

UNIVERSITÉ MONTPELLIER I

Unité de Formation et de Recherche Pharmaceutiques

**EXPOSITION AU MERCURE, À L'ARSENIC ET AU SÉLÉNIUM DE
L'ÉCOSYSTÈME ET DES POPULATIONS RIVERAINES DE LA LAGUNE
ABY (CÔTE D'IVOIRE – GHANA): Recherche de bioindicateurs**

Thèse présentée pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ MONTPELLIER I

EN COTUTELLE AVEC L'UNIVERSITÉ DE COCODY (CÔTE D'IVOIRE)

École doctorale : Sciences de la Terre et de l'Eau

Formation doctorale : Hydrologie (Sciences de l'Eau et Aménagement)

Groupe des disciplines pharmaceutiques du CNU 40^e section

Sciences du Médicament (Hygiène - Environnement)

par

JEAN STÉPHANE CLAON

Docteur d'État en Pharmacie

*Assistant à l'UFR des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques
(Université de Cocody – Côte d'Ivoire)*

Soutenue le 9 juillet 2004

Devant le jury composé de :

Mme Claude CASELLAS, <i>Professeur, Université Montpellier I</i>	Examineur
M. Germain GOURÈNE, <i>Professeur, Université d'Abobo – Adjamé</i>	Rapporteur
M. Luc KOUADIO, <i>Professeur, Université de Cocody</i>	Co-directeur de thèse
M. Bernard LEGUBE, <i>Professeur, Université de Poitiers</i>	Rapporteur
Mme Martine POTIN-GAUTIER, <i>Professeur, Université de Pau</i>	Président
M. André RAMBAUD, <i>Professeur, Université Montpellier I</i>	Directeur de thèse
M. Daniel SESS, <i>Professeur, Université de Cocody</i>	Examineur

UNIVERSITÉ MONTPELLIER I

Unité de Formation et de Recherche Pharmaceutiques

**EXPOSITION AU MERCURE, À L'ARSENIC ET AU SÉLÉNIUM DE
L'ÉCOSYSTÈME ET DES POPULATIONS RIVERAINES DE LA LAGUNE
ABY (CÔTE D'IVOIRE – GHANA): Recherche de bioindicateurs**

Thèse présentée pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ MONTPELLIER I

EN COTUTELLE AVEC L'UNIVERSITÉ DE COCODY (CÔTE D'IVOIRE)

École doctorale : Sciences de la Terre et de l'Eau

Formation doctorale : Hydrologie (Sciences de l'Eau et Aménagement)

Groupe des disciplines pharmaceutiques du CNU 40^e section

Sciences du Médicament (Hygiène - Environnement)

par

JEAN STÉPHANE CLAON

Docteur d'État en Pharmacie

*Assistant à l'UFR des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques
(Université de Cocody – Côte d'Ivoire)*

Soutenue le 9 juillet 2004

Devant le jury composé de :

Mme Claude CASELLAS, <i>Professeur, Université Montpellier I</i>	Examineur
M. Germain GOURÈNE, <i>Professeur, Université d'Abobo – Adjamé</i>	Rapporteur
M. Luc KOUADIO, <i>Professeur, Université de Cocody</i>	Co-directeur de thèse
M. Bernard LEGUBE, <i>Professeur, Université de Poitiers</i>	Rapporteur
Mme Martine POTIN-GAUTIER, <i>Professeur, Université de Pau</i>	Président
M. André RAMBAUD, <i>Professeur, Université Montpellier I</i>	Directeur de thèse
M. Daniel SESS, <i>Professeur, Université de Cocody</i>	Examineur

A mon Dieu, en qui sont cachés tous les trésors de la Science et de la Sagesse.

A mon père feu GLOHI Claon Denis

A mon épouse Solange et ma fille Kéany,

A ma famille

Remerciements

Ce travail a été réalisé en cotutelle entre les universités Montpellier 1 (France) et de Cocody (Côte d'Ivoire). Le sujet a été proposé par le professeur André RAMBAUD, qui a bien voulu m'accueillir dans le département de Sciences de l'Environnement et Santé Publique de l'UFR des Sciences Pharmaceutiques de l'Université Montpellier 1 depuis l'année 1998. Je voudrais adresser mes remerciements:

– Au Professeur André RAMBAUD, Directeur de thèse

Sans votre engagement, votre assistance et soutien, je n'aurais pas pu, malgré ma grande détermination finir cette thèse. Au milieu de toutes les difficultés que j'ai connues, vous n'avez cessé de me soutenir et de croire en mes possibilités, déployant toute votre énergie pour lever chaque obstacle qui se présentait. A la fin de cette entreprise, j'espère faire mienne toutes ces qualités qu'auprès de vous, j'ai pu apprécier.

– Au Professeur Luc KOUADIO, Co-directeur de thèse

Je voudrais renouveler tous mes remerciements pour m'avoir guidé dans ce travail, et pour avoir toujours su me motiver quand mon horizon s'assombrissait. Je n'oublierai pas l'engagement que vous avez personnellement pris dans la réalisation et l'achèvement de cette thèse.

– Au Professeur Claude CASELLAS, Examineur

Je voudrais vous remercier pour la part active que vous avez prise à la concrétisation de cette étude. J'ai apprécié votre pertinence scientifique associée à une rigueur qui m'ont été fort utiles lors de mes séjours à Montpellier.

– Aux professeurs Bernard LEGUBE et Germain GOURENE, Rapporteurs

Vous m'avez fait l'honneur en qualité de rapporteurs, de juger ce travail et d'apporter par votre sens critique, une amélioration de son contenu. Soyez assurés de mon infinie reconnaissance et de ma très haute considération.

– Au Professeur Martine POTIN-GAUTIER, Président du Jury

Je voudrais vous exprimer mes remerciements pour votre accueil dans votre laboratoire à Pau, et pour votre contribution à la réalisation et l'amélioration de ce travail. Soyez assurée de ma plus haute considération

– Au Professeur Daniel SESS, Examineur

J'ai toujours trouvé à vos côtés une oreille attentive à mes préoccupations. Votre disponibilité à mon égard lors de votre fonction de Directeur au Centre Ivoirien Antipollution a sans aucun doute contribué à la mise en place d'une dynamique et riche collaboration entre notre laboratoire de l'UFR des Sciences Pharmaceutiques d'Abidjan et le CIAPOL. Enfin, je voudrais vous renouveler mon infinie gratitude pour la logistique des campagnes de prélèvements à laquelle vous avez veillé. Recevez mes vœux de succès pour votre fonction à la tête de l'Institut National de Santé Publique.

Je voudrais également remercier toute les équipes qui m'ont aidé à la réalisation des ces travaux en Côte d'Ivoire et en France à savoir:

– Au service de Coopération française à Abidjan et à Mme COLL de l'agence EGIDE de Montpellier;

– Au personnel du CIAPOL à Abidjan, le Commandant DIBY, et particulièrement ma dynamique équipe de terrain composée de Ms. BOUHO, ASSI, SIESSON et des deux thésards SAFOU et ASSOUNDJARI;

– A Mes collègues et au personnel de l'UFR des Sciences Pharmaceutiques de Cocody;

– Au personnel du DSESP à Montpellier, SEBA, ROSAIN et BARDOS;

– A Ms. GOSSELIN et SAMBUCCO, responsables de l'écosite de Mèze;

– A toute l'équipe du LCABIE (Laboratoire de Chimie Analytique Bio-Inorganique et Environnementale) de Pau, avec particulièrement le soutien de Patrice YVAR, Maïté BUENO, Fabienne SEBY et la précieuse amitié et aide de Williams BANNERMAN.

Merci également à tous les DEA et Thésards que j'ai connu au DSESP, particulièrement Aurélie DEVEZ et Cindy JAGER qui m'ont aidé dans la finalisation de ce manuscrit, mais aussi à Joëlle PAING, Rodolphe GILBIN, Laurent CAVALIÉ. Je vous souhaite un plein succès professionnel.

Et à tous ceux que je ne peux mentionner nommément et qui ont été pour moi une famille d'adoption pendant mon séjour en France.

- SOMMAIRE -

INTRODUCTION	1
Première Partie : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE MERCURE, L'ARSENIC, LE SÉLÉNIUM ET SUR LE SITE DE L'ÉTUDE	
I- REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE MERCURE, L'ARSENIC ET LE SÉLÉNIUM	4
I-1 Mercure, impact environnemental et sur la santé.....	4
I-2 Arsenic, impact environnemental.....	26
I-3 Le sélénium, impact environnemental	38
II- SITE DE L'ÉTUDE : LAGUNE ABY ET BASSINS VERSANTS DES FLEUVES TANOÉ ET BIA	45
II-1 Lagune Aby.....	49
II-2 Fleuves associés à la lagune Aby.....	51
II-3 Climat, hydrologie et paramètres physico-chimiques.....	51
II-4 Peuplement et activités humaines	57
II-5 Impact environnemental des activités anthropiques sur la lagune Aby.....	58
Deuxième Partie : PARTIE EXPÉRIMENTALE	
I- MATÉRIEL ET MÉTHODES	64
I-1 Prélèvements environnementaux	65
I-2 Évaluation de l'exposition humaine au mercure.....	76
I-3 Méthodes analytiques.....	79
II- RÉSULTATS	89
II-1 Caractéristiques physico-chimiques de l'eau de la lagune Aby	89
II-2 Mercure, arsenic et sélénium dans les sédiments lagunaires	98
II-3 Mercure, arsenic et sélénium dans les végétaux de la lagune Aby.....	128
II-4 Mercure, arsenic et le sélénium dans les poissons et mollusques de la lagune Aby.	140
II-5 Exposition au mercure des populations riveraines de la lagune Aby.....	165
III- DISCUSSION	171
III-1 Mercure dans l'écosystème Aby	171
III-2 Arsenic dans l'écosystème Aby	178
III-3 Sélénium dans l'écosystème lagunaire Aby.....	184
III-5 Discussion du mercure dans les cheveux des populations.....	188
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	191
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	196
ANNEXES	208

– LISTE DES ABRÉVIATIONS –

- AbyN : Sous-lagunes Aby Nord et Sud ;
- Ad. : adultes;
- ANOVA : Analyse of variance (Analyse de variance)
- As : arsenic;
- ATDSR : Agency of Toxic Disease Substance Registry;
- BCF : facteur de bioaccumulation ;
- coeff.: Coefficient
- DHTP : Dose Hebdomadaire Tolérable Provisoire;
- DJTP : Dose Journalière Tolérable Provisoire;
- Enf. : enfant;
- ER-L : Effect range low;
- ER-M : Effect range medium ;
- Exple : exemple ;
- FAO : Organisation internationale pour l’Alimentation et l’Agriculture (Food and Agriculture Organization)
- Fig. : figure ;
- Hg: mercure;
- IC: Intervalle de confiance
- ISQG : Interim sediment quality guideline (Niveau guide provisoire de la qualité des sédiments);
- LOAEL : Low observed effect level ;
- MeHg: méthylmercure
- MeHg: méthylmercure;
- MES : Matières en suspension
- MO : Matière organique
- Moy : moyenne ;
- NIOSH : National Institute for Occupational Safety and Health;
- NOEL : No- Observed- Effect- Level;
- OMS/WHO : Organisation Mondiale de la Santé /World Health Organization;
- OSHA : Occupational Safety and Health Administration;
- PEL : Probable effect level (Seuil probable d’effets adverses par les sédiments);
- pf : poids frais ;
- PNEC: Concentration sans effet prévisible pour l’environnement;
- ps : poids sec
- RfC : Concentration de référence ;

- RfD : Dose de référence ;
- sd : écart type ;
- Se: sélénium;
- Sp : Saison des pluies ;
- Sp1 : 1^{ère} Saison des pluies, campagne de septembre 2001 ;
- Sp2 : 2^{ème} Saison des pluies, campagne de septembre 2002 ;
- Ss : Saison sèche ;
- Ss1 : 1^{ère} Saison sèche, campagne d'avril 2002 ;
- Ss2 : 2^{ème} Saison sèche, campagne d'avril 2002 ;
- TEL : Threshold effect level (seuil d'effets adverses);
- UE : Union Européenne ;
- US NRC : US National Council Research/ Conseil National de Recherche des Etats-Unis ;
- VTR : Valeur toxicologique de référence;

