trouvé des concentrations totales de HAPs comprises entre 1,57 et 118 µg.Kg<sup>-1</sup> poids humide dans les poissons collectés dans des étangs piscicoles et des marchés aux poissons locaux à Hong Kong. Ces valeurs sont bien inférieures à celles mesurées dans cette étude.

Comme la bioaccumulation est généralement indémontrable pour les HAPs dans les poissons [40], les niveaux de la présente étude ont mis en évidence une absorption récente probable de HAPs. La bioconcentration de l'eau via les branchies, la peau et l'ingestion d'aliments ou de sédiments contaminés sont des voies possibles d'accumulation des HAPs dans les tissus des poissons, et le taux de bioaccumulation dépend principalement de leurs préférences alimentaires, de leur comportement général et du niveau trophique des poissons [41]. Les poissons marins vivant au contact des sédiments, puits de HAPs, peuvent être enrichis en ces composés [42]. La production de HAPs lors de la combustion anthropique finira par se déposer sur des sites éloignés via le transport atmosphérique de particules. Si ces particules se déposent à la surface de l'océan, elles peuvent être incorporées dans des

boulettes fécales plus grosses ou des matières en suspension, et entraîneront alors un dépôt relativement rapide dans les sédiments marins.

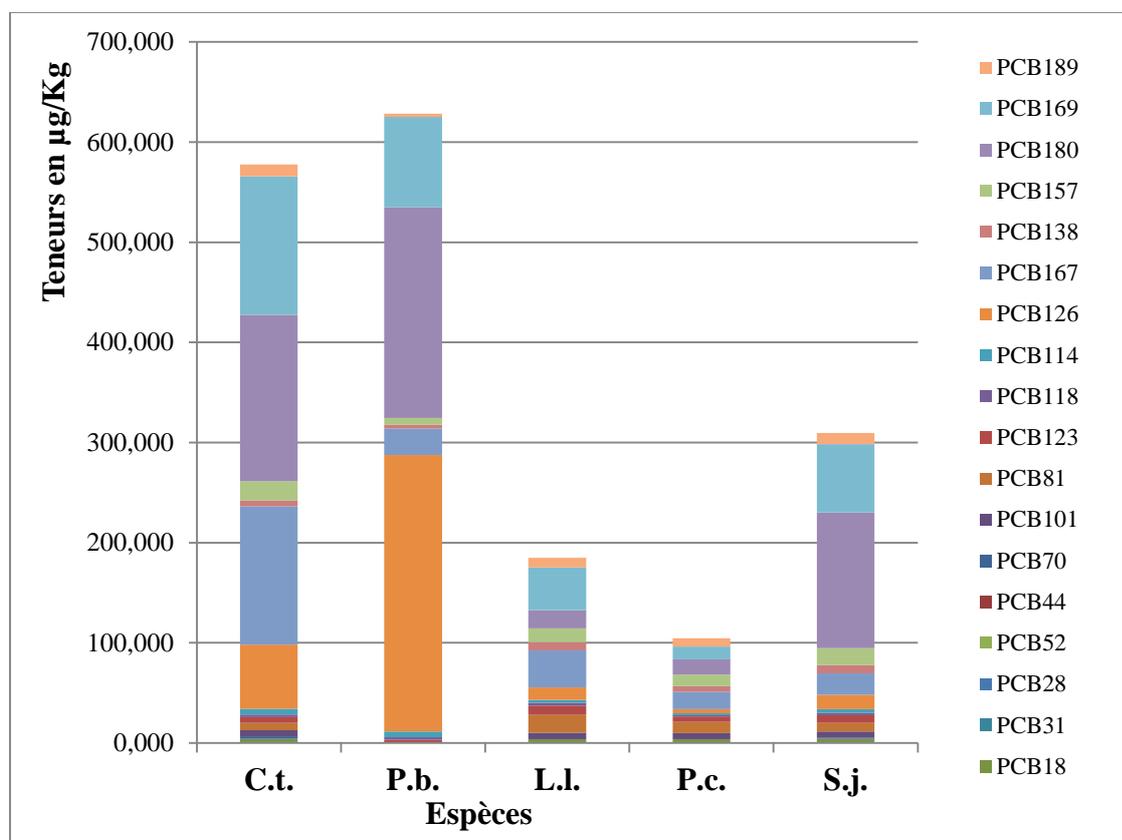
En raison de l'inquiétude croissante concernant les POPs et leur impact dangereux sur l'environnement et la santé humaine récemment, en particulier sur le lien possible entre la consommation de poisson et leurs charges humaines, il est nécessaire d'améliorer et de mettre à jour les informations sur les différents POPs dans les poissons commercialisés afin d'établir un cadre pour leur bonne gestion et leur contrôle à l'avenir. Il est également suggéré d'utiliser le muscle ventral comme tissu indicateur en raison de sa forte teneur en matières grasses, et donc de la teneur en POPs, lors de l'utilisation du poisson comme indicateur biologique pour la surveillance des POPs.

Dans la région de Dakar, les déchets d'hydrocarbures proviennent essentiellement des vidanges des voitures. Ces déchets s'élèvent à 14000 tonnes chaque année et sont traités par la société de régénération des hydrocarbures (SRH) dont la capacité de traitement ne dépasse pas 2000 tonnes/an. Le reste des hydrocarbures est soit enfoui, soit déversé à la mer par le biais des canaux qui débouchent à l'Est de la région de Dakar à la plage de Hann et à l'Ouest à celle de Soumbédioune. En plus, ces deux sites connaissent un affluent des pirogues à moteur, qui y débarquent des produits halieutiques [43].

### IV.3.3. Variation de la teneur des PCBs dans les espèces de poissons :

#### IV.3.3.1. Site de Soubédioune

##### IV.3.3.1.1. Variation de la teneur des PCBs dans les poissons pour la première campagne

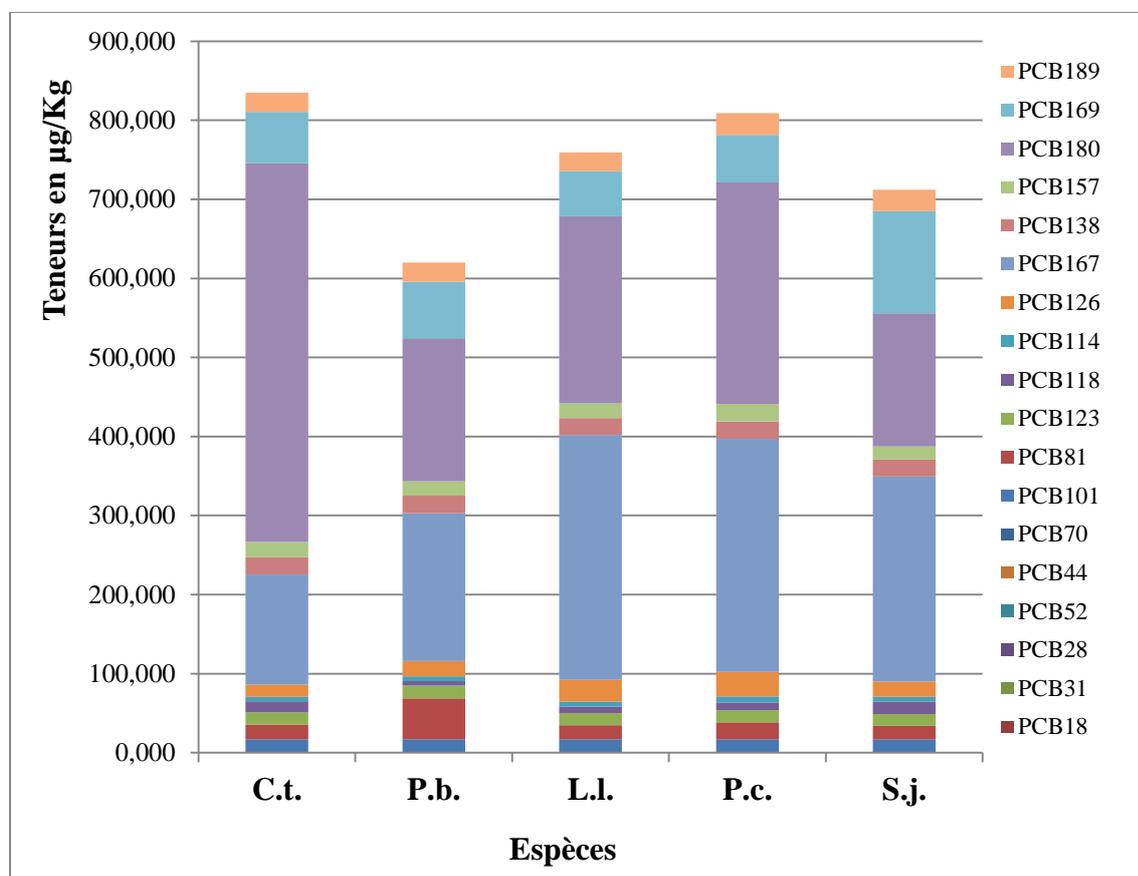


**Figure 45:** Distribution de la teneur des PCBs dans les poissons de la première campagne à Soubédioune

L'analyse de l'historgramme (fig.45) montre des teneurs variables en PCBs et que les espèces *C.taeniops* et *P.bellottii* accumulent plus les PCBs que les autres espèces dans cette campagne. L'accumulation la plus faible est notée chez l'espèce *P.caeruleostictus*.

#### IV.3.3.1.2. Variation de la teneur des PCBs dans les poissons pour la deuxième

campagne

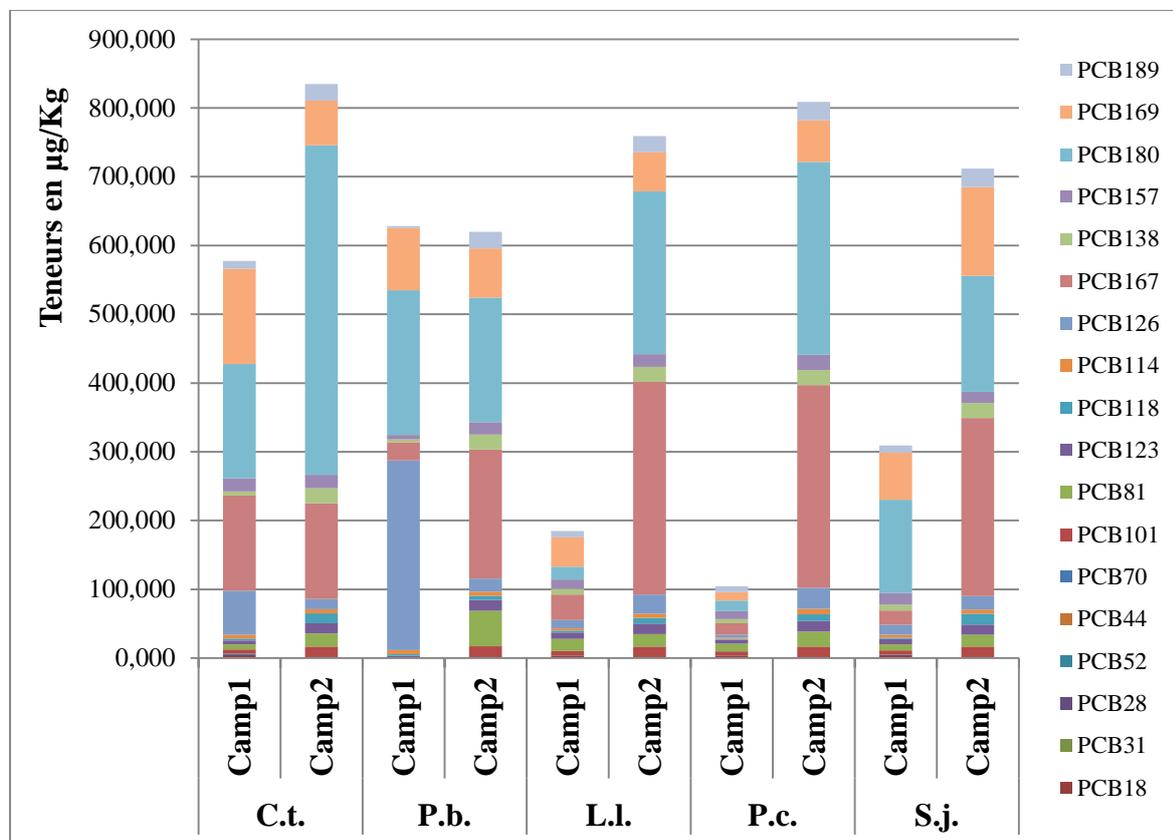


**Figure 46:** Distribution de la teneur des PCBs dans les poissons de la deuxième campagne à Soubédioune

L'analyse de l'historgramme (fig.46) montre des teneurs variables en PCBs et que les espèces *C.taeniops*, *L.laevigatus*, *P.caeruleostictus* et *S.japonicus* accumulent de la même manière les PCBs dans cette campagne. L'accumulation la plus faible est notée chez l'espèce *P.bellottii*.

#### IV.3.3.1.3. Etude comparative de la teneur des PCBs dans les poissons entre les

deux campagnes

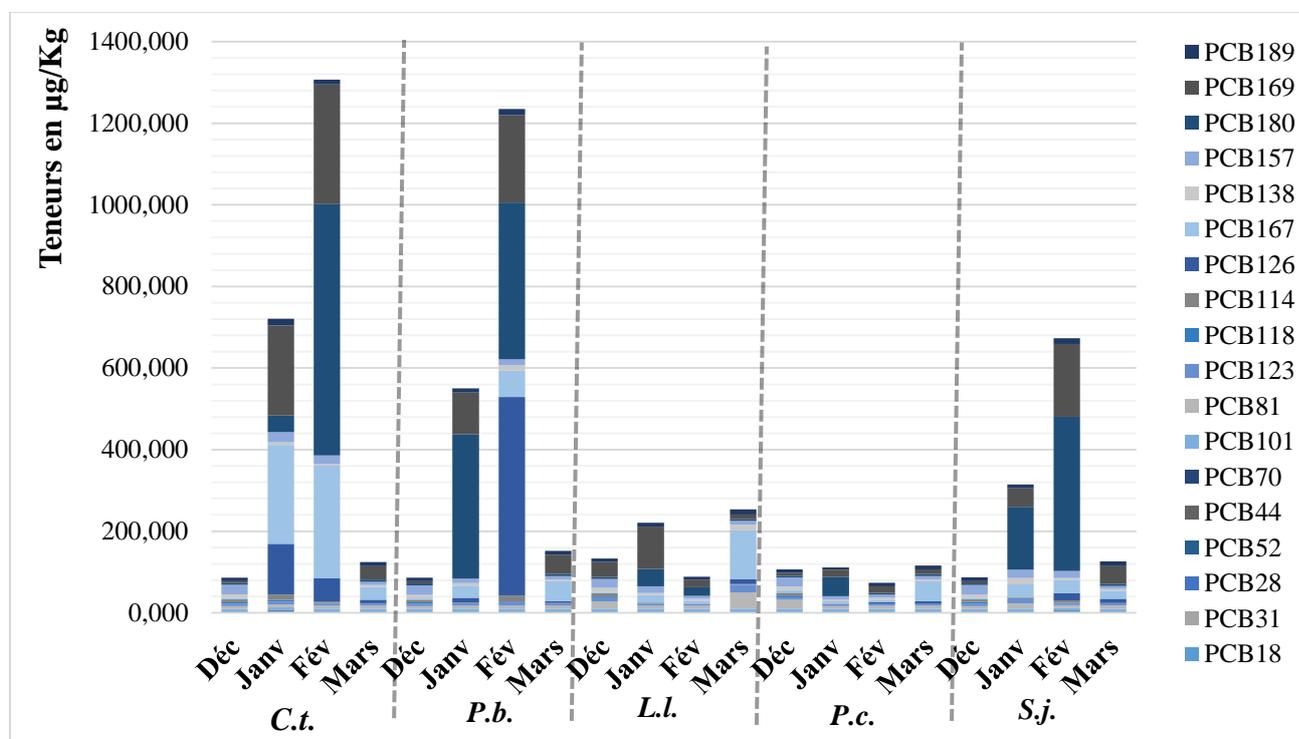


**Figure 47:** Distribution de la teneur des PCBs dans les poissons de la deuxième campagne à Sombédioune.

Les teneurs moyennes en PCBs obtenues pour la deuxième campagne sont plus importantes par rapport à celles obtenues pour la première campagne dans toutes les espèces de poissons (figure 47).