- LISTE DES ILLUSTRATIONS ET DES TABLEAUX -

TABLE DES ILLUSTRATIONS

1^{ère} Partie: Revues Bibliographiques sur le Hg, l'As, le Se et sur le site de l'étude

Figure I.1 : Différentes catégories d'émissions du Hg dans l'environnement.....	5
Figure I.2 : Cycle du mercure dans les environnements aquatiques.....	13
Figure II.1 : Description, localisation et bathymétrie de la lagune Aby.....	47
Figure II.2 : Nature des fonds et pédologie de la lagune Aby.....	48
Figure II.3 : Bassin versant des fleuves Tanoé et de Bia.....	50
Figure II.4 : Hydrogramme moyen (débit m ³ /s) du Tanoé à Alenda (1956-1965) et précipitations (mm) à Aboisso (1954-1979).....	52
Figure II.5 : Bilan Hydrique de la lagune Aby.....	52
Figure II.6 : Pluviométrie mensuelle de 2000 à 2002 et moyenne annuelle de la période 1990 - 2000 à Adiaké.....	52
Figure II.7 : Perte de revenus de 3028 pêcheurs de 1980 à 1998 associée à la surexploitation de la ressource halieutique en Lagune Aby.....	59
Figure II.8: Principaux procédés d'extraction de l'or.....	63

2^{ème} Partie : Partie Expérimentale

Figure II.1 : Transparence au disque de Secchi dans la lagune AbyN, le chenal et les baies de la lagune Tendo et dans le fleuve Tanoé.....	89
Figure II.2 : Répartition spatio-temporelle de la température (°C) dans la lagune AbyN, le chenal et les baies de la lagune Tendo et dans le fleuve Tanoé à la Ss1, Ss2 & Sp2.....	91
Figure II.3 : Répartition spatio-temporelle du pH dans la lagune AbyN, le chenal et les baies de la lagune Tendo et dans le fleuve Tanoé à la Ss1 & 2 et Sp2.....	91
Figure II.4 : Corrélation entre la conductivité et la salinité dans l'eau de la lagune Aby.....	92
Figure II.4 : Salinité (g/l) de l'eau dans les lagunes AbyN, Tendo (chenal et baies) et dans le fleuve Tanoé à la Ss2 & à la Sp2 aux différentes stations de prélèvement.....	93
Figure II.5 : Conductivité (µS/cm) de l'eau dans les lagunes AbyN, Tendo (chenal et baies) et dans le fleuve Tanoé à la Ss2 & à la Sp2 aux différentes stations de prélèvement.....	94
Figure II.6 : Concentrations des MES dans les lagunes AbyN, Tendo (chenal et baies) et dans le fleuve Tanoé à la Ss1 & 2 et à la Sp2 aux différentes stations de prélèvement.....	91
Figure II.7 : Variations des paramètres hydrologiques de l'eau en surface (s) et profondeur (p) aux stations A4w: température (a), salinité (b), pH (c) et MES (d).....	97
Figure II.8 : Variations des paramètres hydrologiques de l'eau en surface (s) et profondeur (p) aux stations A4w & A6w : température (a), salinité (b), pH (c) et MES (d).....	97

Figure II.9: Moyennes et erreurs standards des concentrations de Hg dans les sédiments du chenal et des baies de la lagune Tendo	100
Figure II.10 : Boxplot des concentrations de Hg dans les sédiments du fleuve Tanoé, des lagunes Tendo et AbyN	100
Figure II.11: Boxplot des concentrations de Hg dans les lagunes Tendo et AbyN.	102
Figure II.12 : Boxplot des concentrations de Hg dans le fleuve Tanoé, les lagunes Tendo et AbyN en fonction des saisons.....	103
Figure II.13 : Concentrations en Hg dans les sédiments à la saison des pluies (Sp) et à la saison sèche (Ss) pour le Fleuve Tanoé, les lagunes Tendo et AbyN.....	104
Figure II.14: Concentrations de Hg à la Sp _{1&2} et à la Ss _{1&2} des points de prélèvements de l'embouchure du fleuve Bia (A1) à la lagune AbyN (A6).....	106
Figure II.15 Concentrations de Hg à la Sp _{1&2} et à la Ss _{1&2} dans les baies de la lagune Tendo de l'embouchure du fleuve (B1) à la passe vers la mer (B4).....	106
Figure II.16: Concentrations de Hg à la Sp _{1&2} et à la Ss _{1&2} dans le chenal de la lagune Tendo de l'embouchure du fleuve (T1) à la passe vers la mer (T4).	107
Figure II.17: Concentrations moyennes de Hg à la Sp _{1&2} et à la Ss _{1&2} dans le fleuve Tanoé de l'embouchure (F1 et FN**) à la lagune (F3).	107
Figure II.18: Boxplots des concentrations d'arsenic dans les sédiments de la lagune : médiane, valeurs éloignées et extrêmes.	112
Figure II.19 : Boxplots des concentrations d'arsenic dans les sédiments à la saison des pluies (Sp) et sèche (Ss).	113
Figure II.20 : Boxplots des concentrations d'arsenic dans les sédiments à la Sp et Ss pour le Fleuve Tanoé, le chenal et les baies de la lagune Tendo et la lagune AbyN.	113
Figure II.21: Concentrations d'arsenic dans les sédiments de AbyN à la Sp et à la Ss de l'embouchure du fleuve Bia (A1) à la passe vers l'océan (A6E).....	115
Figure II.22 : Concentrations d'arsenic dans les sédiments des baies de la lagune Tendo du fleuve (B1) vers la passe en mer (B4).....	116
Figure II.23: Concentrations d'arsenic dans les sédiments du chenal de la lagune Tendo de l'exutoire du fleuve (T1) vers la passe en mer (T6).....	117
Figure II.24 : Concentrations de As dans les sédiments du Fleuve Tanoé, des stations intérieures à l'exutoire en lagune Tendo. (FN**: exutoire Nord du fleuve Tanoé).	117
Figure II.25 : Boxplots et diagramme de dispersion des concentrations de Se des sédiments dans le fleuve Tanoé, le chenal et les baies de la lagune Tendo et dans la lagune AbyN.	
Figure II.26: Moyennes et Erreur sur la moyenne des concentrations de Se dans les sédiments des lagune AbyN et Tendo à la Sp _{1&2} et Ss _{1&2}	122
Figure II.27 : Influence des variations saisonnières sur les corrélations Hg - As dans les sédiments.....	125
Figure II.28 : Influence des variations saisonnières sur les corrélations Hg - Se dans les sédiments.....	125
Figure II.29 : Influence des variations saisonnières sur les corrélations As – Se dans les sédiments.....	126
Figure II.30 : Récapitulatif des corrélations entre Hg, As et Se dans la lagune Aby en fonction des saisons.....	126

Figure II.31: Moyennes et erreur sur la moyenne des concentrations de Hg dans les macrophytes flottants (a) et en fonction des lagunes AbyN et Tendo (b).	129
Figure II.32: Boxplots des concentrations de Hg dans les macrophytes en fonction des lagunes AbyN et Tendo.....	130
Figure II.33: Concentrations de Hg dans les macrophytes en fonction des saisons : valeurs moyennes (a) et valeurs en fonction des lagunes AbyN et Tendo (b).	131
Figure II.34: Boxplot et Diagramme de dispersion des concentrations d'arsenic des macrophytes de la lagune Aby.	133
Figure II.35: Moyennes cumulées (a) et boxplot (b) de l'arsenic dans les macrophytes en fonction des lagunes.....	133
Figure II.36: Moyennes et erreurs sur la moyenne des concentration en As dans les macrophytes en fonction des espèces et des saisons.....	134
Figure II.37 : Moyennes et erreurs sur la moyenne d'As dans les macrophytes aux saisons sèches et des pluies dans les lagunes Tendo et AbyN	135
Figure II.38: Boxplots et diagramme de dispersion des concentrations de Se dans les espèces de macrophytes.	136
Figure II.39 : Moyennes et erreurs sur la moyenne du sélénium dans les macrophytes en fonction des lagunes.....	137
Figure II.40 : Médianes et diagramme de dispersion des concentrations en Se des macrophytes en fonction des saisons et des sites.	138
Figure II.41 : Concentrations de Hg en fonction des divers poissons et mollusques.	143
Figure II.42: Boxplot des concentrations de Hg dans les muscles de <i>T. guineensis</i> selon les lagunes AbyN et Tendo et en fonction des saisons.....	144
Figure II.43 : Concentrations de Hg des machoirons en fonction des sites et des saisons	146
Figure II.44: Moyennes et erreurs standard des concentrations de Hg des poissons et des mollusques de la lagune AbyN.	147
Figure II.45 : Moyennes et erreurs standards des concentrations d'As dans les organismes de la lagune Aby.	150
Figure II.46 : Moyennes et erreurs sur la moyenne des concentrations d'As dans les muscles de <i>T. guineensis</i> des lagunes AbyN et Tendo	151
Figure II.47 : Moyennes et erreurs sur la moyenne d'As dans <i>T. guineensis</i> dans les lagunes AbyN et Tendo en fonction des saisons.....	152
Figure II.48: Moyennes et erreurs sur la moyenne des concentrations d'arsenic dans les muscles de <i>Chrysichthys sp.</i> en fonction des saisons et des lagunes AbyN et Tendo. ...	152
Figure II.49 : Moyennes et erreurs standards des concentrations d'As dans les poissons et les mollusques	154
Figure II.50 : Moyennes, erreurs standards des concentrations de Se dans les poissons et mollusques lagunaires.....	156
Figure II.56: Répartition de l'échantillon selon le sexe et l'âge.....	166
Figure II.57 : Boxplots des concentrations de Hg dans les cheveux des populations de villages de Aby (AbyN) et Frambo (Tendo).	167

Figure II.58: Boxplots des concentrations de Hg dans les cheveux en fonction de l'âge, du sexe et des villages.....	168
Figure II.59: Moyenne, erreurs standards des concentrations moyennes de Hg chez les adultes et les enfants des villages Aby et Frambo.....	169

INDEX DES TABLEAUX

1^{ère} Partie: Revues Bibliographiques sur le Hg, l'As, le Se et sur le site de l'étude

Tableau I.1 : Composés du mercure sous formes élémentaire, inorganique et organique.....	4
Tableau I.2 : Concentrations ubiquitaires du mercure dans l'environnement	9
Tableau I.3 : Valeurs de référence du mercure dans l'environnement et chez l'homme.....	16
Tableau I.4 : Niveaux d'exposition et concentrations ingérées des populations en fonction des voies d'exposition et des formes de Hg.....	18
Tableau I.5 : Estimation des quantités quotidiennes de Hg ingérées par l'alimentation dans différents pays.....	20
Tableau I.6 : Exemples de concentrations maximales de Hg dans les poissons autorisées ou recommandées par différents pays et par l'OMS/FAO.....	23
Tableau I.7 : Recommandations pour la consommation limite mensuelle de poissons en fonction des concentrations de méthylmercure.....	24
Tableau I.8 : Principaux composés arsenicaux, formes chimiques et usages.....	27
Tableau I.9 : Concentrations ubiquitaires d'arsenic dans l'environnement.....	28
Tableau I.10 : Dose létale 50 (DL ₅₀) de certains composés arsenicaux pour les rats	33
Tableau I.11: Valeurs de référence et valeurs toxicologiques de référence dans différents milieux	36
Tableau I.12 : Principaux composés du sélénium, formes chimiques et usages.....	38
Tableau I.13 : Concentration ubiquitaire du sélénium dans l'environnement	39
Tableau I.14 : Toxicité de quelques composés du sélénium.....	43
Tableau I.15 : Concentrations seuils de Se dans les sédiments, les poissons et les végétaux	44
Tableau II.1 : Surfaces, volumes, profondeurs maximale et moyennes des différents sous-ensembles de la lagune Aby.....	46
Tableau II.2 : Pluviométrie à la station d'Adiaké: Moyennes de 1950 1980, 1980– 2000, 2000 à 2002.....	51
Tableau II.3 : Baisse des prises de poissons dans la lagune Aby de 1979-1990	58

2^{ème} Partie : Partie Expérimentale

Tableau II.1 : Rapports entre les paramètres physico-chimiques de l'eau de la lagune AbyN (Corrélations de Spearman)	96
Tableau II.2 : Rapports entre les paramètres physico-chimiques de l'eau de la lagune Tendo (corrélations de Spearman)	96
Tableau II.3 : Rapports entre les paramètres physico-chimiques de l'eau de l'ensemble lagunaire Aby (corrélations de Spearman)	96
Tableau II.4 : : Valeurs de référence et valeurs toxicologiques de référence du mercure dans les sédiments	99

Tableau II.5 : Statistiques descriptives des concentrations de Hg dans les sédiments de l'ensemble lagunaire Aby	99
Tableau II.6: Statistiques descriptives des concentrations de Hg selon les sites	101
Tableau II.7 : Moyennes, écart type et limites des concentrations de Hg (mg Hg /kg ps) de chaque site en fonction des campagnes à Sp _{1&2} et Ss _{1 & 2}	102
Tableau II.8 : Résultats du test de Student appliqué à la comparaison intra saisonnière des concentrations en Hg des sédiments sur différents sites de la lagune Aby.....	103
Tableau II.9 : Résultats de la comparaison des concentrations de Hg entre la Sp et Ss pour différents sites de la lagune Aby par le test de Student.	104
Tableau II.10 : Résultats du test de corrélation de Spearman entre le mercure dans les sédiments et les paramètres physico-chimiques de l'eau.....	108
Tableau II.11: Valeurs de référence et valeurs toxicologiques de référence d'arsenic dans les sédiments.....	110
Tableau II.12 : Concentrations d'arsenic dans les sédiments de la lagune Aby.	111
Tableau II.13 : Statistiques descriptives des concentrations d'arsenic (mg As/kg ps) dans les sédiments de différents sites de la lagune Aby	112
Tableau II.14 : Médianes et valeurs extrêmes des concentrations de As dans les lagunes Aby, Tendo, le fleuve Tanoé à la Sp _{1&2} et Ss _{1&2}	113
Tableau II.15 : Comparaison des concentrations intra saisonnières d'arsenic dans les sédiments sur différents sites de la lagune Aby (test de Student).....	114
Tableau II.16 : Résultats de la comparaison des concentrations de l'As entre la saison des pluies et la saison sèche pour différents sites de la lagune Aby (test de Student).	115
Tableau II.17 : Résultats du test de corrélation de Spearman entre l'arsenic dans les sédiments et les paramètres physico-chimiques de l'eau.....	118
Tableau II.18 : Valeurs de référence et valeurs toxicologiques de référence du sélénium dans les sédiments	119
Tableau II.19 : Statistiques descriptives des concentrations de sélénium dans les sédiments de l'ensemble lagunaire Aby.	119
Tableau II.20: Statistiques descriptives des concentrations de Se en fonction des sites.	120
Tableau II.21 : Médianes, concentrations minimales et maximales de Se dans les sédiments des lagunes Tendo et Aby à la Sp _{1&2} et Ss _{1&2}	121
Tableau II.22 : Comparaisons des concentrations de sélénium des sédiments entre la Sp ₁ -Sp ₂ et la Ss ₁ -Ss ₂ sur différents sites de la lagune Aby (test de Student)	121
Tableau II.23 : Médianes des concentrations de Se dans les sédiments à la saison des pluies (Sp) et à la saison sèche (Ss) de la lagune Aby et comparaison par le test de Student..	122
Tableau II.24 : Concentrations de référence dans les plantes pour Hg, As et Se	128
Tableau II.25 : Statistiques descriptives des concentrations de Hg dans les macrophytes....	128
Tableau II.26 : Statistiques descriptives des concentrations d'arsenic dans les macrophytes <i>Pistia stratiotes</i> et <i>Eichhornia crassipes</i> de la lagune Aby.	132
Tableau II.27 : Statistiques descriptives des concentrations de Se (µg Se/g ps) dans les macrophytes.	136

Tableau II.28 : Valeurs ubiquitaires et de référence du Hg, As et Se dans la faune aquatique	140
Tableau II.29 : Statistiques descriptives des longueurs à la fourche et des masses en fonction des tilapias (a), des machoirons (b) et des autres poissons (c).....	142
Tableau II.30: Statistiques descriptives des concentrations de Hg dans les poissons et les mollusques.	143
Tableau II.31: Statistiques descriptives des concentrations de Hg des tilapias.	144
Tableau II.32: Moyenne, écart type et médiane, des concentrations de Hg des tilapias en fonction des lagunes et des saisons.	145
Tableau II.33: Statistiques descriptives des concentrations de Hg dans les muscles des machoirons.	146
Tableau II.34: Statistiques descriptives des concentrations de Hg selon les espèces de poissons.....	147
Tableau II.35: Statistiques descriptives des concentrations de Hg des mollusques (bivalves et gastéropodes).	148
Tableau II.36: Statistiques descriptives des concentrations d'As dans <i>T. guineensis</i>	151
Tableau II.37: Concentrations d'As dans les muscles de <i>Chrysichthys sp.</i> des lagunes AbyN et Tendo	153
Tableau II.38 : Statistiques descriptives des concentrations d'arsenic dans les autres poissons.	154
Tableau II.39 : Statistiques descriptives des concentrations d'arsenic dans les mollusques en fonction des lagunes.....	155
Tableau II.40 : Statistiques descriptives des concentrations de Se dans <i>T. guineensis</i> en fonction des lagunes AbyN, Tendo et dans l'ensemble Aby	157
Tableau II.41 : Étude des variations spatiales des concentrations de Se dans les muscles de <i>Chrysichthys sp.</i>	159
Tableau II.42 : Statistiques descriptives des concentrations en Se dans les muscles des poissons de la lagune AbyN.....	159
Tableau II.43 : Statistiques descriptives des concentrations de Se dans les mollusques	160
Tableau II.44 : Relation entre Hg, As Se dans les macrophytes (<i>P. stratiotes</i> et <i>E. crassipes</i>) de la lagune Aby par les tests de Pearson.	162
Tableau II.45 : Relation entre Hg, As Se dans les muscles des tilapias (<i>T. guineensis</i>) et des machoirons (<i>C. sp.</i>) et des mollusques de la lagune Aby par les tests de Pearson.	163
Tableau II.46 : Valeurs de référence, valeurs toxicologiques de référence (VTR) et Dose hebdomadaire (DHTP) ou journalière (DJTP) tolérable provisoire du Hg pour les populations.....	165
Tableau II.47 : Paramètres démographiques des sujets dans les villages de Aby (AbyN) et Frambo (Tendo).	166
Tableau II.48 : Statistiques descriptives des concentrations de Hg dans les cheveux des populations.	167

Tableau III.1: Pourcentage des concentrations de Hg dans les sédiments excédant les valeurs seuils de différentes organisations	171
Tableau III.2: Pourcentage des concentrations de As dans les sédiments excédant les valeurs seuils de différentes organisations.	178
Tableau III.3 : Concentrations de Se dans les muscles des poissons et mollusques dans d'autres publications	186

INTRODUCTION

Les estuaires, deltas et lagunes côtières sont des milieux très particuliers parce que situés à l'interface terre-mer, c'est-à-dire dans la zone littorale où se mélangent les eaux douces et les eaux salées et où s'affrontent les actions dynamiques des fleuves et de la mer.

Dans les régions intertropicales, les forêts de mangroves y tiennent un rôle particulier, favorisant un écosystème propice à une grande biodiversité. Ces zones côtières, sites d'activités de pêche, de transport et de communication avec les terres intérieures, présentent un grand intérêt écologiques, économiques et social. Cependant, Il s'agit de milieux très complexes qui évoluent très rapidement et présentent une grande fragilité. Ils sont sensibles aux fluctuations mêmes mineures du climat [Huetz de Lempis, 1991]. Ces lagunes sont directement affectées par les interventions humaines telles que la surexploitation des ressources halieutiques, la destruction des forêts de mangroves, l'urbanisation ou la création d'infrastructures portuaires. De même, toute activité anthropique dans le bassin drainant des fleuves côtiers associés à ces lagunes, peut avoir de façon plus insidieuse des conséquences écologiques considérables. Ainsi, la construction d'un barrage hydroélectrique peut diminuer les apports sédimentaires à l'embouchure, entraînant une rupture d'équilibre suivie de graves phénomènes d'érosion marine mais remobilisant aussi des polluants à partir des sols inondés, polluants qui pourraient être introduits dans la chaîne alimentaire [Huetz de Lempis, 1991; Roulet and Lucotte, 1995].

La problématique environnementale associée aux écosystèmes lagunaires est d'autant plus importante en Afrique de l'Ouest qu'ils sont largement répandus dans tout le Golfe de Guinée. En Côte d'Ivoire, les 550 km de rivages, situés autour de 5° latitude Nord, s'étirent entre 8°30' et 3°, de longitude Ouest. On y compte quatre lagunes qui sont, d'Ouest en Est, les lagunes de Fresco (20 km²), de Grand-Lahou (230 km²), les lagunes Ebrié (600 km²) et Aby (420 km²).

La lagune Aby, plus étendue au Nord, est le réceptacle de deux fleuves côtiers de moyenne importance que sont le Tanoé et la Bia (bassins versants respectifs de 16000 km² et 10 000 km²); elle présente une ouverture permanente sur la mer par une passe étroite: la passe d'Assinie. Sur le plan écologique, elle offre un grand potentiel halieutique générant des ressources économiques importantes pour les populations (45 millions d'euros en 1998) [Abe *et al.*, 2002] et abrite le parc national des îles Ehotilé. Dans son bassin versant, la lagune Aby comporte deux barrages hydro-électriques (Ayamé 1 & 2) sur la Bia à 25 km de son embouchure sur la lagune, un ensemble agro-industriel de plantations de palmier à huile

(29 000 ha) et des zones d'exploitations minières aurifères principalement situées au Ghana. Des travaux scientifiques relatifs aux caractères physico-chimiques, à la production primaire et à la dynamique de la pêche en lagune Aby ont été réalisés par le CRO (Centre de Recherche Océanographiques) d'Abidjan [Chantraine, 1980; Charles-Dominique *et al.*, 1980; Metongo, 1989]. Cependant aucune étude, exceptée celle effectuée 20 ans plus tôt sur les produits de la pêche en Côte d'Ivoire [Metongo, 1986] n'a apprécié l'impact des métaux lourds et métalloïdes sur cet écosystème estuarien. Par ailleurs, des publications relatives à l'exploitation aurifère au Ghana, parues dès 1995, ont relevé des effets écologiques néfastes. Or il est à craindre que le fleuve Tanoé ne serve de vecteur de pollution depuis les zones minières aurifères ghanéenne jusqu'à son exutoire en Lagune Aby (majoritairement située en Côte d'Ivoire). Conscient de l'impact que pourrait en avoir dans cet estuaire les polluants émis par cette activité tels que le mercure, l'arsenic ou le sélénium, nous avons entrepris en 1999, une étude préliminaires dans le but d'apprécier ce transfert de pollution [Claon, 1999].

Les résultats obtenus au cours de ces travaux, nous ont conduit à développer cette étude qui s'est déroulée de septembre 2001 à mars 2003. Son objectif principal a été d'évaluer l'exposition de l'écosystème et des populations riveraines de la lagune Aby aux polluants issus, directement ou indirectement, de l'activité aurifère à savoir le mercure, l'arsenic et le sélénium et de déterminer des indicateurs ou bioindicateurs pertinents de cette pollution.