Les PCBs recherchés sont pratiquement présents à 85% dans les poissons collectés à Sombédioune pendant la deuxième campagne.

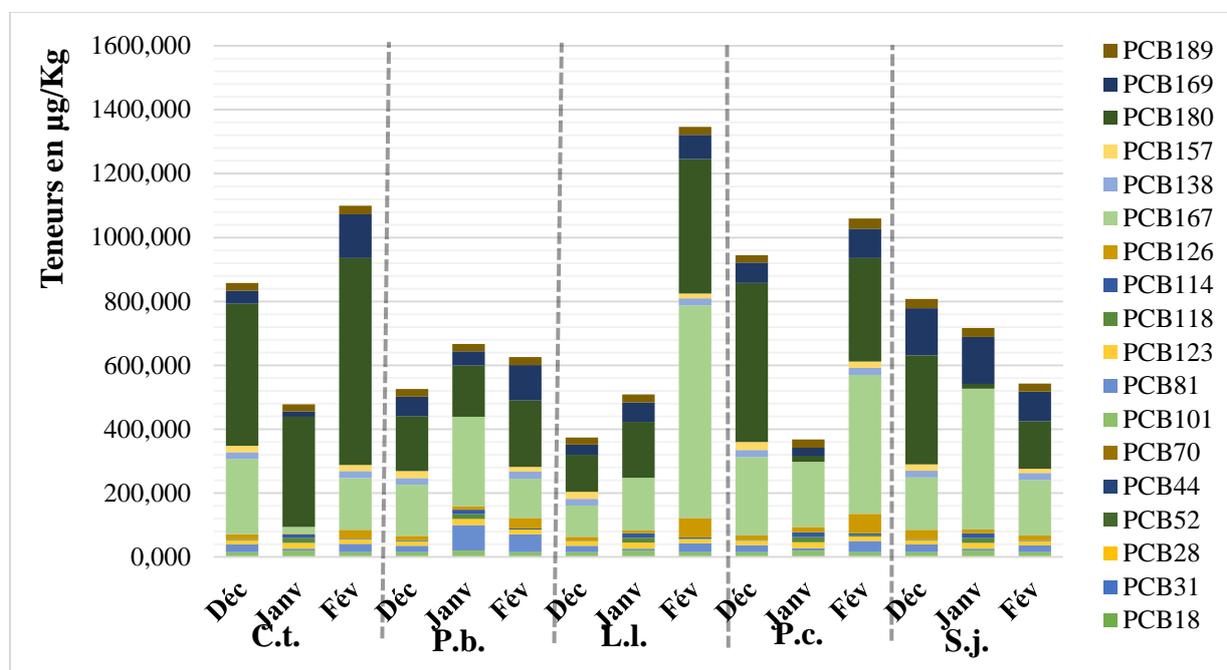
#### IV.3.3.1.4. Variation temporelle de la teneur des PCBs dans les poissons pour la première campagne



**Figure 48:** Distribution temporelle de la teneur des PCBs dans les poissons de la première campagne à Soumbédioune

Pour les espèces *C.taeniops* et *P.bellottii*, l'accumulation au mois de février est plus importante que celle obtenue pour les autres mois. Nous notons une faible accumulation au mois de décembre. Pour l'espèce *L.laevigatus*, l'accumulation la plus importante est notée au mois de mars et la plus faible notée au mois de février. Pour l'espèce *P.caeruleostictus*, de faibles teneurs ont été enregistrées dans cette campagne pour tous les mois. Pour l'espèce *S.japonicus*, les teneurs sont plus importantes aux mois de janvier et février. Une faible accumulation est notée au mois de décembre (figure 48).

#### IV.3.3.1.5. Variation temporelle de la teneur des PCBs dans les poissons pour la deuxième campagne

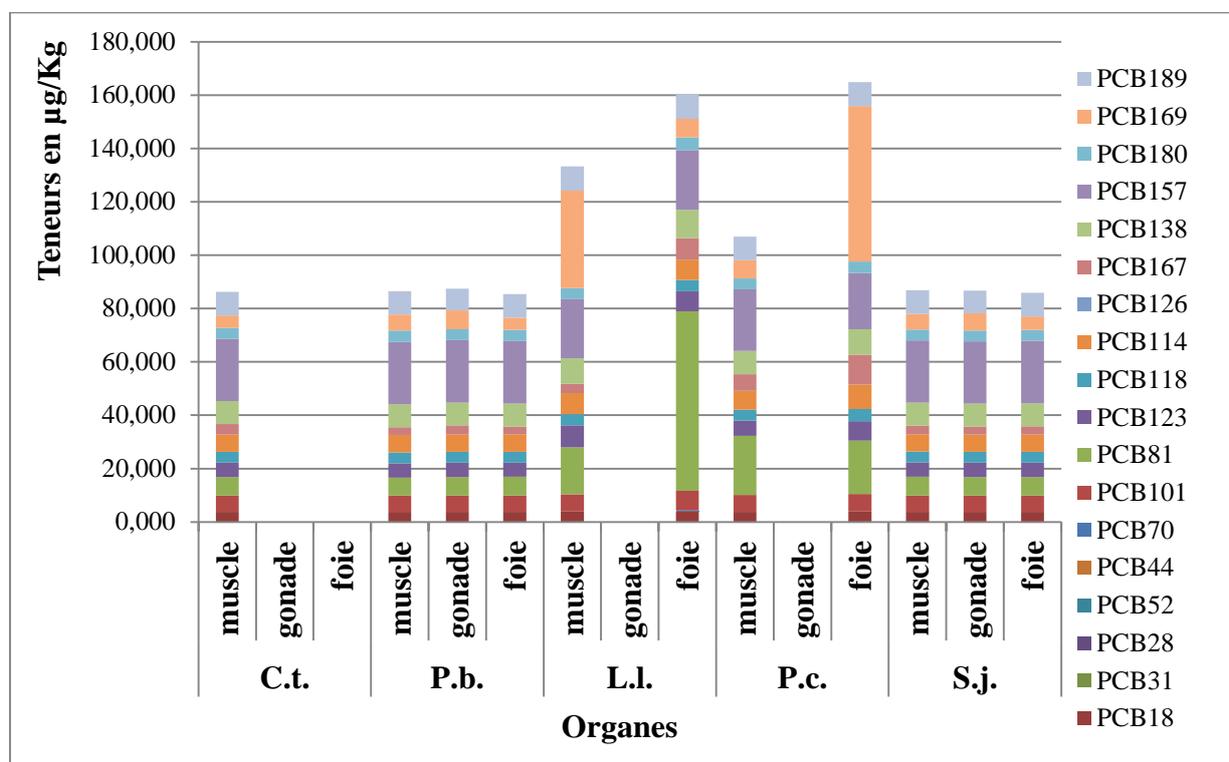


**Figure 49:** Distribution temporelle de la teneur des PCBs dans les poissons de la deuxième campagne à Soumbédioune

Pour l'espèce *C.taeniops*, l'accumulation au mois de février est plus importante que celle enregistrée pour les autres mois. Nous notons une faible accumulation au mois de janvier. Pour l'espèce *P.bellottii*, nous enregistrons des teneurs pratiquement similaires pour tous les mois. Pour l'espèce *L.laevigatus*, l'accumulation la plus importante est notée au mois de février et la plus faible notée au mois de décembre. Pour l'espèce *P.caeruleostictus*, les fortes teneurs ont été enregistrées au mois de février et les faibles teneurs au mois janvier. Pour l'espèce *S.japonicus*, les teneurs sont plus importantes aux mois de décembre et janvier. Une faible accumulation est notée au mois de février (figure 49).

Nous notons une variabilité de l'accumulation des PCBs dans les différentes espèces de poissons collectés pour cette campagne.

#### IV.3.3.1.6. Variation de la teneur des PCBs dans les organes des poissons



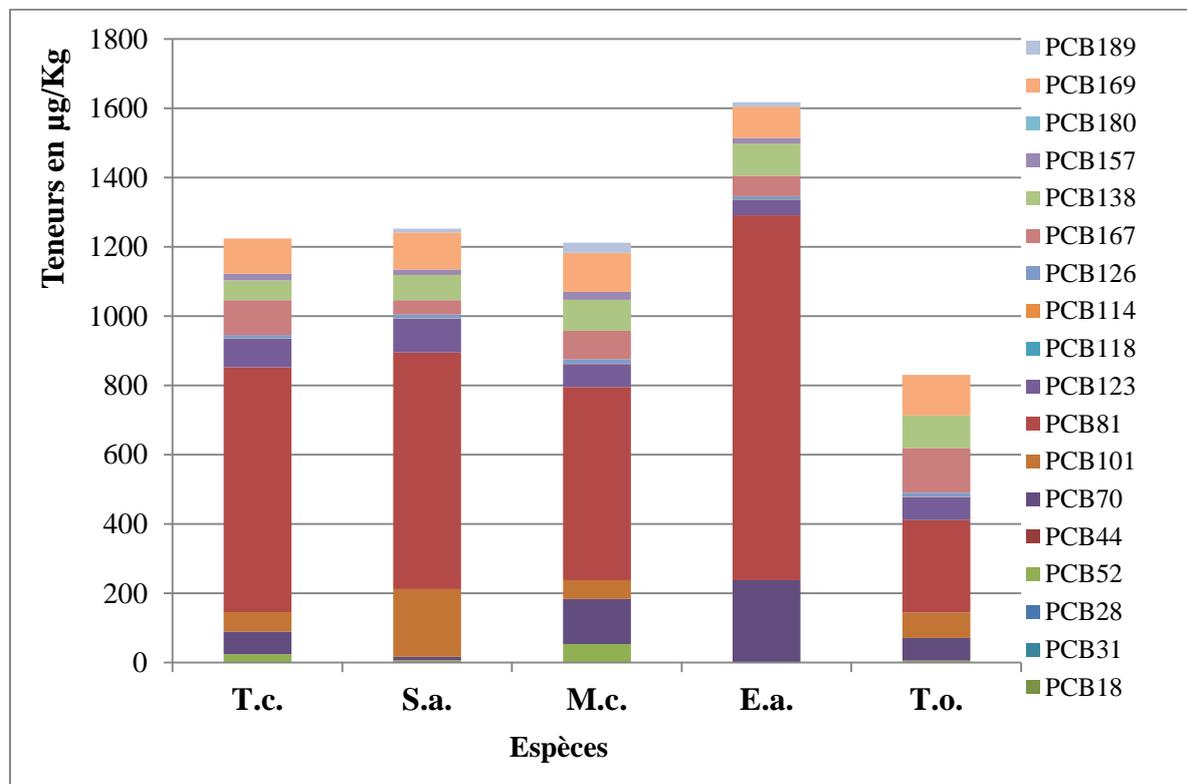
**Figure 50:** Distribution de la teneur des PCBs dans les organes des poissons

Pour l'espèce *C.taeniops*, les PCBs ne sont pas détectés dans les gonades et le foie. L'accumulation des PCBs est notée dans le muscle. Pour l'espèce *P.bellottii*, les gonades, le muscle et le foie accumulent les PCBs de la même manière. Dans les espèces *L.laevigatus* et *P.caeruleostictus*, le muscle concentre plus les PCBs que le foie ; dans les gonades les PCBs ne sont pas retrouvés. Les PCBs sont rencontrés dans tous les organes de l'espèce *S.japonicus* avec une accumulation similaire dans les gonades, le muscle et le foie (figure 50).

Les PCBs recherchés sont pratiquement présents à 92% dans les organes des poissons collectés à Soumbédioune.

### IV.3.3.2. Site de Hann

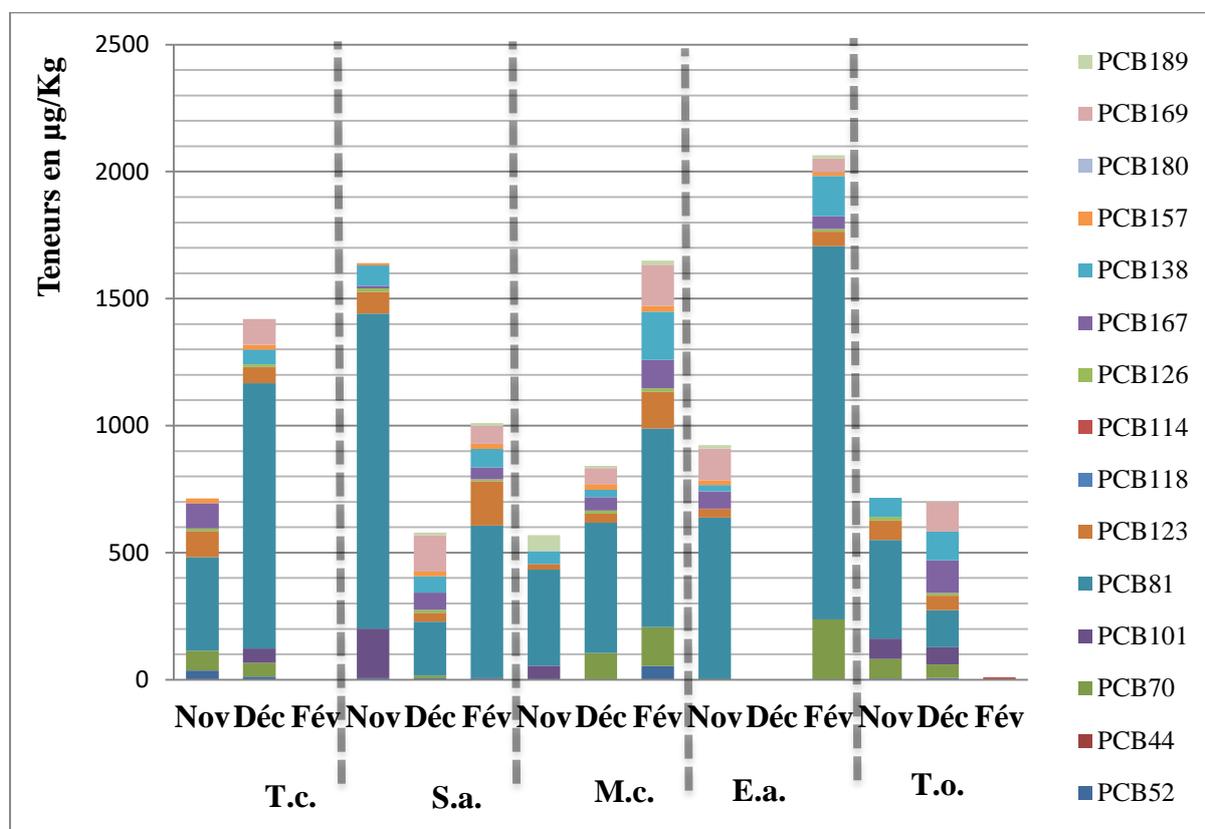
#### IV.3.3.2.1. Variation de la teneur des PCBs dans les poissons



**Figure 51:** Distribution de la teneur des PCBs dans les poissons de Hann

L'analyse de l'historgramme (fig.51) montre des teneurs variables en PCBs et que les espèces *T.crocodilus*, *S.alta*, *M.curema* et *E.aeneus* accumulent plus les PCBs. L'accumulation la plus faible est notée chez l'espèce *T.ovatus*.

#### IV.3.3.2.2. Variation temporelle de la teneur des PCBs dans les poissons



**Figure 52:** Distribution temporelle de la teneur des PCBs dans les poissons de Hann

La distribution est importante chez toutes les espèces (figure 52). Pour l'espèce *T.crocodilus*, l'accumulation au mois de décembre est plus importante que celle au mois de novembre. Nous notons une absence d'accumulation au mois de février. Pour l'espèce *T.ovatus*, l'accumulation est quasi similaire pour les mois de novembre et décembre. Pour l'espèce *S.alta*, l'accumulation la plus importante est obtenue au mois de novembre et la plus faible est notée au mois de décembre. Pour l'espèce *M.curema*, les teneurs sont plus importantes aux mois de décembre et février. Une faible accumulation est notée au mois de novembre. Pour l'espèce *E.aeneus*, les fortes teneurs sont enregistrées aux mois de février.

Les espèces *T.crocodilus* et *T.ovatus* ne sont pas collectés au mois de février et l'espèce *E.aeneus* au mois de décembre.

#### **IV.3.3.3. Discussion générale sur les résultats des PCBs**

Tous les échantillons ne respectent pas la valeur maximale de  $125 \mu\text{g.Kg}^{-1}$  pour la somme des 7 PCBs indicateurs nouvellement introduite par le règlement EU/1259/2011.

Diop et al (2017) [35] ont étudié la présence de PCBs dans la chair comestible des poissons des eaux côtières sénégalaises. Les valeurs trouvées étaient faibles et variaient entre 1 et  $8 \mu\text{g.Kg}^{-1}$ . Romanic et al. (2018) [44] ont comme résultat des valeurs variant entre 0,023 et  $4,450 \mu\text{g.Kg}^{-1}$  dans les muscles de poissons du lac Vransko (Croatie). Ces valeurs sont similaires à nos résultats. Han et Sapozhnikova (2020) [45] ont étudié les muscles de poissons de Pékin (Chine) ; les valeurs obtenues varient entre 5-45  $\mu\text{g.Kg}^{-1}$ . Ces valeurs sont bien inférieures à nos valeurs trouvées dans les poissons.

De fait, on peut observer une assez grande variabilité des concentrations sur l'ensemble des deux sites au sein de chaque espèce. Cette variabilité s'explique probablement plus par la composition spécifique des espèces, que par les niveaux de contamination des sources auxquelles sont confrontés les poissons. Ces espèces ont des comportements différents, notamment quant à leur mode d'alimentation, impliquant des expositions variables aux sédiments ou aux matières en suspension contenant des PCBs.

Il y a une contamination diffuse des poissons sur l'ensemble des deux sites, et la variabilité des concentrations au sein d'une même espèce ou entre les sites est telle qu'il n'apparaît aucune différence statistique, ni entre les sites, ni entre les espèces.

La distribution des concentrations des PCBs dans les poissons suggère également que les niveaux observés ne sont pas dus uniquement aux rejets actuels, mais aussi à une

exposition par voie trophique aux PCBs contenus dans les sédiments. Cette voie d'exposition pourrait être prédominante dans les secteurs aval des rejets.

Dans cette hypothèse, on s'attend à ce que le niveau de contamination des poissons, notamment les espèces benthivores, soit corrélé à leur âge, ou à leur poids. Pour l'instant cette relation n'est cependant pas certaine, malgré l'absence de différences entre les sites du point de vue de la contamination des poissons.

En effet, les effectifs pêchés dans chaque site sont actuellement insuffisants pour étudier l'effet de l'âge des poissons sur les niveaux de contamination. Les poids (en principe relativement bien corrélés avec l'âge) ne sont probablement pas non plus assez variés.

La recherche d'une relation poids-taille, légitime si l'on prend l'hypothèse d'une contamination diffuse et relativement homogène, n'est pas possible ici en l'absence d'une quantité importante de poissons de poids intermédiaires.

Les deux voies potentielles d'exposition des poissons aux contaminants sont la voie respiratoire et la nourriture (voie trophique). La première concerne essentiellement des polluants dissous. Cette voie n'est pas totalement à exclure en ce qui concerne les PCBs, dans la mesure où les événements de remise en suspension des particules fines de sédiments à l'occasion des crues s'accompagnent d'une dissolution d'une partie des PCBs [46]. La deuxième voie concerne les formes adsorbées des polluants, soit une gamme large de sources de nourriture, matières en suspension (MES), sédiments, ainsi que les invertébrés (en particulier benthiques), ou d'autres poissons.

Les espèces de poissons sont principalement benthivores, se nourrissant principalement de petits crustacés, larves d'insectes et mollusques. Ils migrent vers l'amont en période de frai. Les individus plus âgés peuvent également consommer des petits poissons. Ces modes alimentaires semblent cohérents avec les observations rapportées.

Ce constat peut s'expliquer en partie par les caractéristiques des poissons capturés, qui sont en général, pour les omnivores et benthivores, des poissons âgés peu susceptibles d'être mangés par des carnivores de poids comparable. Cela dit, ce constat renforce l'hypothèse d'une origine des PCBs des poissons majoritairement liée aux sédiments ou aux MES.

En ce qui concerne les concentrations de PCBs dans les espèces analysées, les congénères indicateurs, qui appartiennent aux PCBs dits non de type dioxine, dominaient (moyenne jusqu'à  $80 \text{ ng.g}^{-1}$  pour le PCB 138 à Hann) par rapport à certains dioxine-like déterminés comme les PCBs (moyenne jusqu'à  $71 \text{ ng.g}^{-1}$  pour le PCB 123 à Hann). Les effets toxicologiques néfastes des congénères non apparentés aux dioxines et apparentés aux dioxines se reflètent dans leur capacité à se lier à une molécule protéique réceptrice biologique (Van den Berg et al., 2006) [47] et constituent une préoccupation importante dans les denrées alimentaires, y compris le poisson. Les PCBs de type dioxine et indicateurs ont été couverts par la réglementation européenne pour limiter l'exposition humaine à ces produits chimiques. La teneur totale en congénères réglementés/indicateurs (PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138 et PCB 180), déterminée dans les cinq espèces de poissons de notre étude, était bien supérieure au maximum autorisée niveaux de  $75 \text{ ng.g}^{-1}$  (Règlement de la Commission, 2011) [48].

Nos résultats renforcent les recommandations précédentes selon lesquelles l'évaluation des impacts potentiels du poisson ou d'autres produits alimentaires contaminés par des mélanges de PCBs devrait impliquer une approche à plusieurs niveaux pour les PCBs non dioxines et de type dioxine [49].

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES CHAPITRE III

- [1] Ghaouti S., Djamel E.K. 2005. Evaluation des effets environnementaux du barrage Sekkak sur le plein de l'Ain-Youcef, 2.
- [2] JECFA.FAO/OMS. Étude de l'agence de l'eau Adour Garonne.
- [3] Colombo J., Bilos C.C., Lenicov M.R., Colautti D., Landoni P., Brochu C., 2020. Detritivorous fish contamination in the Rio de la Plata estuary: A Critical accumulation pathway in the cycle of anthropogenic compounds. *Can. J. Fish Aquat. Sci.*, 57, 1139-1150.
- [4] Nussey G., Van Vuren J.H.J., Du Preez H.H., 1999. Bioaccumulation of aluminum, copper, iron and zinc in the tissues of the moggel from Witbank Dam, Upper olifants river catchment (Mpumalanga). *S. Afr. J. Wildl. Res.*, 29, 130–144.
- [5] Wachs B., 1982. Concentration of heavy metals in fishes from the river Danube. *Zeitschrift für wasser- und abwasser-forschung*, 15, 43–49.
- [6] Karadede H., Oymak S. A., Ünlü E., 2004. Heavy metals in mullet, *Liza abu* and catfish, *Silurus triostegus*, from the Atatürk Dam Lake (Euphrates), *Turkey Environ. Int.*, 30, 183-188.
- [7] Allen-Gil S.M., Ford J., Lasorsa B.K., Monetti M., Vlasova T., Landers D.H., 2003. Heavy metal contamination in the Taimyr Peninsula, Siberian Arctic. *Science of the total environment*, 301(1-3): 119–138.
- [8] Usero J., Izquierdo C., Morillo J., Gracia I., 2003. Heavy metals in fish (*Solea vulgaris*, *Anguilla anguilla* and *Liza aurata*) from salt Marshes on the southern atlantic coast of Spain. *Environment international*, 29, 949-956.
- [9] Dione C.T., Diagne I., Ndiaye M., Diebakate C., Ndiaye B., Diop A., 2018. Contamination métallique d'une espèce de poisson (*Brama Brama*) de la côte dakaroise. *European Scientific Journal*, 14(12), 374-383.French

- [10] Andreji J., Stranai I., Masanyi P., Valent M., 2005. Concentration of selected metals in muscle of various fish species, *Journal of environmental science and health, Part A*, 40(4), 899-912.
- [11] Nussey G., Van Vuren J.H.J., Du Preez H.H., 2000. Bioaccumulation of chromium, manganese, nickel and lead in the tissues of the Moggel, *labeo umbratus* (Cyprinidae), from Witbank Dam, Mpumanalnga. *Water S.A.*, 26, 269-284.
- [12] Forster V., Wittman G.T.W., 1979. Metal pollution in the aquatic environmental, *Springer Verlag*, 486.
- [13] Raymond A., Wuana and Felix E., Okieimen., 2011. Heavy metals in contaminated soils: A Review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *International Scholarly Research network, ISRN Ecology*, Article ID 402647, 20.
- [14] Igwemmar N.C., Kolawole S.A., Odunoku S.O., 2013. Heavy metal concentration in fish species sold in Gwagwalada market, Abuja. *International journal of science and research*, 2, 7-9.
- [15] Uluturhan E., Kucuksezgin F., 2007. Heavy Metal contaminants in red Pandora (*Pagellus erythrinus*) Tissues from the eastern Aegean Sea, *Turkey water research*, 41, 1185-1192.
- [16] Karadede H., Ünlü E., 2000. Concentrations of some heavy metals in water, sediment and fish species from the Atatürk Dam Lake (Euphrates), *Turkey chemosphere*, 41, 1371-1376.
- [17] El Morhit A., Belghity D., 2013. Contamination métallique de *Pagellus arcane*, *Sardina pilchardus* et *Diplodus vulgaris* de la côte atlantique sud (Maroc), *Larhyss journal*, 14, 131-148. French.
- [18] Tahiri L., 2005. Contamination métallique de *Mytilus galloprovincialis* et des sédiments au niveau de l'estuaire de Bouregreg (Maroc). *Water Qual. Res. J.*, 40(1), 111-119. French.

- [19] El Morhit, M., Fekhaoui M., El Abidi A., Yahyaoui A., Hamdani A., 2012. Impact des activités humaines sur la dégradation de la qualité des sédiments de l'estuaire de Loukkos. Déchets Sciences et Techniques, *Revue française d'écologie industrielle*, 61, 8-17. French.
- [20] Tahiri L., 2005. Contamination métallique de *Mytilus galloprovincialis* et des sédiments au niveau de l'estuaire de Bouregreg (Maroc). *Walter qual. Res. J.*, 40 (1).111-119.
- [21] EL Morhit M., Fekhaoui M., El Abidi A., Yahyaoui A., Hamdani A., 2012 b. Impact des activités humaines sur la dégradation de la qualité des sédiments de l'estuaire de Loukkos (Maroc) *D.S.T*, 61,8-17.
- [22] Mohamed E.M., Fekhaoui M., EL Abidi A., Yahyaoui A., 2013. Contamination métallique d'Anguilla anguilla au niveau de l'estuaire de LOUKKOS(Maroc), *bulletin de l'institut scientifique, Rabat, section sciences de la vie*, (35), 111-118.
- [23] Bryan G.W., 1979. Bioaccumulation of marine pollutants. *Phil. Trans. Re. Soc. Lond. B*. 286. 483-505.
- [24] EC., 2018. Commission Implementing Decision (EU) 2018/840 of 5 June 2018 Establishing a Watch List of Substances for Union-wide Monitoring in the Field of Water Policy Pursuant to Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council and Repealing Commission Implementing Decision (EU) 2015/495 (Notified Under Document C (2018) 3362). Retrieved from: <https://goo.gl/nR4ezg>.
- [25] Federico E., Beatriz A., Marcos C., Lucia P., Verónica C., Alfredo P., Alejandro M., Eugenia E., Angel M.S., Horacio H., Andrés P.P., 2018. Occurrence of pesticide residues in fish from South American rainfed agroecosystems. *Science of the Total Environment*, 631-632, 169-179.
- [26] Angélique L., Cédric F., Robert B., Laure W., Cyril F., Marielle T., Cécile C.O., 2011. Multiresidue method for the determination of 13 pesticides in three environmental matrices: water, sediments and fish muscle. *Talanta*, 85, 1500-1507.