Dans ce but, nous avons apprécié les concentrations totales de mercure, arsenic et sélénium dans les sédiments, les végétaux, les mollusques et poissons prélevés dans la lagune. Les paramètres pris en compte lors de cette détermination sont:

- les variations spatiales dans les sous ensembles lagunaires constitués par les zones d'influence des fleuves Tanoé (lagune Tendo) et Bia (lagune AbyN);
- les variations saisonnières liées à l'alternance de 4 saisons sèches et pluvieuses;
- les cibles écologiques de différents niveaux trophiques (macrophytes, mollusques et poissons).

De plus, une étude ponctuelle et limitée a été effectuée pour apprécier l'exposition des populations au Hg par la détermination de cet élément dans les cheveux de 150 adultes et enfants de familles de pêcheurs de la lagune.

Ce travail s'articule autour deux parties que sont la revue bibliographique et la partie expérimentale. La revue bibliographique est consacrée d'une part aux cycles biogéochimiques et à la toxicité de Hg, As, Se et d'autre part à la description du site de l'étude notamment les paramètres bathymétriques, hydrodynamiques et physico-chimiques

Introduction

de la lagune Aby. La partie expérimentale comprend trois chapitres concernant le matériel, les méthodes de prélèvements et d'analyses utilisés, puis les résultats obtenus, suivis de leurs discussions.

Enfin, la dernière partie de ce manuscrit aborde les principales conclusions et perspectives qu'a suscitées cette étude.

PREMIÈRE PARTIE

**REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR
LE MERCURE, L'ARSENIC, LE SÉLÉNIUM
ET SUR LE SITE DE L'ÉTUDE**

TABLE DES MATIÈRE DE LA PREMIÈRE PARTIE

I- REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE MERCURE, L'ARSENIC ET LE SÉLÉNIUM..... 1

I-1 MERCURE, IMPACT ENVIRONNEMENTAL ET SUR LA SANTÉ 4

I-1.1 Formes chimiques du mercure..... 4

I-1.2 Source et distribution du mercure dans l'environnement..... 5

I-1.2.1 Origine du mercure5

I-1.2.2 Distribution et devenir du mercure dans l'environnement.....8

I-1.3 Toxicité des composés du mercure.....14

I-1.3.1 Hg dans l'écosystème aquatique 14

I-1.3.2 Toxicité dans les sols 15

I-1.4 Valeurs de référence dans l'environnement 16

I-1.5 Mercure et santé humaine 18

I-1.5.1 Voies d'exposition au mercure de la population générale 18

I-1.5.2 Définition des niveaux critiques d'exposition au mercure.....22

I-2 ARSENIC, IMPACT ENVIRONNEMENTAL.....26

I-2.1 Formes chimiques de l'arsenic26

I-2.2 Source et distribution de l'arsenic dans l'environnement26

I-2.2.1 Source de l'arsenic26

I-2.2.2 Distribution et devenir de l'arsenic dans l'environnement28

I-2.2.3 Cycle biogéochimique.....30

I-2.3 Toxicité des composés arséniés32

I-2.3.1 Toxicité en milieu aquatique.....33

I-2.3.2 Toxicité et exposition chez l'homme34

I-2.3.3 Valeurs de référence dans l'environnement.....36

I-3 LE SÉLÉNIUM, IMPACT ENVIRONNEMENTAL.....38

I-3.1 Formes chimiques du sélénium38

I-3.2 Source et distribution du sélénium dans l'environnement39

I-3.2.1 Source du sélénium39

I-3.2.2 Distribution et devenir du sélénium dans l'environnement40

I-3.2.3 Toxicité du Se et de ces composés42

I-3.2.4 Exposition de l'homme43

I- SITE DE L'ÉTUDE : LAGUNE ABY ET BASSINS VERSANTS DES FLEUVES TANOÉ ET BIA	45
II-1 LAGUNE ABY	45
II-1.1 Description générale	45
II-1.1.1 Localisation	45
II-1.1.2 Description	45
II-1.1.3 Nature des fonds et pédologie	48
II-2 FLEUVES ASSOCIES A LA LAGUNE ABY	49
II-2.1 Le fleuve tanoé et son bassin versant	49
II-2.2 Le fleuve bia et son bassin versant	49
II-3 CLIMAT, HYDROLOGIE ET PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES	51
II-3.1 Climat, hydrologie et hydrodynamique	51
II-3.1.1 Le Climat	51
II-3.1.2 Hydrologie	53
II-3.1.3 Hydrodynamique	53
II-3.2 Paramètres physico-chimiques	54
II-3.2.1 La température	54
II-3.2.2 La salinité	54
II-3.2.3 L'oxygène dissous	55
II-3.2.4 La transparence	55
II-3.2.5 Les composés azotés et les phosphates	55
II-3.3 Le biota de la lagune Aby	56
II-4 PEUPLEMENT ET ACTIVITÉS HUMAINES	57
II-4.1.1 Le peuplement	57
II-4.1.2 Activités des populations	57
II-5 IMPACT ENVIRONNEMENTAL DES ACTIVITÉS ANTHROPIQUES SUR LA LAGUNE ABY	58
II-5.1 La surexploitation des ressources halieutiques et naturelles	58
II-5.2 Exploitations minières aurifères	59
II-5.2.1 Les gisements d'or	59
II-5.2.2 Procédés d'extraction et impact environnemental	61
II-5.2.3 Polluants émis par l'extraction aurifère	61

**I- REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE MERCURE,
L'ARSENIC ET LE SÉLÉNIUM**

I-1 MERCURE, IMPACT ENVIRONNEMENTAL ET SUR LA SANTÉ

I-1.1 FORMES CHIMIQUES DU MERCURE

Le mercure (Hg) est un élément métallique de la croûte terrestre. Le cinabre (HgS) constitue le principal minéral de Hg. Le Hg est le seul métal à l'état liquide à température ambiante, il possède une pression de vapeur élevée, laquelle explique sa distribution relativement homogène à l'échelle planétaire. Il existe sous trois états d'oxydation [OECD, 1994] :

- Hg⁰ mercure élémentaire ;
- Hg⁺ mercure mercurieux ;
- Hg^{II+} mercure mercurique.

Les principales formes de mercure regroupent les sels à l'état mercurieux et mercurique. Ces derniers sont plus répandus dans l'environnement. A ces formes inorganiques, il faut ajouter les composés organiques qui ont de nombreux usages industriels et agricoles et le mercure volatil (tableau I.1) [Boening, 2000; INERIS, 2003b].

Tableau I.1 : Exemple de composés du mercure sous formes élémentaire, inorganique et organique

	Dénomination et synonymes	Formule	Etat physique
Hg élémentaire		Hg ⁰	Liquide
Hg inorganique	Oxyde de mercure Monoxyde de Mercure, Oxyde Mercurique, Mercury oxide, Mercuric oxide, Mercury Monoxide.	HgO	Solide cristallisé
	Sulfure de mercure Sulfure Mercurique, Cinabre, Mercury Sulfide, Cinnabar.	HgS	Solide cristallisé
	Chlorure mercurique Bichlorure de Mercure, Mercuric Chloride, Mercury (II) Chloride, Mercury Bichloride.	HgCl ₂	Solide cristallisé
	Chlorure mercurieux Mercurous chloride, Mercury (I) chloride.	Hg ₂ Cl ₂	Solide cristallisé
Hg organique	Méthylmercure Methylmercury.	CH ₃ Hg	N'existe pas à l'état libre
	Chlorure de méthylmercure Chloromethylmercury, Methylmercuric Chloride, Methylmercury Chloride, Monomethylmercury Chloride.	CH ₃ Hg Cl	Solide cristallisé

I-1.2 SOURCE ET DISTRIBUTION DU MERCURE DANS L'ENVIRONNEMENT

I-1.2.1 Origine du mercure

Dans l'environnement, il se trouve à l'état d'ultratrace (10^{-9} à 10^{-12} g/g) sous diverses espèces organiques et inorganiques, dans les roches, les cendres volcaniques, les sols, l'eau, et l'air. La transformation du mercure entre ces différentes espèces et phases est contrôlée par plusieurs types de processus environnementaux qui comprennent des réactions d'oxydo-réduction, catalysées ou non par des agents microbiens [OECD, 1994; EPA, 1997; Carmouze *et al.*, 2001]. Les sources de Hg dans l'environnement peuvent être regroupées en 4 catégories (figure I.1) :

- les sources naturelles provenant de la mobilisation normale du Hg d'origine naturelle de l'écorce terrestre ;
- les sources anthropiques associées à la mobilisation du Hg contenu dans les minerais tels que les énergies fossiles, le charbon et l'exploitation des minerais ;
- les sources anthropiques résultant de l'usage intentionnel de Hg comme matières premières et dans les systèmes de production. Le polluant est libéré pendant la fabrication, ou à d'autres occasions tels que les rejets et la combustion des déchets ;
- la remobilisation du Hg anthropique antérieurement émis et qui s'est déposé sur les sols, les sédiments, les étendues d'eau, la végétation et dans les dépôts d'ordures ou les résidus miniers [UNEP, 2002].

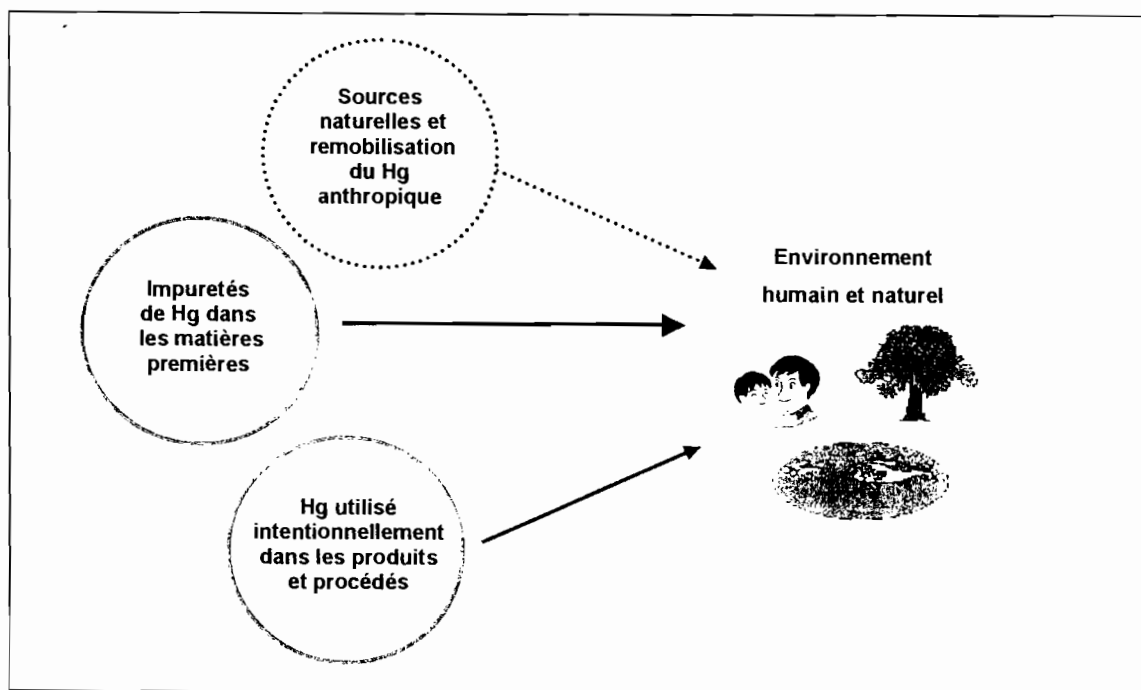


Figure I.1 : Différentes catégories d'émissions du Hg dans l'environnement.

I-1.2.1.1 Origine naturelle

Les sources primaires d'émission de mercure comportent l'érosion de la croûte terrestre, les émissions à partir des volcans, des failles, des sources chaudes et des limites des plaques tectoniques où se trouvent des roches riches en mercure. Le mercure émis par ces sources naturelles se présente principalement sous forme de vapeur de Hg⁰ et sous forme particulaire. Nriagu (1989) a évalué les émissions naturelles de Hg à 3000 t/an. Ce mercure naturel aéroporté, après s'être déposé en milieu continental et océanique se volatilise à nouveau à partir de la végétation, des feux de forêts, et s'évapore des étendues d'eaux, principalement des océans [Nriagu, 1989; OECD, 1994; Boening, 2000].

Ces émissions secondaires permettent de redistribuer l'élément et d'alimenter avec les sources primaires, le cycle du mercure dans l'atmosphère. Lindqvist *et al.* (1991), citent 4 principales sources d'émissions du mercure dans l'atmosphère que sont :

- le dégazage des gisements de minerais géologiques ;
- l'émission provenant de l'activité volcanique ;
- la photoréduction du mercure divalent dans les eaux naturelles ;
- la formation biologique du mercure à partir du méthylmercure ou du diméthylmercure.

Dans les forêts tropicales, la végétation est la principale source d'émission de particules organiques. Cette émission se fait sous forme d'aérosols dans l'atmosphère en région amazonienne [Artaxo *et al.*, 1990; Artaxo *et al.*, 2000]. Ces particules organiques sont constituées de grains de pollen, de spores, de bactéries, d'éponges, d'algues, de protozoaires, de champignons, et de fragments de feuilles. Elles peuvent contenir du Hg et ainsi contribuer aux émissions atmosphériques naturelles. De même lors des feux de forêt, le Hg contenu dans la biomasse végétale et celui présent à la surface des sols se volatilise sous l'effet de la chaleur. Les particules provenant de ces feux influencent aussi significativement les concentrations atmosphériques de Hg [Artaxo *et al.*, 2000; Roulet, 2001].

Hacon *et al.* (1995) montrent que 5 à 20% du Hg dans l'atmosphère se retrouveraient associés aux particules fines provenant de la combustion de la biomasse forestière et aux particules plus grossières issues de l'érosion éolienne des sols [Hacon *et al.*, 1995].

I-1.2.1.2 Origine anthropique

Les émissions anthropiques mondiales sont complexes à évaluer à cause de la difficulté d'identification des sources et les quantités émises dans l'atmosphère. Les principales sources anthropiques d'émission atmosphérique de mercure sont la combustion de charbon, l'incinération des déchets solides, le raffinage des minerais de plomb, de zinc et de cuivre [OECD, 1994; Boening, 2000].

En se basant sur les données de 1983, Nriagu et Pacyna (1988) ont estimé les émissions globales dues aux activités humaines. Elles se répartissaient de la façon suivante : 3600 t dans l'air, 4600 t dans l'eau, y compris les retombées atmosphériques et 8300 t dans le sol, y compris les retombées atmosphériques. Dans toute la biosphère, ces auteurs ont évalué à 11000 t par an l'émission de mercure liée à l'activité humaine ; avec 1800 t attribuées à l'exploitation minière, à la purification des minerais et aux déchets solides.

Les estimations plus récentes de 5000 t/an rapportées par Lindqvist *et al.* (1991) prouvent que les émissions anthropiques ont diminué. Ces valeurs s'expliquent par l'évolution des technologies et par la baisse de l'utilisation du mercure dans l'industrie [IPCS, 1989; Lindqvist *et al.*, 1991; OECD, 1994]. Cependant les écosystèmes aquatiques continuent d'être contaminés de manière significative par l'exploitation minière. Leady et Gottgens (2001) ont estimé qu'au Brésil, 2 à 8% du Hg issus de l'extraction aurifère est renfermé dans les sédiments. La partie restante est dispersée dans l'atmosphère, en aval des fleuves ou stockée dans le biota [Leady et Gottgens, 2001].

Dans les zones tropicales, le déboisement et les incendies imputés à l'agriculture sur brûlis ou à l'exploitation minière contribuent à augmenter les apports particuliers de mercure. En effet, les études menées par Roulet *et al.* (1999) ont évalué à 370 g/km² les émissions de Hg lors des incendies d'agriculture sur brûlis. En Amazonie brésilienne, le taux de déboisement record enregistré au cours de l'année 1995 a été responsable de l'émission de 8t de Hg dans l'atmosphère soit 30% des émissions. Le déboisement est également responsable d'une érosion des sols sous l'action des fortes pluies qui s'accompagne d'une exportation du Hg initialement accumulé dans les horizons superficiels vers les axes de drainage. De même la mise à nu des sols facilite l'érosion éolienne des poussières des sols et entraîne l'augmentation des aérosols enrichis en mercure [Forti *et al.*, 1999; Fostier *et al.*, 2000; Roulet, 2001]. Cette érosion peut mobiliser 200 à 4600 µg de Hg/m² [Roulet *et al.*, 1999].

I-1.2.2 Distribution et devenir du mercure dans l'environnement

Le mercure après libération dans l'environnement est continuellement redistribué à l'intérieur et entre les différents compartiments de l'environnement. Comparativement aux autres métaux lourds, il est plus mobile et de ce fait, peut être à nouveau libéré dans l'atmosphère ou l'écosystème aquatique. Le mercure inorganique d'origine géologique ou anthropique peut être méthylié par l'activité microbienne ou par des processus abiotiques en une forme organique plus toxique. Cette forme organique également transférable dans l'environnement, peut être sujette à une bioaccumulation voire une biomagnification dans les organismes vivants. Les concentrations ubiquitaires du mercure dans les différents compartiments de l'environnement sont données par le tableau I.2 [Craig, 1988; OECD, 1994]. Elles sont les plus élevées autour des sources d'émission, dans les sédiments et le biota des estuaires [Fergusson, 1990; IPCS, 1991 ; ATSDR, 1999].

I-1.2.2.1 Distribution et devenir dans l'atmosphère

Les émissions naturelles et anthropiques de mercure dans l'atmosphère se présentent sous plusieurs formes chimiques en fonction de la source d'émission. Les plus fréquemment émises sont le mercure élémentaire et le mercure divalent (sous forme gazeuse ou particulaire). Selon Lockeretz (1974), à l'exception des niveaux d'émissions, la spéciation est le principal facteur qui influence le degré de distribution du Hg dans l'atmosphère à partir de sa source d'émission [Lockeretz, 1974].

Le mercure élémentaire émis dans l'atmosphère sera transporté sur de longues distances (1000 - 2000 km). Le temps moyen de résidence de ces composés dans l'atmosphère varie de quelques mois à deux ans. Le mercure élémentaire présent dans l'atmosphère est oxydé en mercure divalent par l'ozone ou par d'autres agents oxydants [Lindqvist et Rodhe, 1985; Slemr *et al.*, 1985].

Dans les écosystèmes des forêts tropicales, le temps de séjour du Hg⁰ atmosphérique pourrait être plus court que celui des milieux tempérés d'où sont issues ces estimations. Ainsi, les quantités importantes de gaz réactif et d'aérosols émis par les forêts tropicales conjuguées aux précipitations abondantes auraient pour effets l'oxydation rapide du Hg⁰ en Hg²⁺ et le raccourcissement de sa durée de séjour dans l'air. Malheureusement aucune étude n'est venue étayer cette hypothèse [Artaxo *et al.*, 1988; Malm *et al.*, 1990; Roulet, 2001].

Tableau I.2 : Concentrations ubiquitaires du mercure dans l'environnement

Milieux	Concentrations
Sols [Lindqvist <i>et al.</i> , 1991; Rundgren <i>et al.</i> , 1992] Roches et minerais Sols cultivés Sols contaminés (anthropique)	0,10 - 0,03 mg/kg ps 0,03 - 0,15 mg/kg ps (1) 10 à 100 fois plus élevées que (1)
Air [Lindqvist <i>et al.</i> , 1991] Zone distante Zone industrielle	1 - 4 ng /m ³ 20 - 50 ng /m ³
Eau [Cossa <i>et al.</i> , 1990]	
▪ Mercuré Total Eau souterraine Eau de lac Fleuves, dilués Eau de mer, diluée	0,5 - 15 ng/l 2 - 12 ng/l 0,01 - 6 ng/l 0,05 - 3 ng/l
▪ Méthylmercure [Lee et Iverfeldt, 1991] Eau stagnante Eau de lac Eau de pluie	0,4 - 0,6 ng/l 0,04 - 0,8 ng/l < 0,5 - 0,6 ng/l
Sédiments [Cossa <i>et al.</i> , 1990] Non contaminés Valeurs normales Contaminés (anthropique)	0,05 mg/kg ps 0,2 - 0,4 mg/kg ps 1- >20 mg/kg ps
Biota [Cossa <i>et al.</i> , 1990] Poisson d'eau douce Poisson de mer Thon, Espadon Crustacés	0,20 - 7 mg/kg pf 0,01 - 1,5 mg/kg pf 0,30 - 7 mg/kg pf 0,01 - 1 mg/kg pf
Plantes	<0,1 mg/kg pf

ps = poids sec; pf = poids frais

Les composés mercuriels divalents sous forme gazeuse ou particulaire se déposent pour la plupart à moins de 100 km de leur source d'émission [Pacyna *et al.*, 1984; OECD, 1994]. Toutefois, selon Lindqvist *et al.* (1991) une petite fraction de ceux-ci est sujette à un transport similaire à celui du mercure élémentaire.

Finalement le mercure est éliminé de l'atmosphère sous forme de dépôts secs et humides. Le retour vers ce milieu peut se faire par volatilisation du mercure élémentaire et du diméthylmercure à la surface des eaux et du sol.

I-1.2.2.2 Distribution et devenir dans les sols

Dans le cycle biogéochimique global du Hg, les sols sont assimilables à un réservoir et à un puits de Hg [Mason *et al.*, 1994]. Dans les écosystèmes terrestres, la majeure partie du Hg se trouve dans les sols complexée avec la matière organique et/ou adsorbée par les surfaces minérales (argiles et oxydes de fer, aluminium et manganèse). Les sols jouent un rôle fondamental dans le cycle du Hg contrôlant les flux échangés avec l'atmosphère et la biosphère [Roulet *et al.*, 1998; Fostier *et al.*, 1999 ; Roulet et Grimaldi, 2001; INERIS, 2003b].

Le mercure se retrouve naturellement dans les sols à partir de la décomposition de la végétation, des eaux souterraines et de l'altération géologique de l'écorce terrestre. Il peut être d'origine anthropique et provenir des précipitations atmosphériques de sources naturelles ou anthropiques. Il est généralement admis que ces précipitations atmosphériques sont la principale source de Hg dans le sol. Parmi les autres sources, on peut citer l'épandage des engrais, les eaux usées et l'utilisation de composés organiques du mercure pour la préservation des semences. Toutefois, cet usage qui est une source significative de Hg dans le sol est en baisse depuis les 25 dernières années [Roulet, 2001].

Il existe des échanges dynamiques de Hg entre l'atmosphère et le sol, principalement sous la forme de Hg⁰ qui est facilement absorbé par la matière organique contenue dans les sols. Ce mercure peut-être de nouveau émis dans l'atmosphère dans certains sols et cet échange est fonction de l'action des micro-organismes et des processus biochimiques. Le MeHg (méthylmercure) issu de la méthylation des composés inorganiques apparaît plus stable [IPCS, 1989; Rundgren *et al.*, 1992; OECD, 1994].

Dans les sols basiques, la mobilité des composés mercuriels par percolation vers les couches profondes du sol, les eaux souterraines ou les eaux de surface est faible à cause de leur forte affinité pour la matière organique. Pour les sols d'un pH proche de la neutralité, et quelquefois pauvre en matière organique, le fer et l'argile peuvent être d'importants sites d'absorption. Dans les sols acides, le transfert de la matière organique est une condition préalable à la mobilité du Hg, puisque le complexe formé avec la matière organique (MO) est très stable aux faibles valeurs de pH (pH 3 - 5). Cette raison explique la mobilité du Hg observée dans les sols acides des forêts [Rundgren *et al.*, 1992; OECD, 1994].