- [27] Julie C.B., Marisol S., Luciana C., Dante E.R., Diego C., María J.D., María B.P., María F.A., Adrian E.A., 2017. Accumulation of current-use pesticides, cholinesterase inhibition and reduced body condition in juvenile one-sided livebearer fish (*Jenynsia multidentata*) from the agricultural Pampa region of Argentina. *Chemosphere*, 185, 36-46.
- [28] Maria V.B., Cristina P., Nuria G.A., Luis S.M.A., Julliana I.S., Elisa S., Damià B., Miren L.A., 2019. Analysis of 52 pesticides in fresh fish muscle by QuEChERS extraction followed by LC-MS/MS determination. *Science of the Total Environment*, 653, 958-967.
- [29] Chijioke O., Omobola O.O., Anthony I.O., 2019. Distribution of organochlorine pesticides in fresh fish carcasses from selected estuaries in Eastern Cape Province, South Africa, and the associated health risk assessment. *Marine Pollution Bulletin*, 149, 110-605.
- [30] Piotr K., Bożena Ł., Maciej P., Julia S., 2017. Multiclass pesticide residue analysis in fish muscle and liver on one-step extraction-cleanup strategy coupled with liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 138, 179-189.
- [31] Xiao C.W., Bin S., Shan L., Zhao G.Y., Bo Q., 2017. QuEChERS followed by dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic droplet method for organochlorine pesticides analysis in fish. *Talanta*, 162, 90-97.
- [32] EC, Commission Implementing Decision (EU) 2018/840 of 5 June 2018. Establishing a Watch List of Substances for Union-wide Monitoring in the Field of Water Policy Pursuant to Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council and Repealing Commission Implementing Decision (EU) 2015/3362). 2018. Retrieved from: <https://goo.gl/nR4ezg>.
- [33] Logan D.T., 2007. Perspective on ecotoxicology of PAH to fish. *Human Ecol. Risk Assess. Int. J.* 13 (2), 302-316. <http://dx.doi.org/10.1080/10807030701226749>.

- [34] Soares G.A., Neves R.L., Aucélio R., Van Der Ven, P.H., Pitombo F.B., Mendes C.L.T., Ziolli R.L., 2010. Changes and variations of polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in fish, barnacles and crabs following oil spill in a mangrove of Guanabara Bay, Southeast Brazil. *Mar. Pollut. Bull.* 60 (8), 1359–1363.
- [35] Diop M., Net S., Howsam M., Lencel P., Watier D., Grard T., Duflos G., Diouf A., Amara R., 2017. Concentrations and potential human health risks of trace metals (Cd, Pb, Hg) and selected organic pollutants (PAHs, PCBs) in fish and seafood from the senegalese coast. *Int. J. Environ. Res.* 11, 349-358.
- [36] Nwaichi E.O., Ntorgbo S.A., 2016. Assessment of PAHs levels in some fish and sea food from different coastal waters in the Niger Delta. *Toxicology Reports*, 3, 167-172.
- [37] Yu Z., Lin Q., Gu Y., Du F., Wang X., Shi F., Ke C., Yu X.M., 2019. Bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in wild marine fish from the coastal waters of the northern South China Sea: Risk assessment for human health. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 180, 742-748.
- [38] Zhao Z., Zhan L., 2014. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) residues in several tissues of edible fishes from the largest freshwater lake in China, Poyang Lake and associated human health risk assessment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 104, 323-331.
- [39] Kong K.Y., Cheung K.C., Wong C.R.C., Wong M.H., 2005a. The residual dynamic of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in fishponds of the Pearl River Delta, South China. *Water Res.* 39, 1831-1843.
- [40] Oliva A.L., La Colla N.S., Arias A.H., Blasina G.E., Lopez C.A., Marcovecchio J.E., 2017. Distribution and human health risk assessment of PAH in four fish species from a SW atlantic estuary. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24 (23), 18979-18990.
- [41] Fisher S.W., 1995. Mechanisms of bioaccumulation in aquatic systems. In: Ware, G.W. (Ed.), *Rev. Environ. Contam. T*, 142. Springer, New York, 87-118.

- [42] Tolosa I., Bayona J.M., Albige J., 1996. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons and sulfur/oxygen derivatives in NW Mediterranean sediments: Spatial and temporal variability, fluxes and budgets. *Environ. Sci. Technol.* 30, 2495–2503.
- [43] Broyelle I., 1997. Contribution à l'étude de la biochimie de la matière organique en milieu estuarien: cas des deltas du Rhône et de la Léna. *Thèse de l'Université de Paris 6*, Paris. 256.
- [44] Romanić S.H., Vuković G., Klinči D., Sarić M.M., Župan I., Antanasijević D., Popović A., 2018. Organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in Cyprinidae fish: Towards hints of their arrangements using advanced classification methods. *Environmental Research*, 165, 349-357.
- [45] Han L., Sapozhnikova Y., 2020. Semi-automated high-throughput method for residual analysis of 302 pesticides and environmental contaminants in catfish by fast low-pressure GC–MS/MS and UHPLC-MS/MS. *Food Chemistry*, 319, 126592.
- [46] Schneider A.R., Porter E.T., Baker J.E., 2007. Polychlorinated Biphenyl Release from Resuspended Hudson River Sediment. *Environ. Sci. Technol.*, 41(4): 1097-1103.
- [47] Van den Berg M., Birnbaum L.S., Denison M., De Vito M., Farland W., Feeley M., Fiedler H., Hakansson H., Hanberg A., Haws L., Rose M., Safe S., Schrenk D., Tohyama C., Tritscher A., Tuomisto J., Tysklind M., Walker N., Peterson R.E., 2006. The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicol. Sci.* 93, 223-241.
- [48] Commission regulation (EU) No 1259/2011 of 2 December 2011, 2011. Amending regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels for dioxins, dioxin-like and non-dioxin-like PCBs in foodstuffs. *J. Eur. Union L.*, 320, 18-23.
- [49] Babut M., Miege C., Villeneuve B., Abarnou A., Duchemin J., Marchand P., Narbonne J.F., 2009. Correlations between dioxin-like and indicators PCBs: potential consequences for environmental studies involving fish or sediment. *Environ. Pollut.* 157, 3451-3456.

## **CHAPITRE IV: CONCLUSION ET PERSPECTIVES**

La présence des polluants (métaux, pesticides, HAPs et PCBs), dans l'environnement, est due aux activités humaines.

Les métaux lourds sont des polluants particulièrement toxiques pour la santé humaine. Cette toxicité est renforcée par un phénomène d'assimilation et de bioconcentration. En effet ils peuvent pénétrer dans l'organisme par ingestion via la chaîne alimentaire notamment, mais également par inhalation. Les effets toxiques ne se manifestent qu'au de-là de certaines doses.

L'objectif de ce travail est d'élaborer, en utilisant comme matrice les poissons, une méthode permettant d'étudier la contamination des côtes de la région de Dakar (Soumbédioune et Hann). Les sites ont été choisis par rapport aux activités qui y sont développées. Les échantillons de poissons sont prélevés en quatre campagnes (2018, 2019, 2020 et 2021). Les polluants étudiés sont les métaux lourds, les pesticides, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) et les polychlorobiphényles (PCBs).

Dans la première partie, une méthode d'analyse des ETM, a été optimisée. Ainsi, les métaux lourds sont extraits par digestion acide avec de l'acide nitrique concentré. Les poissons sont, après prélèvement, d'abord conservés à -4°C, puis séchés, broyés et tamisés pour obtenir des particules fines de l'ordre de 60 µm de diamètre. Les ETM sont analysés par la spectrophotométrie UV-visible à l'aide du photomètre PF-11.

Dans la deuxième partie, la méthode d'extraction par QuEChERS, des pesticides, HAPs et PCBs, a été développée. C'est une technique d'extraction relativement rapide et efficace pour la récupération de ces polluants. L'acétonitrile (ACN) a été utilisé comme solvant d'extraction. L'étape de purification est effectuée, en utilisant la SPME. Les produits d'extraction sont concentrés, par évaporation, à l'aide d'une hotte pour éviter les pertes éventuelles. Les concentrations des pesticides, des HAPs et des PCBs ont été déterminées par

la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, en mode tandem (GC/MSMS).

Dans la troisième partie, nous avons exposé les résultats des analyses. Ainsi la pollution par les métaux, les pesticides, les HAPs et les PCBs suit une progression variable avec le temps. Une accumulation de la teneur en pesticides, en HAPs et en PCBs est notée en fonction des années.

Les valeurs trouvées en métaux sont nettement inférieures aux normes établies par la FAO et la CEE.

Cependant la plupart des composés organiques présentent des concentrations supérieures aux limites. Par contre, l'origine pyrolytique des polluants organiques prouve que l'homme est responsable de ces cas de pollution, qui peuvent, en fonction du temps, poser des problèmes de santé publique. Cette étude montre la possibilité d'utiliser le poisson comme indicateur de la pollution du fait de son pouvoir élevé à concentrer des polluants.

Les fortes teneurs des polluants organiques trouvées dans les poissons, nous ont révélé le danger réel que présente cette partie du littoral dakarais, qui est constitué de zones utilisées pour la baignade, la pêche mais aussi pour le débarquement de produits halieutiques.

De même, la consommation des poissons étudiés, provenant de la côte dakaraise, peut causer des sérieux problèmes à la population.

Il est donc nécessaire d'implanter des stations d'épuration des eaux usées dans ces côtes pour évaluer la qualité des eaux de rejet et améliorer l'état de l'environnement côtier de la ville de Dakar. La mise en place d'un réseau de bio-surveillance des impacts de la pollution le long de la côte dakaraise peut, également, être envisagée.

Il faut effectuer un contrôle régulier basé sur une politique efficace dont les premiers acteurs sont les populations, l'état, les industriels et la communauté scientifique. Une

sensibilisation de la population peut aussi être envisagée pour lutter davantage contre la pollution.

Toutefois, nous nous proposons dans un travail ultérieur d'étudier la présence d'autres métaux classés cancérigènes par l'OMS (mercure, cadmium, arsenic etc.) ainsi que l'évolution de leur teneur en fonction du temps. L'étude de la génotoxicité des polluants dans les poissons peut être envisagée, de même que leur probable impact sur la population.

**ANNEXES**  
**PUBLICATIONS**

# Determination of Zn, Fe, Cr and Cu in Marine Fish Commonly Consumed in Senegal

Cheikh Tidiane Dione, Birame Ndiaye, Cheikhna Diebakate, Momar Ndiaye, Maurice Millet, Olivier Delhomme, Ibrahima Diagne, Dame Cisse, Maoudo Hane, and Abdoulaye Diop

## ABSTRACT

The content of four heavy metals (zinc, iron, chromium and copper) in muscles, liver and gonads has been studied for the five most consumed fish species (*Cephalopholis taeniops*, *Scomber japonicus*, *Lagocephalus laevis*, *Pagellus bellottii* and *Pagrus caeruleostictus*) in the Sombédioune region. The samples were digested by acid digestion. The metal contents were quantified using a PF-11 type photometer. The results obtained show that metals such as zinc, iron and chromium are significantly higher ( $p < 0.05$ ) in the muscles of the four species than in the liver and gonads. However, the levels of heavy metals in the muscles, liver, and gonads of the five species are above the acceptable limit recommended by the FAO and WHO, with the exception of the copper levels in the gonads of the species *Pagellus bellottii*.

**Keywords:** contamination; metal; fish, Sombédioune coast.

**Submitted :** October 15, 2021

**Published :** December 31, 2021

**ISSN:** 2684-1827

**DOI:** 10.24018/ejfood.2021.3.6.396

**Cheikh Tidiane Dione**  
Cheikh Anta Diop's University (UCAD),  
Senegal.

(e-mail: tidianecheikh89@hotmail.fr)

**Birame Ndiaye**  
Cheikh Anta Diop's University (UCAD),  
Senegal.

(e-mail: biramendiaye85@yahoo.fr)

**Cheikhna Diebakate**  
Cheikh Anta Diop's University (UCAD),  
Senegal.

(e-mail: cheikhnad@yahoo.com)

**Momar Ndiaye\***  
Cheikh Anta Diop's University (UCAD),  
Senegal.

(e-mail: momndiaye@gmail.com)

**Maurice Millet**  
University of Strasbourg, France.

(e-mail: mmillet@unistra.fr)

**Olivier Delhomme**  
University of Strasbourg, France.

(e-mail:

olivier.delhomme@univ-lorraine.fr)

**Ibrahima Diagne**  
Cheikh Anta Diop's University (UCAD),  
Senegal.

(e-mail: ibaa20@gmail.com)

**Dame Cisse**  
Cheikh Anta Diop's University (UCAD),  
Senegal.

(e-mail: damecisse425@yahoo.fr)

**Maoudo Hane**  
Cheikh Anta Diop's University (UCAD),  
Senegal.

(e-mail: maodo072010@hotmail.fr)

**Abdoulaye Diop**  
Cheikh Anta Diop's University (UCAD),  
Senegal.

(e-mail: diopab56@yahoo.fr)

\*Corresponding Author

## I. INTRODUCTION

Fish is one of the most important foods of human diet and nowadays, its demands are rising in the field of consumption due to the current increase of the world population. Considered as a relative cheap source of protein,

fishes are mainly provided by the sea. It's important to mention that the maritime environment plays a key role in the qualities of the fishes and especially in term of pollution. However, in Senegal, many researchs have been showing that the maritime environment is increasingly polluted by much industrial waste waters which are mostly partially treated or

untreated [1].

Dakar, economic capital of Senegal, concentrates almost of the light and heavy industries near the sea. So, Dakar must be faced the issue sea's pollution. In this paper, we focus on Soumbédioune which is located on the west ledge of Dakar. Soumbédioune beach is well known by the residents of Dakar for its tasty grilled fish, accessible to all budgets [2], but it represents also the rallying point of the rainwater evacuated by the channel which crosses several districts and dumps a huge amount of wastewater into the sea [3]. The objective of this channel is diverted by the populations who have finished making it a garbage dump.

According to this alarming situation, it will be interesting to study the evaluation of metal accumulation in fish caught off the Soumbédioune coast [4].

The main purpose of this study is to determine the impact of the marine pollution by the quantification of Zn, Fe, Cr, and Cu contained in muscle, liver and gonads of fish species caught off, sold, and consumed on the coast of Soumbédioune, in order to identify a potential exposure of the population.

## II. MATERIAL AND METHODS

### A. Study Site

The map (Fig. 1) shows the study area. Soumbédioune is located in the Dakar region, which are between the longitudes of 17°10 and 17°32 West and the latitudes of 14°53 and 14°35 North. To the East it is limited by the region of Thiès and by the Atlantic Ocean in its northern, western, and southern parts, with a population of 3.233.460 inhabitants.

### B. Reagents

All chemical reagents used were of high-purity analytical grade. Ultrapure water (Millipore Milli-Q System) was used for solutions preparation and dilutions. All glass-ware were soaked in 1.5% (w/v) HNO<sub>3</sub> (65%) of ultrapure quality for 24 h and then rinsed with ultrapure water before doing the metal analysis. Ultrapure standard solutions of 1000 mg L<sup>-1</sup> of the metals (Merck, Darmstadt, Germany) were used for

calibration. Nitric acid (65%) (Merck, Darmstadt, Germany) of ultrapure quality was also used for digestion.

### C. Sample Collection and Preparation

Fish samples were collected from Soumbédioune coast located in the Medina district, on the western corniche of Dakar (Fig. 1). It is a locality which receives wastewater coming from the western channel crossing many districts of the region of Dakar.

For the collect of fishes, we have two points. The first is located around hundred meters from the coast. The second site is the Sarpant Island, which is located around hundred meters from the previous point. It is important to mention that Sarpant Island is a particular refuge for a huge varieties of fish. Fishermen caught fish by using beach chains with larges mesh nets. The collect was done in the same day. The species selection criteria are based on the abundance of the species, the sedentary lifestyle, and the ability to accumulate metals in their flesh.

The fishes were transported to the laboratory and then stored in a refrigerator at -20 °C before preparation.

In the laboratory, fishes were thawed at room temperature before dissection and analysis; their weight and total length were measured. Fish samples were dissected to separate the muscle, liver and gonads as recommended by UNEP/FAO/IOC/IAEA, 1984 [5] (Table I). The separated organs were neatly placed in labeled acid washed Petri dishes and dried at 60 °C for two days [4]. Teflon mortar was used for pulverization and homogenization of tissues powder before digestion.

### D. Mineralization of the Samples

For mineralization, each organ sample was divided in three portions of about 0.5g and the powder are treated with 4 mL HNO<sub>3</sub> (Merck, Darmstadt, Germany) (14 mol.L<sup>-1</sup> in glass capsules (Merck, Darmstadt, Germany); then placed in the oven at 80 °C during one hour for tissue digestion and total evaporation of the acid [6]. The product of digestion is recovered with a few mL of distilled water and taken up in a 50 mL volumetric flask by adding distilled water.

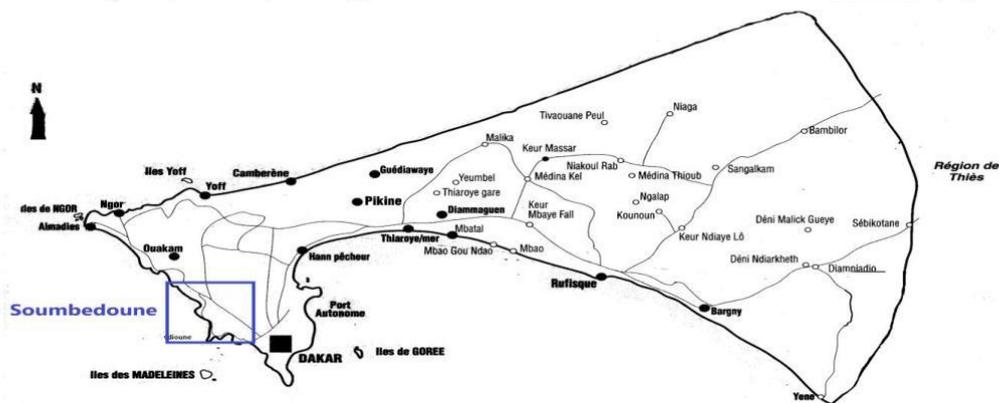


Fig. 1. Site of Soumbédioune.

TABLE I: FISH SAMPLES CHARACTERISTICS (LENGTH, WEIGHT, ORGANS)

Fish species	Measurements (cm)			Weighings (g)			Organs		
	LS	LF	LT	PT	Pev		Liver	Muscle	Gonads
Ct	14.5-17.2	-	17-20.2	63.8-120.5	56.9-108.1	Wet weight (g)	-	13.7-30.1	-
						Dry weight (g)	-	4.3-6.2	-
						Water content (%)	-	76.2-80.2	-
Sj	26.3-30.6	28.4-31.5	31.1-39	246.3-399.7	183.5-324.3	Wet weight (g)	3-3.4	47.3-95.5	10-18.1
						Dry weight (g)	1.1-1.4	19.1-39.6	3.1-6.8
						Water content (%)	58.8-63.3	50.8-67.6	62.4-69
Ll	17.9-21.7	20-23.5	20.8-25.2	154.4-275	131.2-224.8	Wet weight (g)	9.6-9.9	29.4-61.4	-
						Dry weight (g)	4.2-5.2	5.4-17.4	-
						Water content (%)	47.5-56.2	68.4-81.6	-
Pb	16-19.9	17.6-21.1	19.9-23.8	112.9-196.3	92.5-179.1	Wet weight (g)	0.8-1.5	32.1-53.2	-
						Dry weight (g)	0.2-0.3	8.7-13.5	-
						Water content (%)	75-80	69.8-79.1	-
Pc	17.6-19.4	20-21.8	23-24.8	191.5-278.9	170.4-253.3	Wet weight (g)	1.3-1.6	48-57.6	-
						Dry weight (g)	0.3-0.4	14.4-26.3	-
						Water content (%)	69.2-81.2	54.2-67.4	-

### III. ANALYSIS OF SAMPLES

The solution obtained after mineralization is used for analysis with a PF-11 photometer (Macherey Nagel, France). The analysis of metallic elements (Zn, Fe, Cr, and Cu) in muscle, liver and gonads of fish species was carried out at the Laboratory of Organic Physical Chemistry and Environmental Analysis (LCPOAE) of the Faculty of Sciences and Techniques of Cheikh Anta Diop University of Dakar [4]. The analyses were performed by UV-visible spectrophotometry using the PF-11 photometer (Macherey Nagel). It was done according to colorimetric methods from kits.

#### A. Preparation of the Blank and the Sample

The blank is constituted of demineralized water or the sample to be analyzed without addition of reagents.

For the preparation of sample, we applied the method of analysis per proportioned addition. We used specific reagents for each metal as a complexant. In fact, 5 or 10 mL are sampled from the solution obtained after mineralization, and then we added some drops of reagents. After we have to wait some minutes for the homogenization of the solution. Finally, we take a measure with the photometer. It's important to know, that the numbers of drops and minutes to wait depend on each metal.

The preparation of the sample to be analyzed consists in adding reagents in 5 or 10 mL of the prepared solution. It is a method of analysis per proportioned addition. It is very significant to respect the reading time prescribes in the protocol of analyses to ensure a homogeneity of the solution to be proportioned.

#### B. Principle of the Analysis with the Photometer

We chose the suitable wavelength for each element destined to analyze. 5 mL were taken from the solution obtained after mineralization as a sample and then we added reagents as complexants. It was very important to respect the order and time prescribed in the analysis protocol to ensure the reaction of the reagents with the analyte. The zero of the concentration (blank) must be adjusted before each measurement. Blank is done on the sample without addition of reagents. The sample was placed in the measuring cell and the concentration of the sample was read directly on the screen of the apparatus in  $\text{mg L}^{-1}$ .

Below we resumed the protocol of preparation of the

samples for each metal.

Determination of chromium VI: 5 mL of the sample is taken into a test tube in which are added 5 drops of reagent 1 ( $\text{Cr}^{6+}$ ), stirred for a few seconds. Then we add 5 drops of reagent 2 ( $\text{Cr}^{6+}$ ) and stir again. Finally, wait for 3 minutes before taking the reading in Visicolor Eco mode.

Determination of iron: 5 mL sample is placed in a test tube with 4 drops of reagent 1 (Fe), stirred for a few seconds. Then add a spoonful of reagent 2 (Fe) and stir again. Then wait 7 minutes before taking the reading in Visicolor Eco mode.

Determination of zinc (II): 5 mL sample is placed in a test tube in which are added 5 drops of reagent 1 ( $\text{Zn}^{2+}$ ), stirred for a few seconds. Then 5 drops of reagent 2 ( $\text{Zn}^{2+}$ ) are added, the mixture is stirred again. Finally, 10 drops of reagent 3 ( $\text{Zn}^{2+}$ ) are added while homogenizing. Wait 1 minute before taking the reading in Visicolor Eco mode.

Determination of copper: 5 mL sample is placed in a test tube in which are added 5 drops of reagent 1 ( $\text{Cu}^{2+}$ ), stirred for a few seconds. Then 5 drops of reagent 2 ( $\text{Cu}^{2+}$ ) are added, the mixture is stirred again. Finally, wait 10 minutes before taking the reading in Visicolor Eco mode.

#### C. Statistical Analysis

The datas obtained were subjected to analysis of variance (ANOVA) in order to quantify the different metal concentration in the five fish species and organs. Duncan Multiple Range Test was used to separate differences between average of measure. Statistical significance level was set at  $p < 0.05$  using SPSS version 17.

### IV. RESULTS

The results of the analysis of metals in the organs of *Cephalopholis taeniops*, *Scomber japonicus*, *Lagocephalus laevis*, *Pagellus bellottii*, *Pagrus caeruleostictus*, for a serie of three measurements are shown in Table II.

The concentration of zinc (Zn) in fish muscles varied from  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  in *C. taeniops* (Ct) (Fig. 2), to  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  in *S. japonicus* (Sj) as shown in Figure 3. Zinc was not detected in the liver and in the gonads of *C. taeniops* (Ct). This is due to the inactive nature of the muscle, which favors the accumulation of heavy metals.

These results are in agreement with some previous studies. The content of Zn observed in the muscles of *Cyprinus carpio* ( $12.5 \text{ mg kg}^{-1}$  wet weight) [7] confirm that. However, higher

Zn values (13.8-187.6 mg kg<sup>-1</sup> dry weight) were noted in the muscle of *Labeo umbratus* from the Olifants river [8]. Moreover, some studies have proved the contrary [9] because in the fish muscle of the Danube river, the Zn content is low (7.2 mg kg<sup>-1</sup> in *Leuciscus cephalus*). Likewise, in *Chondrostoma regium* (7.9 mg kg<sup>-1</sup> wet weight) and *Capoetta trutta* (5.3 mg kg<sup>-1</sup> wet weight) from Lake Ataturk [10] and from Lake Peninsula de Taimyr [11]. Even more, low values were reported in the muscle of *Lisa aurata*, *Anguilla anguilla* and *Solea vulgaris* (3.10-8.41, 10.1-13 and 4.17-8.52 mg kg<sup>-1</sup> wet weight, respectively) from the southern Atlantic coast of Spain [12].

For the animals Fe is an important trace element, which is essential for cellular respiration of the animals because it facilitates the transport of oxygen. It is a powerful catalyst for certain biochemical reactions [4]. The concentration of iron recorded in the muscles varies from 13 mg kg<sup>-1</sup> in *P. bellottii* (Pb) (Fig. 5) to 82.3 mg kg<sup>-1</sup> in *C. taeniops* (Ct). The iron content in *L. laevigatus* (Figure 4) varies from 55-85 mg kg<sup>-1</sup> in the liver.

TABLE II: THE MINIMUM, MAXIMUM VALUES OF METAL CONTENT (MG/KG) IN FISH SPECIES

Fish species	Organs	Zn	Fe	Cr	Cu
		Min-Max	Min-Max	Min-Max	Min-Max
<i>Cephalopholis taeniops</i> (Ct)	Muscle	20-230	17-120	31-80	n.d.
	Liver	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	Gonads	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Scomber japonicus</i> (Sj)	Muscle	20-180	66-124	3-54	n.d.
	Liver	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	Gonads	n.d.	n.d.	9-11	n.d.
<i>Lagocephalus laevigatus</i> (Ll)	Muscle	20-90	4-64	14-42	n.d.
	Liver	n.d.	55-85	n.d.	n.d.
	Gonads	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Pagellus bellottii</i> (Pb)	Muscle	0-10	8-15	9-39	n.d.
	Liver	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	Gonads	n.d.	18	37	40
<i>Pagrus caeruleostictus</i> (Pc)	Muscle	20-30	14-48	15-36	n.d.
	Liver	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	Gonads	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Few amounts of Fe were found in muscle from *Lisa abu* and *Silurus triostegus* (6.88 and 6.38 mg kg<sup>-1</sup> wet weight, respectively) from Lake Ataturk [8]. We noted the same trend in the muscles of *Leuciscus cephalus* (7.67 mg kg<sup>-1</sup>), *Rutilus rutilus* (5.90 mg kg<sup>-1</sup>) and *Perca fluviatilis* (5.05 mg kg<sup>-1</sup>) fresh weight from the Nitra river in Slovakia [13]. It is the same for the muscle of *Lisa aurata*, *Anguilla anguilla* and *Solea vulgaris* (4.11-7.13; 4.11-5.89 and 2.13-5.01 mg kg<sup>-1</sup> wet weight, respectively) from the southern Atlantic coast of Spain [12]. In contrast, high Fe concentrations have been reported in the muscles of *Labeo umbratus* in the Olifants River [14].

Chromium (Cr) is a metallic element, which can be present in foodstuffs. The Fishes ingest foods contaminated by chromium, that pass through the gastrointestinal tract and are distributed, accumulated, or detoxified by the liver [15]. The concentration of chromium in the muscles varies from 18.5 in *P. bellottii* (Pb) to 43.6 mg kg<sup>-1</sup> in *C. taeniops* (Ct). This metal is absorbed by the gills and transported by the blood to the liver where it is detoxified and excreted under the form of bile before reaching the flesh and leading to the lower toxicity of heavy metals in the flesh [16]. The

chromium in the liver was not detected in the different species of fish studied. However, the gonads of the species *S. japonicus* (Sj) (Fig. 3) and *P. bellottii* (Pb) show that the chromium contents vary between 9 and 37 mg kg<sup>-1</sup> (Fig. 5).

Low quantities of chrome were reported in muscles of *Lisa aurata*, *Solea vulgaris* and *Anguilla anguilla* (0.029-0.038, 0.033-0.045 and 0.143-0.368 mg kg<sup>-1</sup> wet weight, respectively) from the southern Atlantic coast of Spain [12]. As well, very high concentrations of chrome (5.57-197.12 mg kg<sup>-1</sup> dry weight) have been detected in the muscles of *Labeo umbratus* upstream of the Olifants River [9].

Copper (Cu) is an essential element, which improves the enzymatic activity of the body [17]. The concentration of copper in the muscle and liver of the different fish species was not detected (Figure 4). However, a content of 20 mg kg<sup>-1</sup> of copper dry weight was found in the species *P. bellottii* (Pb). The value obtained in this study is lower than the safety recommended limit value which is 30 mg kg<sup>-1</sup>, dry weight [18].

A High amount of Cu was found in the muscle of *Labeo umbratus* (1.53 to 13.08 mg kg<sup>-1</sup> dry weight) [7]. At the same time, a low content of Cu was noted in the muscle of *Lisa aurata*, *Anguilla anguilla* and *Solea vulgaris* (0.2-0.6, 0.5-1.5 and 0.4-0.5 mg kg<sup>-1</sup> of body weight fresh, respectively) from the southern Atlantic coast of Spain [10]. It is the same for the *Pagellus erythrinus* (0.15-0.23 mg kg<sup>-1</sup> wet weight) from the eastern Aegean Sea of Turkey [19] and in muscles fish from Lake Ataturk [20]. Similar results to the previous ones were observed in the muscles of fish species (*Prochilodus lineatus*, *Cyprinus carpio* and *Mugil cephalus*) from the river Rio de la Plata [7].