Le mercure présent dans les sols forestiers peut devenir mobile et être entraîné par le ruissellement ou les inondations vers les eaux de surface. Le type de bassin versant et les

processus naturels ou anthropiques qui agissent sur les surfaces terrestres contrôlent en grande partie le transfert des milieux terrestres vers les milieux aquatiques. Dans les bassins versants où les activités agricoles dominent, le Hg transporté l'est principalement du fait du transport saisonnier des particules érodées à la surface des sols en suspension dans l'eau. Dans les bassins peu anthropisés, et sous couvert de forêt, le Hg est principalement associé à la phase dissoute et colloïdale.

Les caractéristiques des bassins versants contrôlent également les flux de MeHg vers les axes de drainage. Ainsi les sols organiques humides ont pour effet d'accroître la production et l'exportation de MeHg [Lindqvist *et al.*, 1991; St. Louis *et al.*, 1994; Carmouze *et al.*, 2001]. Ce phénomène peut conduire à des taux élevés de méthylation du mercure entraînant par la suite des concentrations de mercure élevées dans la chaîne alimentaire, en particulier chez les poissons et cela même dans les lacs éloignés des sources d'émission [ATSDR, 1999].

L'accumulation du Hg présent dans le sol chez les invertébrés débute à des concentrations peu élevées. Celle des plantes augmente proportionnellement aux concentrations du sol. La nature du sol a une grande influence sur ce processus ; généralement les concentrations les plus élevées sont observées dans les racines, mais le transfert vers d'autres organes de la plantes (feuilles) a été identifié [IPCS, 1989; Fergusson, 1990]. Cependant la quantité de Hg accumulée dans les plantes est faible ; Il s'ensuit que la faune accumule peu de Hg par le broutage des feuilles ou des grains et la concentration en Hg du gibier est également faible. De ce fait, l'exposition par voie terrestre est négligeable par rapport à celle provenant de la consommation des poissons par les êtres humains et la faune.

I-1.2.2.3 Distribution et devenir dans les systèmes aquatiques

Dans les systèmes aquatiques continentaux, le Hg présent dans l'eau provient :

- du mercure directement déposé à la surface de l'eau par les précipitations sèches et humides ;
- des apports issus du drainage des bassins versants (altération des roches, ruissellement à la surface et lessivage en profondeur des sols) ;
- et de la remise en suspension de sédiments par les turbulences créés par l'action du vent sur le plan d'eau [Carmouze *et al.*, 2001].

Dans les eaux douces, le Hg se répartit entre sa fraction dissoute dans l'eau, et celle fixée aux matières en suspension, aux sédiments et au biota (principalement dans les poissons).

Dans les eaux des lacs et des rivières, le Hg se trouve en grande partie adsorbé aux particules organominérales en suspension et/ou au carbone organique dissous. Souvent, les concentrations de Hg dans l'eau sont fonction des apports des bassins versants.

Les sédiments constituent le principal piège pour le Hg. Cependant, du fait des échanges dynamiques avec la colonne d'eau et de la méthylation par les microorganismes présents dans les sédiments, le Hg peut être libéré aussi bien dans l'eau que dans l'atmosphère. Cette méthylation du mercure inorganique dans les sédiments et la colonne d'eau peut être une source interne de Hg dans les systèmes aquatiques (figure I.2)[Fitzgerald, 1989].

La méthylation est également à l'origine de l'absorption du MeHg dans le biota. Bien que la production de MeHg soit très faible (0,1% du mercure contenu dans les sédiments marins superficiels par an), ce phénomène a une conséquence environnementale significative du fait de la bioaccumulation et de la biomagnification à travers la chaîne alimentaire [Bacci, 1989].

Le Hg est mobile dans les sédiments. En effet, les profils verticaux du Hg et d'autres éléments dans les colonnes de sédiments montrent un enrichissement près de l'interface eau/sédiments. Cet enrichissement qui survient quelque soit l'origine naturelle ou anthropique du mercure est le résultat de plusieurs processus biogéochimiques. Parmi ceux-ci on peut citer :

- la remobilisation et la migration vers la partie superficielle des sédiments ;
- l'adsorption sur les oxydes à la surface des sédiments ;
- la décomposition de la MO et ;
- les réactions biogéochimiques à l'interface eau/sédiment.

L'accumulation du Hg dans le biota, est proportionnelle aux concentrations du milieu, à l'âge et aux niveaux trophiques élevés. Le MeHg avec une demi-vie biologique de l'ordre d'une année est fermement contenu par le biota. Le ratio entre Hg et MeHg augmente avec le niveau trophique. Il en résulte des concentrations élevées de MeHg dans les poissons comme la morue, les plus importantes concernent les espèces possédant une grande longévité tel que le thon [Bacci, 1989; Bhumbla et Keefer, 1994].

I-1.2.2.4 Facteurs influençant la disponibilité du mercure

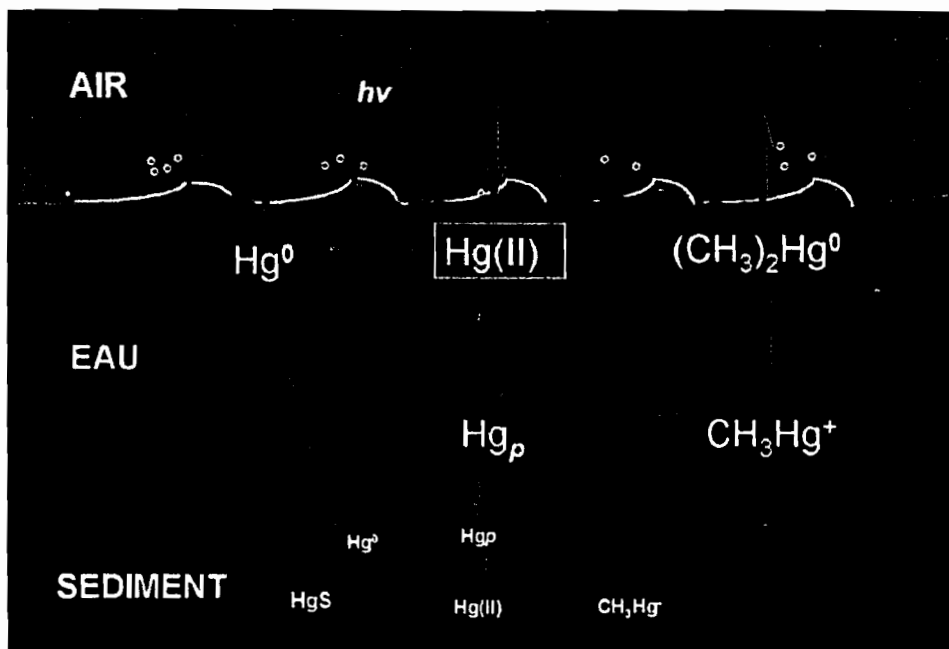
Une concentration élevée de chlorures réduit la méthylation dans les sédiments des rivières [Olson *et al.*, 1991] tandis qu'une concentration importante de carbone organique et d'ions

sulfates accroît la méthylation du Hg dans les sédiments [Gilmour et Henry, 1991; ATSDR, 1999].

Dans l'eau douce et les écosystèmes estuariens, la présence de chlorures (0,02 M) peut accélérer la libération du mercure des sédiments [Wang *et al.*, 1991.; ATSDR, 1999].

Les paramètres tels que le pH, la conductivité, le potentiel redox, les matières en suspension (acides humiques et fulviques), la teneur en matière organique, la biomasse et la température influencent la biodisponibilité du mercure dans l'eau [Lawson *et al.*, 2001; Veiga et Baker, 2003].

Figure I.2 : Cycle du mercure dans les environnements aquatiques



Sources: [Carmouze *et al.*, 2001]

I-1.3 TOXICITE DES COMPOSÉS DU MERCURE

I-1.3.1 Hg dans l'écosystème aquatique

I-1.3.1.1 *Les microorganismes*

Il existe, des mécanismes de nature biochimique visant à accroître la résistance des microorganismes au mercure. Six principaux sont décrits qui concernent l'ion mercurique [Boening, 2000]. Parmi ceux-ci on peut citer la réduction enzymatique du Hg^{2+} en Hg^0 moins toxique, la précipitation en complexes inorganiques insolubles (sulfites ou oxydes) à la surface des cellules. Cependant, certains de ces mécanismes tendent à accroître la toxicité du Hg chez des organismes plus élevés dans la chaîne trophique. C'est notamment le cas de la biométhylation du Hg suivie de son transport à travers la membrane cellulaire par diffusion [Boening, 2000].

Les composés mercuriels présentent une toxicité aiguë pour les micro-organismes des eaux douces. En utilisant comme paramètres la photosynthèse et/ou la croissance, le NOEL (No-Observed-Effect-Level) du Hg inorganique varie entre 1-50 $\mu g/l$, en fonction des organismes, de la densité cellulaire de la culture et des conditions expérimentales. Pour les composés organiques du Hg, le NOEL est 10 à 100 fois plus faible [IPCS, 1989; Boening, 2000].

I-1.3.1.2 *Les plantes aquatiques*

La présence de sédiments ou de matière humique réduit la biodisponibilité du Hg pour les plantes aquatiques. Les formes organiques telles que le méthyl ou le butylchlorure de mercure sont plus toxiques que les formes inorganiques. Ainsi les plantes aquatiques subissent une altération après une exposition au Hg inorganique à des concentrations de 800 à 1200 $\mu g/l$ pour les composés organiques du Hg, l'effet toxique est obtenu pour des concentrations 10 à 100 fois plus faibles [IPCS, 1989; Boening, 2000]. Bien que certaines plantes aquatiques soient capables d'absorber et d'accumuler les métaux lourds, les données relatives à l'assimilation du Hg par les plantes marécageuses sont parfois contradictoires ; l'accumulation du Hg aurait lieu dans les racines plutôt que dans les rhizomes ou la plante [Boney, 1971; Boening, 2000]. L'absorption du Hg dans les plantes peut contribuer à l'apport de Hg dans la chaîne alimentaire ou être une source de recyclage du Hg après décomposition.

Chez l'espèce *Pistia stratiotes*, l'exposition à des concentrations de 20 mg/l de HgCl₂ induit une diminution de la teneur en chlorophylle, des protéines, des ARN, du poids sec et de l'activité des catalases et des protéases [De *et al.*, 1985].

I-1.3.1.3 Les invertébrés aquatiques

Plusieurs invertébrés aquatiques sont sensibles à la toxicité au mercure particulièrement au stade larvaire et les formes organiques du Hg sont toxiques à des concentrations 10 à 100 fois plus faibles que les formes inorganiques. Chez l'espèce la plus sensible *Daphnia magna* le NOAEL (Non Observed Adverse Effect Level) pour des effets adverses sur la reproduction est de 3 µg/l pour le Hg inorganique et inférieur à 0,04 µg/l pour le MeHg [IPCS, 1991; Boening, 2000].

I-1.3.1.4 Les poissons

Chez les poissons d'eau douce, un effet létal est observé après une exposition aiguë d'environ 30 µg/l de Hg inorganique. Leurs larves présentent dans les mêmes conditions d'expérimentations statiques, une sensibilité 10 fois plus importante. Par contre, en expérimentations dynamiques, les poissons sont 100 fois plus sensibles ; et la toxicité des composés organomercuriels est 10 fois plus importante que celle des inorganiques. Les stades amphibiens de croissance présentent une sensibilité comparable à celle des poissons [IPCS, 1991; Boening, 2000].

I-1.3.2 Toxicité dans les sols

Dans les sols, le Hg agit comme une puissante toxine particulièrement pour les micro-organismes. Des indices montrent qu'une élévation régionale des concentrations de Hg dans les sols, peut perturber les processus microbiologiques. Ceci peut indirectement affecter le recyclage de certains nutriments et la vitalité des arbres [Godbold, 1991; Tyler, 1992; OECD, 1994].

Par ailleurs, il existe des phénomènes de synergie liés à la présence d'autres micropolluants. L'arsenic et le cuivre accroissent la toxicité du mercure, par contre le sélénium est un antagoniste. De même par le phénomène d'eutrophisation il y a adsorption d'une fraction du mercure présent dans l'eau sur la matière organique [IPCS, 1977].

I-1.4 VALEURS DE RÉFÉRENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

Le tableau I.3 donne les valeurs de référence du mercure dans l'environnement toutes exprimées en ppm sauf mentions contraires.

Tableau I.3 : Valeurs de référence du mercure dans l'environnement et chez l'homme

MILIEUX	DÉSIGNATIONS	VALEURS	SOURCES
POISSONS	Concentrations recommandées dans les tissus des poissons pour la protection de la faune	<0,03 MeHg mg/kg	[UNEP, 2002] [Caux <i>et al.</i> 2000]
	Valeur limite dans les poissons pour la protection des espèces piscivores	0,07- 0,3 mg/kg	[EPA, 1997]
	Valeur de référence	0,05 - 1.4 mg/kg	[UNEP, 2002]
	Recommandation de consommation pour les populations présentant une forte consommation de poissons	0,02 mg/kg ww	[UNEP, 2002]
AUTRES : PNEC (concentrations sans effet prévisible pour l'environnement)	Milieux aquatiques	0,24 µg Hg inorg /l 0,01µg Hg org /l	[INERIS, 2003b]
	Sédiments	9,3 mg Hg inorg /kg ps 1,1 mg Hg org /kg	
	Sols	27 µg Hg inorg /kg ps 23 µg Hg org /kg	
	Poissons	25 µg/kg pf	
HOMME	RfD	0,1 µg/kg poids corporel/j	[EPA, 2002]
	FAO/OMS : Dose hebdomadaire tolérable provisoire (DHTP)	200µg de MeHg (équivalente à 3,3 µg/kg poids corporel)	FAO/OMS [UNEP, 2002].
	Sang	5-10 µg/l	[IPCS, 1990; INERIS, 2003b]
	Urine	4 µg/l	
	Cheveux	1-2 mg/kg	
Placenta	10 mg/kg		

MILIEUX	DÉSIGNATIONS	VALEURS	SOURCES
QUALITÉ DES EAUX DE BOISSON	<i>France</i> : Décret n° 91 – 257 – du 7 mars 1991 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine à l'exclusion des eaux minérales naturelles.	1 µg/l	[INERIS, 2003b]
	<i>UE</i> : Directive 98/83/CE du Conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine (CE, 1998)	1 µg/l	[INERIS, 2003b]
	<i>OMS</i> : Directives de qualité pour l'eau de boisson (1996)	1 µg/l	[OMS, 1994; INERIS, 2003b]
QUALITÉ DE L'AIR	<i>OMS</i> : Directives de qualité pour l'air (2000)	1,0 µg/m ³ (moyenne annuelle)	[INERIS, 2003b]
QUALITÉ DES EAUX DE SURFACE	Critère sanitaire de la qualité de l'eau pour la consommation de l'eau et des organismes aquatiques	0,05 µg/l	[EPA, 2002]
	Critère sanitaire de la qualité de l'eau pour la consommation des organismes aquatiques	0,3 mg MeHg /kg	[EPA, 2002]

I-1.5 MERCURE ET SANTÉ HUMAINE

I-1.5.1 Voies d'exposition au mercure de la population générale

Les trois éléments clés qui permettent de comprendre l'exposition humaine au Hg sont l'absorption via les sources d'exposition (alimentation), le type de composés de mercure qui pénètre dans l'organisme (MeHg) et la rétention de composé particulier dans l'organisme [OECD, 1994].

La population générale est principalement exposée au Hg par l'alimentation (particulièrement le MeHg dans les poissons) et par les amalgames dentaires (vapeurs de Hg). Selon les niveaux de pollution environnementale, l'air et l'eau peuvent augmenter ces apports en Hg. D'autres sources très variées peuvent augmenter cette exposition [UNEP, 2002].

Le tableau I.4 présente la moyenne quotidienne estimée et celle ingérée (valeurs entre parenthèses) dans l'organisme pour différentes formes de Hg exprimée en $\mu\text{g Hg/jour}$ pour un scénario relatif à une population générale et non exposée professionnellement [IPCS, 1990].

Tableau I.4 : Niveaux d'exposition et concentrations ingérées des populations en fonction des voies d'exposition et des formes de Hg

	Hg élémentaire $\mu\text{g/j}$	Hg Inorganique $\mu\text{g/j}$	Méthylmercure $\mu\text{g/j}$
Air	0,03 (0,024)*	0,002 (0,001)	0,008 (0,0069)
Amalgame dentaire	3,8 - 21 (3 - 17)	0	0
Aliments			
- Poissons	0	0,60 (0,042)	2,4 (2,3)**
- Autres	0	3,6 (0,25)	0
Eau de boisson	0	0,050 (0,0035)	0
Total	3,9 - 21 (3,1-17)	4,3 (0,3)	2,41 (2,31)

Les valeurs entre parenthèses représentent la fraction de Hg retenu dans l'organisme d'une personne adulte.

* Concentration estimée à 10 ng/m^3 ; Si la concentration de Hg était de 15 ng/m^3 en milieu urbain la valeur serait $0,3 (0,24) \mu\text{g/j}$.

** Estimations faites pour une consommation de 100 g de poissons par semaine à $0,2 \text{ mg/kg}$.

I-1.5.1.1 Exposition par l'alimentation

L'estimation des concentrations de Hg résultant de l'alimentation est difficile à établir avec précision. Dans la plupart des aliments, la concentration de Hg est inférieure à 20 ng/g pf [EPA, 1997]. Dans les poissons, la bioconcentration et la biomagnification sont à l'origine des concentrations plus élevées ; Les espèces de poissons de faible niveau trophique présentent des concentrations inférieures à 0,09 mg Hg/kg alors que les espèces prédatrices comme le thon présentent des concentrations supérieures à 1,2 mg Hg/kg. L'absorption du MeHg contenu dans les poissons et dans d'autres aliments provenant du milieu aquatique constitue l'impact le plus important sur l'homme.

Les concentrations ubiquitaires de Hg dans les parties comestibles de différentes espèces de poissons varient de 0,05 – 1,4 mg/kg pf en fonction du pH et du potentiel redox de l'eau, de l'espèce, de la taille et l'âge du spécimen. Le MeHg représente 70 à 90% ou plus de la quantité de Hg total dans les poissons et mammifères marins [EPA, 1997; UNEP, 2002]. De plus l'utilisation d'aliments à base de poissons, dans l'élevage d'animaux destinés à la consommation humaine peut accroître les concentrations de Hg. Ainsi des concentrations de 0,03–0,04 mg Hg/kg ont été rapportées dans la volaille en Allemagne. Le bétail qui est capable de déméthyliser le Hg est moins concerné par cette voie d'exposition et de ce fait les muscles contiennent des concentrations plus faibles [Pirrone *et al.*, 2001; UNEP, 2002].

Les quantités de Hg absorbées ne dépendent pas seulement des concentrations dans les poissons mais également des quantités consommées. Les quantités rapportées par différents auteurs (tableau I.5) varient en fonction des habitudes alimentaires et des sources d'émissions [Pirrone *et al.*, 2001].

Les auteurs rapportent également l'augmentation de l'exposition des populations au Hg consécutive à la pollution minière liée à l'exploitation de l'or. La contamination de la chaîne alimentaire a été rapportée dans des régions comme le bassin de l'Amazone, les Philippines, la Guyane, le lac Victoria en Tanzanie ou le bassin minier aurifère du Ghana [Amonoo-Neizer *et al.*, 1996; Ikingura et Akagi, 1996; Cordier *et al.*, 1998; Malm, 1998; Drasch *et al.*, 2001].

Plusieurs études faites en Amazonie ont rapporté une forte exposition au Hg total et au MeHg des populations consommant les poissons des régions affectées par l'extraction aurifère par amalgamation au Hg. Malm *et al.* (1999) ont rapporté des déficits cognitifs chez des enfants de 7 ans consécutifs à une exposition *in utero* supérieure à 10 µg/g chez la mère [UNEP, 2002]. Akagi et Naganuma (2000) ont évalué le Hg total et le MeHg d'origine

alimentaire (aquatique) et provenant d'une exposition directe au Hg élémentaire de l'extraction aurifère. Ces auteurs ont rapporté des concentrations de MeHg supérieures au seuil d'effets adverses dans les cheveux (50 µg/g) pour 3,2% des 559 sujets [UNEP, 2002].

Tableau I.5 : Estimation des quantités quotidiennes de Hg ingérées par l'alimentation dans différents pays.

Pays	Concentrations ingérées (µg/j)
Belgique	Tout aliment: 13 dont 2,9 vient des poissons Tout aliment: 6,5
Pologne	5,08 (groupe d'âge 1 - 6 ans) 5,43 (groupe d'âge 6 - 18 ans) 15,8 adultes Poissons: 7% des apports alimentaires
Allemagne	0.8 poissons 0.2 aliment (sauf poissons et végétaux)
Croatie	poissons: 27.7 (Hg total) 20,8 (MeHg)
Espagne	4 - 8 (60 - 90 % d'aliments marins) Valence seulement 27% d'aliments marins 18 dont 10 viennent des poissons
Suède	1,8
Royaume Uni	2
Finlande	2
Hollande & Pays Bas	0,7
Rep. Tchèque	0,7
Brésil	315 – 448 (Amazone, Medeira river)
Japon	10 6,9 – 11,0 24 (18 comme MeHg)

Références: [Pirrone et al., 2001]

En Guyane française, Frery *et al.* (1999) ont évalué l'exposition au Hg liée à la consommation des poissons contaminés par l'exploitation aurifère des populations Wayana du fleuve Maroni. Les concentrations journalières rapportées par ces auteurs variaient de 40 - 60 µg Hg total pour les adultes à 3 µg chez les nourrissons. La moyenne de Hg dans les cheveux des habitants était de 11,4 µg/g dont plus de la moitié supérieure au seuil de 10 µg recommandé par l'OMS [Fréry et Dolbec, 2001].

I-1.5.1.2 Exposition aux vapeurs de mercure de l'air ambiant et des amalgames dentaires

Pour la population générale, les amalgames dentaires et dans une moindre mesure le Hg atmosphérique représentent deux sources majeures de vapeur de mercure. Les quantités journalières de Hg absorbées dans le sang par la respiration sont évaluées à 32 ng/m³ en milieu rural et à 160 ng/m³ en milieu urbain ; Pour cette évaluation, les concentrations

atmosphériques rurale et urbaine étaient respectivement de 10 ng Hg/m³ et de 15 ng Hg/m³ [Pirrone *et al.*, 2001; UNEP, 2002]. Les quantités journalières de Hg absorbées selon le nombre d'amalgames dentaires varient de 3 à 17 µg Hg [EPA, 1997; Pirrone *et al.*, 2001] (tableau I.4).

I-1.5.1.3 Exposition professionnelle

Dans le milieu professionnel, l'exposition au Hg peut potentiellement survenir dans tous les lieux où le Hg est produit, utilisé ou incorporé dans un produit.

Des concentrations élevées de Hg ont été rapportées dans les usines de production du chlore, les mines de Hg, les fabriques de thermomètres et les cliniques dentaires.

Si l'utilisation du mercure est en baisse dans l'industrie, les émissions associées aux exploitations minières artisanales ou de petites tailles sont en hausse [OECD, 1994; Veiga et Baker, 2003]. L'exploitation minière aurifère et l'utilisation d'or extrait avec le Hg donne également lieu à une élévation des concentrations de Hg en milieu professionnel [IPCS, 1991; UNEP, 1993]. L'ONUDI (Organisme des Nations Unies pour le Développement Industriel) a rapporté une intoxication au Hg dans une exploitation aurifère aux Philippines. Plus de 70% des sujets exposés professionnellement souffraient de signes d'intoxication chronique au Hg. Ce pourcentage s'élevait à 84,5 chez les sujets pratiquant l'amalgame au Hg [Drasch *et al.*, 2001].