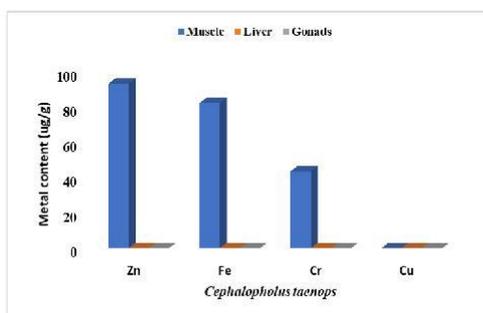


Fig. 2. Average metal content and Standard deviations of organs of the species *C. taeniops*.

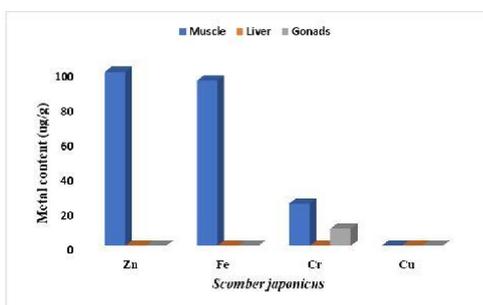


Fig. 3. Average metal content and Standard deviations of organs of the species *S. japonicus*.

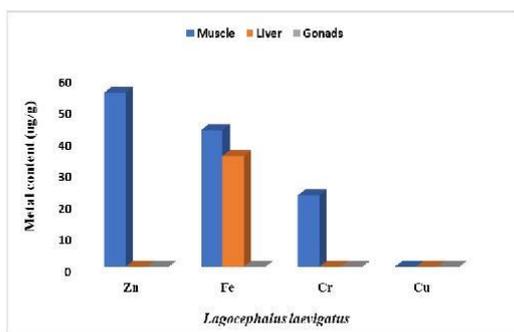


Fig. 4. Average metal content and Standard deviations of organs of the species *L. laevigatus*.

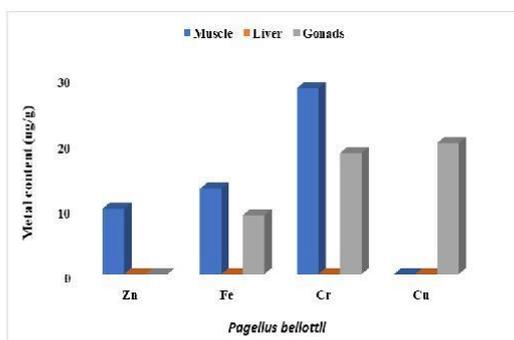


Fig. 5. Average metal content and Standard deviations of organs of the species *P. bellottii*.

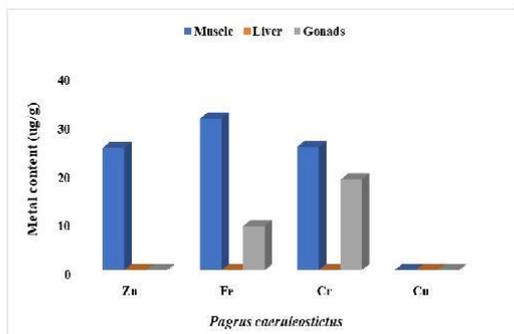


Fig. 6. Average metal content and Standard deviations of organs of the species *P. caeruleostictus*.

## V. DISCUSSION

The contents obtained for fish are higher than the standards established by the OMS/FAO for the zinc which is  $70 \text{ mg kg}^{-1}$  and for the chromium which is  $5.5 \text{ mg kg}^{-1}$  according to the CEE/R n466/2001 [21]. For iron the reference value is  $20 \text{ mg kg}^{-1}$ , which corresponds to the threshold tolerated in the foods destined to the consumption [22].

The differences noted on the metal concentrations between the species can be explained or depend on the living environment, the food, the mobility of fish or on other characters.

The accumulation of the four metals in the fish species *C.*

*taeniops*, *S. japonicus*, *L. laevigatus*, *P. bellottii*, *P. caeruleostictus* (Fig. 2) varies from one organ to another. The highest contents were given by the species *C. taeniops* (Ct) (Fig. 2) and *S. japonicus* (Fig. 3). However, the lowest amounts of metals were detected in the fish *P. bellottii* (Pb) (Fig. 5), *P. caeruleostictus* (Fig. 6). It is important to mention that, in general, the muscles are able to accumulate metals more than the other organs such as liver or gonads. The contents of heavy metals in the muscles, liver and gonads of the five species are above the acceptable limit recommended by the FAO and WHO but the amount of copper in the gonads of the species *P. bellottii*, is considered as the only exception.

The differences related about concentrations of metals between organs vary by order of magnitude according to the organs. These variations might come from the physiological functions of the different organs. Thus, the skin, an external organ, which is on direct contact with water, plays an essential role in the phenomena respiratory systems of fish. So, in case of pollution, the respiratory processes may be disturbed dramatically. After the skin, muscle is another organ that needs to be analyzed because it is the part of fish consumed by humans and involves many risks for health [23]. The liver seems to be more sensitive to environmental conditions, but his sensitivity depends on the nature and the type of the metals. Zn also plays an important role in human health and ecosystems because it constitutes an essential element (in the state of  $<0.01\%$ ) for the proper functioning of the metabolism of living organisms [24]. Indeed, it acts as a cofactor in metallo-enzymes by catalyzing the enzymatic reaction or by providing a structure three-dimensional active enzyme. It is also an essential element for a good functioning of any living organism. It is involved in the activity of many enzymes, and it is essential for a large number of functions or physiological situations, such as growth and cell multiplication, bone metabolism, wound healing, reproduction and fertility, immunity and taste, functioning brain and protection against free radicals [25].

The conditions of the coast of Sombédioune are getting more and more dynamic and difficult for the fishes, because they live in rocks exposed to extreme weather conditions. Another possible reason may come from the diet, which commonly constituted by contaminated food and then it facilitates the absorption of the heavy metals. In addition to this, we can mention the permanent discharges of urban and industrial wastewater onto the coast of soubmedioune that eventually expose to the metals. It is therefore reasonable to conclude that anthropogenic activities are responsible of the contamination of metals of the fish living in the Dakar coast.

## VI. CONCLUSION

This study shows that the contents of metals in the muscles, liver and gonads of the five species (*C. taeniops*, *S. japonicus*, *L. laevigatus*, *P. bellottii*, and *P. caeruleostictus*) are above the acceptable limit recommended by the FAO and WHO, except the level of copper in the gonads of the species *P. bellottii*. This accumulation of heavy metals, particularly in the muscles of fish, is one of the top concerns for human health. It has therefore become important for the government to control the importation of frozen fish more effectively and to educate public about the impact of the accumulation of

heavy metals in food and their consequences on human health.

The high amounts of metals found in the organs of the fish, revealed the real danger that this part of the Dakar coast presents, in term of fishing, and in conclusion, the consumption of fish from this area can cause a real public health problem.

#### ACKNOWLEDGMENT

The authors thank:

- Macherey Nagel who offered us the spectrophotometer and the standards kits.
- Mr. Paul NKENG from University of Strasbourg.
- The ministry of education and research of Senegal for the grant of Cheikh Tidiane Dione.

#### REFERENCES

- [1] Ndiaye B., Ndiaye M., Diop A., Cid B. P. Determination of methyl mercury in biological samples from Dakar coast using CV-AAS and a simple ultrasound method. *Research journal of chemistry and environment*, 2015, 19(4): 1-7.
- [2] Diagne I., Ndiaye M., Ndiaye B., Dione C. T., Dame C., Diop A., et al. Répartition des paramètres physico-chimiques et métalliques des eaux usées de Hann (Dakar) avec le milieu marin. *International journal of biological and chemical sciences*, 2017, 11(6), 3100-3109. French
- [3] Dame C., Ndiaye B., Ndiaye M., Diagne I., Dione C.T., Diop A. et al Comparative study of physicochemical parameters of wastewater discharged at the beaches of the Dakar coast. *African journal of environmental science and technology*, 2020, 14 (2): 64-69.
- [4] Dione C.T., Diagne I., Ndiaye M., Diebakate C., Ndiaye B., Diop A. Contamination métallique d'une espèce de poisson (Brama Brama) de la côte dakaroise. *European Scientific Journal*, 2018, 14(12), 374-383. French
- [5] UNEP/FAO/IAEA/IOC. Sampling of selected marine organisms and sample preparation for trace metal analysis: Reference method for marine pollution studies. 1984, 7, Rev. 2: 19 pp.
- [6] USFDA. 2013. Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometric determination of arsenic, cadmium, chromium, lead, mercury, and other elements in food using microwave assisted digestion. Version 1.0. In: elemental analysis manual for food and related products, U.S. FDA.
- [7] Colombo J., Bilos C. C., Lenicov M.R., Colautti D., Landoni P., Brochu C. Detritivorous fish contamination in the Rio de la Plata estuary: A Critical accumulation pathway in the cycle of anthropogenic compounds. *Can. J. Fish Aquat. Sci.*, 2020, 57, 1139–1150.
- [8] Nussey G., Van Vuren J.H.J., Du Preez H.H. Bioaccumulation of aluminum, copper, iron and zinc in the tissues of the moggel from Witbank Dam, Upper olifants river catchment (Mpumalanga). *S. Afr. J. Wildl. Res.*, 1999, 29, 130–144.
- [9] Wachs B. Concentration of heavy metals in fishes from the river Danube. *Zeitschrift für wasser- und abwasser-forschung*, 1982, 15, 43–49.
- [10] Karadede H., Oymak S. A., Ünlü E. Heavy metals in mullet, Liza abu and catfish, *Silurus triostegus*, from the Atatürk Dam Lake (Euphrates), *Turkey Environ. Int.*, 2004, 30, 183–188.
- [11] Allen-Gil S.M., Ford J., Lasorsa B.K., Monetti M., Vlasova T., Landers D.H. Heavy metal contamination in the Taimyr Peninsula, Siberian Arctic. *Science of the total environment*, 2003, 301(1-3): 119–138.
- [12] Usero J., Izquierdo C., Morillo J., Gracia I. Heavy metals in fish (*Solea vulgaris*, *Anguilla anguilla* and *Liza aurata*) from salt Marshes on the southern atlantic coast of Spain. *Environment international*, 2003, 29, 949-956.
- [13] Andreji J., Stranai I., Masanyi P., Valent M. Concentration of selected metals in muscle of various fish species. *Journal of environmental science and health, Part A*, 2005, 40(4), 899–912.
- [14] Nussey G., Van Vuren J.H.J., Du Preez H.H. Bioaccumulation of chromium, manganese, nickel and lead in the tissues of the Moggel, *labeo umbratus* (Cyprinidae), from Witbank Dam, Mpumalanga. *Water S.A.*, 2000, 26, 269–284.
- [15] Raymond A., Wuana and Felix E., Okieimen. Heavy metals in contaminated soils: A Review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *International Scholarly Research network, ISRN Ecology*, 2011, Article ID 402647, 20 pages.
- [16] Silvia M., Olga P., Alfredo S., Yovana S., Dinoraz V., Vicenta D., et al. Assessment of metal levels in food stuffs from the region of Valencia (Spain). *Toxicology reports*, 2018, 5, 654-670.
- [17] Kareem O.K., Orisasona O., Olanrewaju A.N. Determination of heavy metal levels in some commonly consumed frozen fish in Ibadan, Southwest. *Nigeria research journal of environmental toxicology*, 2016, 10(1): 82-87.
- [18] Igwemmar N.C., Kolawole S.A., Odunoku S.O. Heavy metal concentration in fish species sold in Gwagwalada market, Abuja. *International journal of science and research*, 2013, 2, 7-9.
- [19] Uhturhan E., Kucuksezgin F. Heavy Metal contaminants in red Pandora (*Pagellus erythrinus*) Tissues from the eastern Aegean Sea, *Turkey water research*, 2007, 41, 1185-1192.
- [20] Karadede H., Ünlü E. Concentrations of some heavy metals in water, sediment and fish species from the Atatürk Dam Lake (Euphrates), *Turkey chemosphere*, 2000, 41, 1371–1376.
- [21] FAO/WHO. Evaluation of certain contaminants in food: Seventy-second report of the joint FAO/WHO Expert committee on food additives. *WHO technical report series*, 2011, 959.
- [22] C.E. Communautés européennes numéro 221/2002 de la commission du 6 février 2002 portant fixation de teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires. *Journal officiel des communautés européennes*, 2002, 37/4, 37/5 and 37/6.
- [23] El Morhit A., Belghity D. Contamination métallique de *Pagellus arcanus*, *Sardina pilchardus* et *Diplodus vulgaris* de la côte atlantique sud (Maroc). *Larhyss journal*, 2013, 14, 131 148. French.
- [24] Tahiri L. Contamination métallique de *Mytilus galloprovincialis* et des sédiments au niveau de l'estuaire de Bouregreg (Maroc). *Water Qual. Res. J.*, 2005, 40(1), 111-119. French.
- [25] El Morhit, M., Fekhaoui M., El Abidi A., Yahyaoui A., Hamdani A. Impact des activités humaines sur la dégradation de la qualité des sédiments de l'estuaire de Loukkos. *Déchets Sciences et Techniques, Revue française d'écologie industrielle*, 2012, 61, 8-17. French.



## Determination of the Chromium (VI) Content in Five Species of Fish from Soumbédioune Beach (Dakar/Senegal)

Cheikh Tidiane Dione<sup>1,2</sup> · Ibrahima Diagne<sup>1</sup> · Momar Ndiaye<sup>1</sup> · Maurice Millet<sup>2</sup> · Cheikhna Diebakate<sup>3</sup> · Birame Ndiaye<sup>1</sup> · Olivier Delhomme<sup>2</sup> · Seydou Ba<sup>1</sup> · Dame Cisse<sup>1</sup> · Maoudo Hane<sup>1</sup> · Mame Mor Dione<sup>1</sup> · Sitor Diouf<sup>1</sup> · Abdoulaye Diop<sup>1</sup>

Received: 18 October 2021 / Accepted: 5 February 2022  
© The Tunisian Chemical Society and Springer Nature Switzerland AG 2022

### Abstract

Coastal waters can be considered critical habitats for fish species which are considered to be bioindicators of environmental quality. Thus, the evaluation of metal contamination in marine organisms, in particular fish, makes it possible to predict a possible contamination of humans. Soumbédioune beach, a landing place for fishery products, is home to canal IV which drains urban wastewater from part of the Dakar region. Cr can be very hazardous to human health when present in the environment at high concentrations. We evaluated the Cr<sup>6+</sup> contents in five species of fish caught in this area by UV-visible spectrophotometry. The results obtained show that the average concentrations for the first campaign vary from 11.06 µg/g with *Pagellus bellottii* (P.b) to 40.64 µg/g with *Lagocephalus laevigatus* (L.l). However, the values found are much higher than the standard established by the EEC/R No.466/2001 for Cr (VI) which was 5.5 µg/g.

**Keywords** Spectrophotometry · Contamination · Fish · Cr(VI) · Soumbédioune

### 1 Introduction

The marine environment is a very useful area but it is exposed to metal pollution. It must be preserved against any pollutant, in particular heavy metals [arsenic (As), cadmium (Cd), chromium (Cr), copper (Cu), manganese (Mg), mercury (Hg), nickel (Ni), lead (Pb)...]. Some of these metals exist naturally and others are released directly into the aquatic environment by human activity, resulting in metallic pollution of the marine environment.

Contamination by heavy metals is considered a serious problem given their toxicities and cumulative effects in the trophic chain. Thus, the evaluation of the metallic

contamination of marine organisms makes it possible to take into account the quality of the water in these areas [1].

Micropollutants (PAHs, PCBs, pesticides, pharmaceutical products...) enter the body of fish through two main routes: an airway (gills, skin or direct absorption from the intestinal mucosa) and a digestive or trophic route by ingestion of contaminated prey.

Cr is a relatively high atomic mass chemical element that is toxic even at low doses, especially if it has a cumulative effect upon repeated ingestion through food [2]. Cr is found naturally in small amounts in all types of rocks and soils as solid and relatively inert Cr<sup>3+</sup>. Although more than 40 minerals containing chromium have been identified, and chromium is among the most abundant elements on earth, it is generally only found in trace amounts (at concentrations below 1000 µg/g) in soil and surface rocks (earth's crust). It is carried into the aquatic environment in limited quantities by the alteration and erosion of these materials [3]. Cr(VI) has been classified as a kind of potential carcinogen substance [4] and WHO recommends the permissible limit in potable water is 50 µg/L [5].

Anthropogenic wastes released to the environment may contain Cr<sup>3+</sup> and Cr<sup>6+</sup>. These wastes are caused by the combustion of fuel, the transformation of chemicals

✉ Momar Ndiaye  
momndiaye@gmail.com

<sup>1</sup> Faculty of Science and Technology, Laboratory of Physical Organic Chemistry and Environmental Analysis (LCPOAE), UCAD, Dakar, Senegal

<sup>2</sup> Institute of Chemistry and Processes for Energy, Environment and Health (ICPEES, UMR 7515 CNRS), 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 3, France

<sup>3</sup> Faculty of Science and Technology, Department of Animal Biology, UCAD, Dakar, Senegal

etc. [6]. Industries such as leather tanning, electroplating, wood preservation, paint manufacturing, metal plating, steel manufacturing increase the heavy metal content (Cr(VI)) in the environment through the waste outlet [7].

Cr (VI) is used primarily in metallurgy, but also in refractory technology, the chemical industry, metal processing, tannery, dyeing, ceramics, glassmaking and photography.

Cr<sup>6+</sup> is known to be the most mobile form of chromium in terrestrial and aquatic environments, while Cr<sup>3+</sup> is generally not transported over great distances due to its low solubility and tendency to be absorbed within the pH range typical for soils and natural waters [8].

Cr accumulates mainly in the lungs and is highly toxic. Cr (VI) enters cells through the ion transport system. It is reduced to Cr<sup>3+</sup>, once inside the cell. This reduced form of chromium is probably an ultimate genotoxic agent. It is likely to induce breaks in the DNA double strand [9–11].

To this end, several studies have been carried out to assess the degree of metallic contamination of marine organisms [12, 13] and particularly on metallic pollution in different species of edible fish [14–18].

Fish attract attention because they are at the top of the food chain in the aquatic environment and can therefore directly affect human health. These fish are able through metabolism to accumulate environmental pollutants in some of their organs. They are chosen as an indicator of environmental quality. Some of their organs such as the liver, the gills, the flesh, and the gonads are used for toxicological studies in order to quantify the metal contents [19].

Metals accumulate in organisms, particularly in the flesh of fish, and pose a threat to terrestrial and aquatic fauna and to consumers at the top of the trophic chain [12].

Cr is a naturally occurring metallic element that can be found in food. Fish can ingest food contaminated with chromium which can pass through the gastrointestinal tract and end up in the liver [20]. In addition, fish are particularly prone to pollution and to the degradation of their living

environment and particularly to sediments which can accumulate chemical contaminants [21].

Standardized determination methods for Cr (VI) in water are based on colorimetric reactions. There are other methods such as LC–ICP–MS coupling method, high performance liquid chromatography (HPLC) coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS), A coupled ion chromatography (IC) method at ICPMS....

The aim of this study is to determine the Cr (VI) concentrations in the muscles of five species of fish (*Cephalopholus taeniops*, *Scomber japonicus*, *Lagocephalus laevigatus*, *Pagellus bellottii*, *Pagrus caeruleostictus*) from Soumbédioune beach to assess their levels of contamination.

## 2 Material and Methods

### 2.1 Study Site

The Dakar region is an important economic hub in Senegal due to its high concentration of light and heavy industries located by the sea. This region has several wet depressions including the coasts. It is with this in mind that we were interested in evaluating the metallic bioaccumulation of fish from Soumbédioune bay, located in the Medina district of Dakar on the western corniche. Soumbédioune beach, a landing place for fishery products, is home to canal IV which drains urban wastewater from part of the Dakar region.

The Dakar region, which hosts the study site (Fig. 1), lies between 17° 10 and 17° 32 W longitude and 14° 53 and 14° 35 N latitude. It is limited to the east by the region of Thiès and by the Atlantic Ocean in its northern, western and southern parts, with a population of 3, 938, 358 inhabitants.

### 2.2 Sampling

In this study, the studied fish (*Cephalopholus taeniops*, *Scomber japonicus*, *Lagocephalus laevigatus*, *Pagellus*

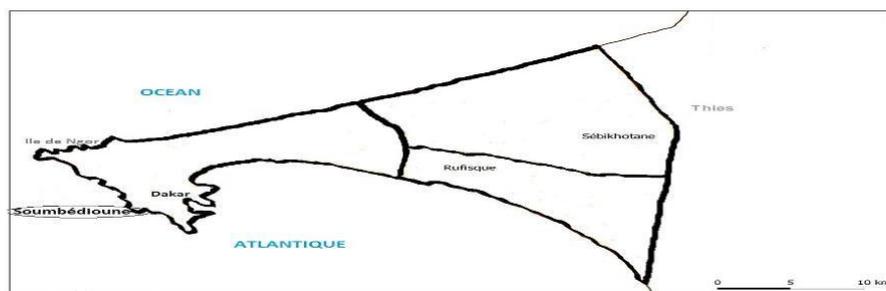


Fig. 1 Fish collection site

**Table 1** Biometric characteristics of the fish species studied over the whole of the two campaigns

Fish species	n	Length (mm)		Weight (g)	
		Mean $\pm$ SD	Min–Max	Mean $\pm$ SD	Min–Max
<i>Cephalopholis taeniops</i> (C.t)	30	183.6 $\pm$ 20.7	85–217	123.3 $\pm$ 11.5	97.9–157.5
<i>Lagocephalus laevigatus</i> (L.l)	30	301.6 $\pm$ 14.2	252–370	377.2 $\pm$ 42.1	275–542.9
<i>Scomber japonicus</i> (S.j)	30	338.8 $\pm$ 21.4	280–397	400.9 $\pm$ 48.3	212.1–520.9
<i>Pagellus bellottii</i> (P.b)	30	247 $\pm$ 12.3	237–270	255.3 $\pm$ 7	196.3–300.3
<i>Pagrus caeruleostictus</i> (P.c)	30	275.6 $\pm$ 1.9	248–296	341.9 $\pm$ 28.6	256.3–440.1

C.t *C. taeniops*, S.j *S. japonicus*, L.l *L. laevigatus*, P.b *P. bellottii*, P.c *P. caeruleostictus*

*bellottii*, *Pagrus caeruleostictus*) were collected from the bay of Soumbédioune (Fig. 1) in the Dakar coast (Senegal) during two campaigns. The first campaign runs from December 2018 to February 2019 and the second covers the period from December 2019 to February 2020. For each campaign, we sampled 75 individuals of fish. The fish species (n = 150 individuals) for the two campaigns were measured by standard methods used in ichthyology.

They were transported to the laboratory and then stored in the refrigerator at  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  before preparation. Then the fish were thawed at room temperature, we measured the weights and lengths (Table 1) before being dissected for analysis [22].

## 2.3 Analysis Method

### 2.3.1 Preparation of Samples

Fish samples were dissected for muscle removal as recommended by UNEP/FAO/IOC/IAEA, 198 [23]. The muscles were carefully placed in washed petri dishes and dried at  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 72 h [24]. Teflon mortar was used for pulverizing and homogenizing tissues prior to digestion [25].

### 2.3.2 Chemical Products

All reagents used were of analytical grade. Ultrapure water (Millipore Milli-Q system) was used for the preparation and dilution of the solutions. All glass capsules were soaked in 1.5% (v/v)  $\text{HNO}_3$  for 24 h and then rinsed with ultra-pure distilled water before being used for Cr analysis. Ultrapure grade nitric acid (65% by mass) was used for sample digestion.

### 2.3.3 Metal Extraction

For mineralization, a small portion of dry fish sample (approximately 0.5 g) was used with 4 mL of concentrated nitric acid  $\text{HNO}_3$  (14 N) then placed in the oven at  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 60 min for the tissue digestion and total acid evaporation [26]. The product of the digestion is recovered with distilled water and taken up in a 50 mL volumetric flask by adding

distilled water. The analyses were performed by UV–visible spectrophotometry using the PF-11 photometer (Macherey Nagel). It was done according to colorimetric methods from kits.

### 2.3.4 Preparation of Blank and Sample

The blank was deionized water or test sample without standards.

The preparation of the sample to be analyzed consists of adding reagents to 5 or 10 mL of the prepared solution. This is a metered addition analysis method that requires compliance with the reading time prescribed in the analysis protocol and ensuring homogeneity of the solution to be assayed.

The device has several methods of reading the content of the element to be assayed: VISOCOLOR, VISOCOLOR ECO or NANOCOLOR. The method to choose depends on each element and its measurement is displayed directly on the screen of the device. The LOD was  $0.2\text{ }\mu\text{g/g}$ .

### 2.3.5 Statistical Analyzes

The data obtained was subjected to an analysis of variance (ANOVA) to study the different levels of heavy metals in the muscles of five species of fish. Duncan's multiple range test was used to separate the differences between the means. The level of statistical significance was set at  $p < 0.05$  using SPSS version 17.

## 3 Results and Discussion

The results of the analyzes of the average Cr (VI) contents for a series of five measurements and their standard deviations are collected in Table 2.

For the first campaign, the Cr (VI) contents for the months of December 2018 and January 2019 varied from  $14.5\text{ }\mu\text{g/g}$  with the species *P. bellottii* to  $57.68\text{ }\mu\text{g/g}$  with *L. laevigatus*. These values have not changed for these two months. For the month of February 2019, the values vary from  $2.60\text{ }\mu\text{g/g}$  with the species *P. caeruleostictus* to  $8.60\text{ }\mu\text{g/g}$  with *L. laevigatus*. The average values obtained vary from

**Table 2** Cr<sup>6+</sup> content in five fish species from Soubédioune bay

Months	Campaign 1				Campaign 2			
	Dec	Jan	Feb	M±SD	Dec	Jan	Feb	M±SD
Fish species Content in µg/g dry weight								
<i>Cephalopholus taeniops</i> (C.t)	19.75	19.75	6.50	15.33±7.65	0.80	0.78	3.08	1.55±1.32
<i>Pagellus bellottii</i> (P.b)	14.50	14.50	4.20	11.06±5.94	0.94	1.68	1.93	1.51±0.52
<i>Lagocephalus laevigatus</i> (L.l)	56.68	56.67	8.60	40.64±27.75	1.20	3.00	1.35	1.85±0.99
<i>Pagrus caeruleostictus</i> (P.c)	57.50	57.51	2.60	39.20±31.69	0.68	0.94	3.14	1.58±1.35
<i>Scomber japonicus</i> (S.j)	30.67	30.66	4.33	21.89±15.20	1.58	1.40	1.42	1.46±0.09

11.06 µg/g with the species *P. bellottii* to 40.64 µg/g with *L. laevigatus* (Table 2).

For the second campaign, the levels for the month of December 2019 vary from 0.68 µg/g with the species *P. caeruleostictus* to 1.58 µg/g with the species *S. japonicus*; for the month of January 2020 they vary from 0.78 µg/g with the species *C. taeniops* to 3.00 µg/g with the species *L. laevigatus*. For the month of February 2020, the levels obtained vary from 1.42 µg/g with the species *S. japonicus* to 3.14 µg/g with the species *P. caeruleostictus*. The average contents obtained vary from 1.46 µg/g with the species *S. japonicus* to 1.85 µg/g with the species *L. laevigatus* (Table 2).

For the first campaign, all the average values obtained for all the species studied greatly exceed the value recommended by EEC/R No.466/2001 for Cr (VI), which was 5.5 µg/g [27]. However, all the values obtained for the second campaign in all the species remain below the standard.

For the first campaign, the high Cr (VI) contents were obtained for all species in December 2018 and January 2019; and the low levels recorded in February 2019. The Cr (VI) contents have decreased over time. For this campaign, the accumulation of Cr (VI) is greater in the species *L. laevigatus* and *P. caeruleostictus*, the species *P. bellottii* has a low accumulation of chromium compared to the species *S. japonicus* and *C. taeniops* which record average accumulations (Fig. 2).

However, for the second campaign, the build-up is varied. At the level of the species *C. taeniops*, *P. bellottii* and *P. caeruleostictus*, the accumulation in February 2020 is

greater than those for the months of December 2019 and January 2020. For the species *L. laevigatus*, we noted that the accumulation is more important in the month of January 2020 (Fig. 2). These variations could come from physiological functions, from the size of the fish; the individuals sampled were the largest in size. They live in coastal areas and close to the shore, on sandy or muddy bottoms. Its flesh is very delicate; nevertheless, in some regions such as the Pacific and the Indian Ocean, it is toxic (especially the skin and viscera). For the species *S. japonicus*, the most important accumulation is obtained in the month of December 2019.

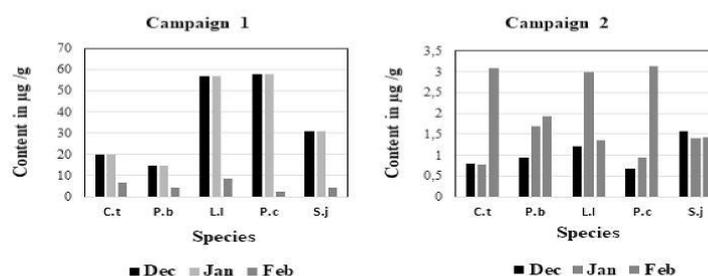
The results obtained during this study show that the average contents recorded for the first campaign greatly exceed those obtained for the second campaign. The species *L. laevigatus* and *P. caeruleostictus* are the most affected. The species *P. bellottii* remains the least affected in this study; *C. taeniops* and *S. japonicus* species remain insensitive to Cr (VI) bioaccumulation (Fig. 3).

All values recorded in all species for the first campaign greatly exceed the limit value. However, the values obtained for the second campaign remain below the limit value.

These variations can come from the physiological functions of different species.

In addition Cr (VI) is a toxic element and not essential for the growth of fish.

Lower values were reported in muscles of *Lisa aurata*, *Solea vulgaris* and *Anguilla anguilla* (0.029–0.038, 0.033–0.045 and 0.143–0.368 µg/g wet weight, respectively) from the southern Atlantic coast of Spain [28].

**Fig. 2** Variation of the Cr<sup>6+</sup> content as a function of time in each species for the two campaigns

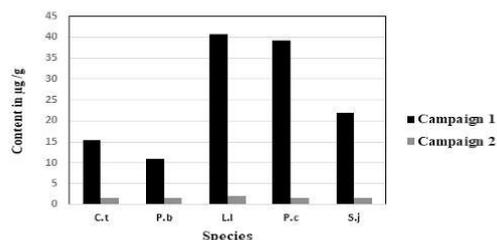


Fig. 3 Variation of average Cr<sup>6+</sup> contents in fish species

Ribeiro et al. [29] had found a maximum value of 1.46 µg/g of dry weight in a station near the Camargue (France). While concentrations similar to ours results instead were recorded in the muscles of fish from the Moroccan coasts where the maximum content was 12.62 µg/g dry weight [30].

As well, very high Cr<sup>6+</sup> concentrations (5.57–197.12 µg/g dry weight) have been reported in the muscles of *Labeo umbratus* upstream of the Olifants river (South Africa) [31].

Our previous studies had shown Cr (VI) contents which varied from 9.3 to 77.5 µg/g dry weight in the muscles of *Brama brama* from the same site [24].

Differences in metal concentrations between species may be related to habitat, fish mobility, diet, or other behavioral characteristics.

Cr is a metallic element of natural origin which can be present in foodstuffs by natural causes. Fish ingest food contaminated with chromium which passes through the gastrointestinal tract and is distributed, accumulated or detoxified by the liver [32]. This metal is absorbed by the gills and carried by the blood to the liver where it is detoxified and excreted as bile before reaching the flesh, leading to lower toxicity of heavy metals in the flesh [33].

Metal contamination of fish in Soumbédioune Bay may be due to discharges of wastewater from the western canal, urban faecal water discharges and solid household waste discharged directly into the sea by residents.

The results of the present study show an advanced state of degradation of the Soumbédioune coast.

#### 4 Conclusion

This study showed that the levels of Cr (VI) in the muscles of five species of fish (*Cephalopholus taeniops*, *Scomber japonicus*, *Lagocephalus laevigatus*, *Pagellus bellottii*, *Pagrus caeruleostictus*) are above the acceptable limit recommended by the EEC for the first campaign, however, the values obtained for the second campaign remain low.

The high Cr (VI) contents found in the various species have revealed the real danger presented by this part of the Dakar coastline, which is used for fishing and for landing fishery products. This accumulation of Cr (VI) in the muscles of fish is of great concern to human health. It has therefore become relevant for the state to monitor anthropogenic pollution of the Dakar coasts and to raise public awareness on the impact of the accumulation of heavy metals in food and on human health.

**Acknowledgements** The authors thank: Macherey NAGEL who offered us the spectrophotometer and the standard kits. Mr. Paul NKENG from the University of Strasbourg. The ministry of education and research of Senegal for the grant of Cheikh Tidiane Dione.

**Funding** This study was funded by Society of the Friendly Sons of St. Patrick for the Relief of Emigrants from Ireland.

#### References

1. El-Morhit M, Belghity D, El-Morhit A (2013) Contamination métallique de *Pagellus Acarne*, *Sardina Pilchardus* et *Diplodus Vulgaris* de la côte atlantique sud (MAROC). *Larhyss J* 10(14):131–148 (ISSN 1112-3680)
2. Chaffai-Hamza A (1993) Bioaccumulation métallique et méthalothionéines chez des poissons de la côte de Sfax (Golfe de Gabès), Doctorat de spécialité, Université de Sfax, p 168
3. Diagne I (2012) Contamination des moules et des sédiments des cotes de la région de Dakar par certains métaux (cadmium, chrome, plomb): application au dosage du cadmium, chrome, plomb par la spectrométrie d'émission atomique par arc électrique. Université CHEIKH ANTA DIOP de Dakar, DEA, p p58
4. Vinu R, Madras G (2008) Kinetics of simultaneous photocatalytic degradation of phenolic compounds and reduction of metal ions with Nano-TiO<sub>2</sub>. *Environ Sci Technol* 42:913–919
5. WHO (1996) Chromium in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. World Health Organization, Geneva, p 8. (WHO/SDE/WSH/03.04/04)
6. Mukherjee A, Kundu S, Chatterjee D et al (2021) A critical review on photoreduction using metal–organic frameworks: kinetics, pH and mechanistic studies and anthropogenic/natural sources of Cr(VI). *Chem Afr*. <https://doi.org/10.1007/s42250-021-00295-z>
7. Mukherjee A, Chowdhury A, Adak MK, Khatun J, Dhak P, Dhak D (2020) Adsorption de fluorure et photoréduction de Cr(VI) à l'aide de déchets miniers hétérogènes modifiés à l'Al<sup>3+</sup>, une approche in-situ. *J Environ Chem Eng* 8(3):103759. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103759>
8. Government of Canada (1994) Canadian Environmental Protection Act Priority Substances List Assessment, Report chromium and its compounds. ISBN: 0-662-22046-3, Cat. No.: En 40-215/39E
9. Nriagu JD (1990) Global metal pollution: poisoning the biosphere. *Environment* 32:7–11
10. INERIS (2005) Fiches de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, chrome et ses dérivées. INERIS-DRC-01-05590-00DF253.doc
11. INERIS (2010) Action substance: chrome hexavalent, n°DRC-09-104007-13140A
12. Azam I, Afsheen S, Zia A, Javed M, Saeed R, Sarwar MK, Muni B (2015) Evaluating insects as bioindicators of heavy metal

- contamination and accumulation near industrial area of Gujrat, Pakistan. Hindawi Publishing Research International, vol 2015, 11 p
13. Belhoucine F, Alioua A, Bouhadiba S, Boutiba Z (2014) Impact of some biotics and abiotics factors on the accumulation of heavy metals by a biological model *Merluccius merluccius* in the bay of oran in Algeria. *J Bio Environ Sci* 5(6):33–44
  14. Pierrone F, Baudrimont M, Bossy A, Bourdineaud JP, Brethes D, Elie P, Massabuau JC (2007) Impairment of lipid storage by cadmium in the European Eel (*Anguilla anguilla*). *Aquat Toxicol* 81:304–311
  15. Pierrone F, Baudrimont M, Gonzalez P, Bourdineaud JP, Elie P, Massabuau JC (2007) Common pattern of gene expression in response to hypoxia or cadmium in the gills of the European Glass Eel (*Anguilla anguilla*). *Environ Sci Technol* 41(8):3005–3011
  16. Pierrone F, Baudrimont M, Lucia M, Durrieu G, Massabuau JC, Elie P (2008) Cadmium uptake by the European Eel: trophic transfer in field and experimental investigations. *Ecotoxicol Environ Saf* 70(1):10–19
  17. Bird DJ, Rotchell JM, Hesp SA, Newton LC, Hall NG, Potter IC (2007) To what extent are hepatic concentrations of heavy metals in *Anguilla anguilla* at a site in a contaminated estuary related to body size and age and reflected in the metallothioneine concentrations? *Environ Pollut* 20:1–11
  18. Uluturhan E, Kucuksezgin F (2007) Heavy metal contaminants in Red Pandora (*Pagellus erythrinus*) tissues from the Eastern Aegean Sea, Turkey. *Water Res* 41:1185–1192
  19. Phillips DJH (1995) The chemistries and environmental fates of trace metals and organochlorines in aquatic ecosystems. *Mar Pollut Bull* 31(4–12):193–200
  20. Wuana RA, Okieimen FE (2011) Heavy metals in contaminated soils: review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *Int Sch Res Netw ISRN Ecol* 2011:20
  21. Cissé D, Ndiaye M, Ndiaye B, Diagne I, Dione CT, Hane M, Diop A (2021) Evaluation de la contamination des sédiments marins du littoral de Dakar (Sénégal) par le chlore et les éléments métalliques (Cu, Zn et Cr). *Journal Européen des Sciences Appliquées* 9(2):107–114. <https://doi.org/10.14738/aivp.92.9434>
  22. Bi B, Liu X, Guo X, Lu S (2018) Occurrence and risk assessment of heavy metals in water, sediment, and fish from Dongting Lake, China. *Environ Sci Pollut Res* 25:34076–34090
  23. UNEP/FAO/IAEA/IOC (1984) Sampling of selected marine organisms and sample preparation for trace metal analysis: reference method for marine pollution studies. Revision 2(7):19
  24. Dione CT, 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(12):374–383
  25. Ndiaye B, Ndiaye M, Pérez CB, Diop A, Diagne I, Cissé D, Dione CT, Hanne M (2020) Trace metals in mussels *Mytilus galloprovincialis* from Dakar coast (Senegal). *Am J Anal Chem* 11:137–145
  26. Gray PJ, Cunningham W (2009) Inductively coupled plasma collision cell quadrupole mass spectrometric determination of extractable Arsenic, Cadmium, Chromium, Lead, Mercury, and other elements in food using microwave-assisted digestion: results from an FDA interlaboratory study. *J AOAC Int* 102(2):590–604
  27. C.E. Communautés européennes numéro 221/2002 de la commission du 6 février 2002, portant fixation de teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires. *Journal officiel des communautés européennes*, 2002, 37/4, 37/5 and 37/6
  28. Usero J, Izquierdo C, Morillo J, Gracia I (2003) Heavy metals in fish (*Solea vulgaris*, *Anguilla anguilla* and *Liza aurata*) from salt marshes on the southern Atlantic coast of Spain. *Environ Int* 29:949–956
  29. Ribeiro OCA, Vollaire Y, Sanchez-Chardi A, Roch H (2005) Bioaccumulation and the effects of organochlorine pesticides, PAH and heavy metals in the Eel (*Anguilla anguilla*) at the Camargue. Nature Reserve, France. *Aquat Toxicol* 74:53–69
  30. El-Morhit M, Fekhaoui M, El-Abidi A, Ahmed Y (2013) Contamination métallique d'Anguilla anguilla L. au niveau de l'estuaire du Loukkos (Maroc). *Bulletin de l'Institut Scientifique Rabat Section Sciences de la Vie* 35:111–118
  31. Colombo JC, Bilos C, Lenicov MR, Colautti D, Landoni P, Brochu C (2000) Detritivorous fish contamination in the Rio de la Plata estuary: a critical accumulation pathway in the cycle of anthropogenic compounds. *Can J Fish Aquat Sci* 57:1139–1150
  32. Wuana RA, Okieimen FE (2011) Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *Int Sch Res Netw Ecol* 2011:20
  33. Silvia M, Olga P, Alfredo S, Yovana S, Dinoraz V, Vicenta D, Guillermina F, Vicent Y (2018) Assessment of metal levels in food stuffs from the region of valencia (Spain). *Toxicol Rep* 5:654–670



Détermination de la teneur des polluants organiques et des métaux lourds dans les poissons provenant des baies de la côte de Dakar (Soubédioune et Hann)

**RESUME**

Dans ce travail, nous nous sommes proposés d'étudier la contamination, de certaines espèces de poissons provenant des côtes de la région de la Dakar, par les métaux lourds et les polluants organiques (pesticides, PCBs et HAPs). Les échantillons de poissons sont prélevés entre 2018 et 2021 dans les sites de Hann et de Soubédioune, qui abritent des canaux d'évacuation, des eaux usées, traversant une bonne partie de la ville. Ces sites ont été choisis à cause des activités qui s'y déroulent. Les espèces de poissons collectées dans ces deux sites sont côtières et commercialisées. Les ETM ont été dosés par la spectrophotométrie à l'aide du photomètre PF-11. Une méthode basée sur l'extraction QuEChERS et la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MSMS) a été développée pour la détermination des polluants organiques. La méthode développée présente de bons taux de récupération, une bonne précision, une bonne sensibilité et une bonne linéarité. Elle présente une bonne répétabilité et une reproductibilité. Les teneurs en métaux trouvées dans les deux sites sont nettement inférieures aux normes établies par la FAO et la CEE. Cependant les teneurs en pesticides dépassent largement la LMR (EC, 2018) dans les aliments. De même, les concentrations des HAPs et des PCBs sont supérieures aux limites, admises, définies par l'Union Européenne (UE) ( $30\mu\text{g}\cdot\text{Kg}^{-1}$ ). Ainsi la présence de ces composés, dans ces espèces, pourrait être associée aux facteurs biotiques et anthropiques. Cela peut être dû à leurs habitats spécifiques et leurs habitudes alimentaires. Il faut noter que les POPs peuvent rester pendant de longues périodes dans les milieux aquatiques, être transférés dans les chaînes alimentaires, s'accumuler dans les organes des poissons et enfin atteindre les consommateurs. Cette étude a montré la présence des polluants organiques persistants et de métaux lourds dans les poissons provenant des sites de Hann et de Soubédioune. Elle prouve aussi le danger réel que présente cette partie du littoral dakarais qui est constitué de zones utilisées pour la pêche et le débarquement de produits halieutiques.

**Mots clés :** Pollution, ETM, Pesticides, HAPs, PCBs, Poissons, Hann, Soubédioune, Extraction QuEChERS, Photomètre PF-11, GC/MSMS.

**ABSTRACT**

In this work, we propose to study the contamination, of certain species of fish from the coasts of the Dakar region, by heavy metals and organic pollutants (pesticides, PCBs and PAHs). The fish samples are taken between 2018 and 2021 in the sites of Hann and Soubédioune, which are home to evacuation channels, wastewater, crossing a good part of the city. These sites were chosen because of the activities that take place there. The fish species collected in these two sites are coastal and marketed. The heavy metals were measured by spectrophotometry using the PF-11 photometer. A method based on QuEChERS extraction and gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC/MSMS) has been developed for the determination of organic pollutants. The developed method presents good recovery rates, good precision, good sensitivity and good linearity. It has good repeatability and reproducibility. The metal contents found in the two sites are significantly lower than the standards established by the FAO and the EEC. However, pesticide levels greatly exceed the MRL (EC, 2018) in food. Similarly, the concentrations of PAHs and PCBs are above the accepted limits defined by the European Union (EU) ( $30\mu\text{g}\cdot\text{Kg}^{-1}$ ). Thus the presence of these compounds, in these species, could be associated with biotic and anthropogenic factors. This may be due to their specific habitats and feeding habits. It should be noted that POPs can remain for long periods in aquatic environments, be transferred in food chains, accumulate in fish organs and finally reach consumers. This study showed the presence of persistent organic pollutants and heavy metals in fish from the sites of Hann and Soubédioune. It also proves the real danger presented by this part of the Dakar coast which is made up of areas used for fishing and the landing of fish products.

**Keywords :** Pollution, ETM, Pesticides, PAHs, PCBs, Fish, Hann, Soubédioune, QuEChERS extraction, PF-11 photometer, GC/MSMS.

---