I-1.5.1.4 Autres sources

Ces sources comprennent :

- l'usage de crèmes ou de savons éclaircissant la peau contenant du Hg. Harada *et al.* (2001) ont rapporté une concentration de Hg supérieure à 36 ppm associée à l'utilisation de savon de toilette contenant 0,47 – 1,7% d'iodure de mercure [Harada *et al.*, 2001] ;

- les usages pharmaceutiques comme le thiomersal (thiosalicylate d'éthylmercure) utilisé pour la conservation des vaccins ou des immunoglobulines [Pirrone *et al.*, 2001] ;

- l'utilisation du Hg dans les pratiques religieuses, rituelles et la médecine chinoise ou traditionnelle asiatique [UNEP, 2002] ;

- l'usage des dérivés aryyles et les alcoxyaryyles comme fongicides, décrit dans les plantations d'ananas et de canne à sucre [WHO et FAO, 1996; Pirrone *et al.*, 2001; UNEP, 2002].

I-1.5.2 Définition des niveaux critiques d'exposition au mercure

I-1.5.2.1 Méthylmercure

En se basant sur l'évaluation des risques et des critères culturels, plusieurs pays et organisations internationales ont établi des outils d'évaluation du risque telles que les concentrations journalières ou hebdomadaires de MeHg considérées comme inoffensives (Valeurs de références, limites, valeurs guides pour des concentrations des maximales dans les poissons) [UNEP, 2002].

Les valeurs de référence (RfD) se définissent comme une estimation (avec un degré d'incertitude de l'ordre du magnitude) de l'exposition quotidienne de la population humaine (sous-groupes sensibles inclus) qui est susceptible d'être supportée durant la vie entière sans risque de survenue d'effets adverses. Le RfD du MeHg a été utilisé par l'USEPA (US Environmental Protection Agency) pour l'évaluation des effets adverses potentiels sur la santé des êtres humains résultant de l'exposition au Hg et pour l'établissement de recommandations pour la consommation des poissons [EPA, 1997; UNEP, 2002]. Le RfD du MeHg a été établi en 1995, en se basant sur les effets neurologiques consécutifs à l'exposition *in utero* des enfants survenue au cours de l'épisode d'intoxication au Hg en Irak. Ce RfD a été revu successivement par le USNRC (US National Council Research), par un panel d'experts et finalement par l'USEPA en fonction de nouvelles études (îles Féroé) introduisant de nouveaux facteurs d'incertitude [Grandjean *et al.*, 1997]. L'actuelle valeur du RfD est de 0,1 µg/kg de poids corporel par jour [Pirrone *et al.*, 2001; EPA, 2002]. Une absorption journalière moyenne de 0,1 µg de MeHg/kg/j par une femme adulte entraînera une concentration de 1 µg Hg /g dans les cheveux, de 5 - 6 µg/l dans le sang du cordon ombilical et de 4 - 5 µg/l dans le sang. Cependant ces estimations sont sujettes à des limitations et des incertitudes [ATSDR, 1999; EPA, 2002; UNEP, 2002].

A partir d'une consommation moyenne journalière de 17,5 g de poissons, l'USEPA a également calculé le critère de résidu de Hg dans les tissus de 0,3 mg MeHg/kg de poisson (tableau I.6). Cette limite est basée sur la consommation de tous les poissons et crustacés [UNEP, 2002].

Tableau I.6 : Exemples de concentrations maximales de Hg dans les poissons autorisées ou recommandées par différents pays et par l'OMS/FAO.

Pays/ Organisation	Poissons	Concentrations permises et tolérables de Hg dans les poissons consommés *1	Sources	Dose tolérable *1
Australie	Poissons ayant de fortes teneurs en Hg tel que le thon Autres poissons, crustacés et mollusques	1,0 mg Hg/kg 0,5 mg Hg/kg	Standard alimentaire Australien	DHTP: 2,8 µg Hg/kg/pc/sem pour une femme enceinte.
Canada	Tous les poissons sauf le requin, le thon et l'espadon Consommation maximale autorisée pour les populations ayant une forte consommation de poissons comme les aborigènes	0,5 ppm total Hg 0,2 ppm total Hg	Valeur guide /tolérable de différents contaminants chimiques	DJTP: 0,47 µg Hg/kg/pc/j pour la population générale 0,2 µg Hg/kg/pc/j femme en âge de procréer et enfant
Chine	Poissons d'eau douce	0,30 mg/kg	standards sanitaires pour l'alimentation	
Union Européenne*2	Produits de la pêche sauf ceux décrits plus bas. Espadons, thons, requins, raies, esturgeons....	0,5 mg Hg/kg pf 1 mg Hg/kg pf	Directives et recommandations	
Japon	Poissons et coquillages	0,4 ppm Hg/kg 0,3 ppm MeHg (référence)	Réglementation sanitaire pour l'alimentation	DHTP : 7 mg MeHg (0,4 µg Hg/kg pc/j) (Nakagawa et al., 1997).
USA	Poissons, crustacés et autres animaux aquatiques (FDA) Valeur de référence des départements de santé de plusieurs états	1 ppm MeHg 0,5 ppm MeHg	niveau seuil de la Food and Drug Administration Valeur seuil local	Valeur de référence US EPA: 0,1 µg MeHg/kg pc/j
WHO/FAO	Tout poisson sauf prédateur Poissons prédateurs (tels que requins, espadons, thons et autres)	0,5 mg MeHg/kg 1 mg MeHg/kg	FAO/WHO Codex Alimentarius	DHPT: 3,3 µg MeHg/kg pc/sem.

Notes: DHTP/DJTP dose hebdomadaire / journalière tolérable provisoire en kg pc (kg de poids corporel)

- 1 Unités utilisés dans les références. "mg/kg" = "µg/g" et ppm (partie par million). Toutes les données sont exprimées en poids frais sauf mention contraire
- 2 La commission européenne a révisé cette valeur à 1,6 µg MeHg/kg pc/sem.

Le Hg absorbé par l'alimentation ne dépend pas uniquement des concentrations de Hg dans les muscles des poissons mais également des quantités consommées. C'est pourquoi plusieurs gouvernements ont établi des recommandations diététiques visant à limiter la consommation de poissons dans les régions où les concentrations sont élevées. Ces recommandations ont été exprimées comme le nombre autorisé de repas à base de poissons par mois en fonction de la concentration de MeHg dans les tissus des poissons consommés. En considérant le poids du consommateur à 72 kg (le nombre de repas recommandé sera réduit pour un poids inférieur), la portion moyenne du repas à 0,23 kg, la

période d'évaluation d'un mois (30,44 jours) et le RfD de 0,1 µg/kg poids corporel/j l'US EPA a calculé les limites de consommation pour le MeHg (tableau I.7) [EPA, 1997].

Tableau I.7 : Recommandations pour la consommation limite mensuelle de poissons en fonction des concentrations de méthylmercure.

Nombre repas à base de poissons/ mois	Concentrations dans les poissons (mg/kg.pf)
16	> 0,03 – 0,06
12	> 0,06 – 0,08
8	> 0,08 – 0,12
4	> 0,12 – 0,24
3	> 0,24 – 0,32
2	> 0,32 – 0,48
1	> 0,48 – 0,97
0,5	> 0,97 – 1,9
Aucun (<0,5)*	> 1,9

* Aucun = Pas de consommation

En utilisant une approche différente basée sur la croissance des enfants aux Seychelles, l'ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) a développé un niveau de risque minimal (MRL) de 0,3 µg/kg pc (poids corporel). Ce paramètre ne prend pas en compte les effets adverses non cancérigènes. Il représente néanmoins un outil pour développer une investigation plus approfondie [ATSDR, 1999; UNEP, 2002].

Le comité d'experts FAO/OMS pour les additifs alimentaires a établi une valeur prévisionnelle d'absorption hebdomadaire acceptable de 200 µg de MeHg (équivalente à 3,3 µg/kg pc) [UNEP, 2002].

I-1.5.2.2 Niveaux critiques d'exposition aux vapeurs de mercure et aux composés inorganiques

L'exposition professionnelle prolongée aux vapeurs de Hg en concentrations de 25-30 µg/m³ (correspondant à une concentration urinaire de 30-35 µg/g créatinine) a été associée à des effets sur le système nerveux central, les reins et la thyroïde [ATSDR, 1999]. L'US EPA a établi pour les vapeurs de Hg, une concentration de référence (RfC) pour la population générale de 0,3 µg/m³ [EPA, 1997; UNEP, 2002]. L'Union Européenne (UE) a proposé comme valeur moyenne annuelle pour la population 0,05 µg Hg/m³ [Pirrone *et al.*, 2001; UNEP, 2002]. Ce niveau d'exposition serait responsable d'une exposition de 0,6 - 0,8 µg Hg/j pour un adulte ; cette valeur est nettement inférieure à celle causée par les amalgames dentaires (3 - 17 µg Hg/j) [IPCS, 1991; UNEP, 2002].

En se basant sur des données recueillies en milieu professionnel, l'ATDSR a établi un niveau de risque minimal (MRL) à $0,2 \mu\text{g Hg/m}^3$. L'IPCS/OMS ont établi une valeur guide pour une exposition au long terme de la population à $0,2 \mu\text{g/m}^3$ [ATSDR, 1999 ; UNEP, 2002].

Pour les composés inorganiques du Hg, les études faites sur des populations humaines exposées ne donnent pas assez d'informations pour évaluer l'absorption. L'ATSDR et l'IPCS (International Program on Chemical Safety) ont établi une valeur guide de $0,2 \mu\text{g/kg pc}$ pour les composés inorganiques du Hg à partir du NOAEL et du LOAEL (No / Low Observed Adverse Effect Level) issus d'expérimentations animales [ATSDR, 1999; UNEP, 2002].

I-2 ARSENIC, IMPACT ENVIRONNEMENTAL

I-2.1 FORMES CHIMIQUES DE L'ARSENIC

L'arsenic est un métalloïde appartenant au groupe VA de la classification périodique des éléments et à la famille des métalloïdes, il existe sous quatre stades d'oxydation : -III, 0, +III et +V.

Les composés les plus abondants sont d'une part inorganique tels que les ions arsénites et arséniates, l'acide monométhylarsonique (MMA), l'acide diméthylarsinique (DMA), l'arsine (AsH_3), le di et le tri-méthylarsine. A ceux-ci sont associés les composés organiques tels que l'arsenobétaïne (Asbet), l'arsenocholine (Aschol), les arsenolipides et les arseno-sucres.

Les principaux composés, leurs formes chimiques et leurs dénominations commerciales ainsi que leurs usages sont donnés dans le tableau I.8.

I-2.2 SOURCE ET DISTRIBUTION DE L'ARSENIC DANS L'ENVIRONNEMENT

L'arsenic est un élément largement distribué dans l'environnement à cause de son origine naturelle, de sa production industrielle et de son utilisation en agriculture [Quevauvillier *et al.*, 1995].

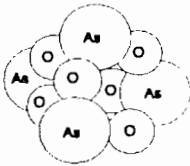
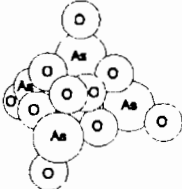
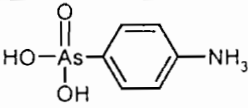
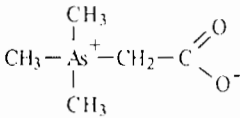
I-2.2.1 Source de l'arsenic

I-2.2.1.1 Origine naturelle

Les principales sources d'entrée de l'arsenic dans l'environnement sont l'érosion naturelle des roches, le lessivage des sols et l'activité volcanique. L'écorce terrestre contient selon les auteurs 1,5 à 5 mg As/kg d'arsenic [Bhumbla et Keefer, 1994; Eisler, 1994; Quevauvillier *et al.*, 1995; ATSDR, 2000].

L'arsenic est plus abondant dans les minerais d'or, d'argent, de plomb, de zinc et de cuivre. Les concentrations d'arsenic sont 10 fois plus élevées dans les sols où ces minerais sont exploités. Ainsi 99% de l'arsenic total serait présent dans l'environnement sous forme d'arsénopyrite (FeAsS), de sulfure d'origine magmatique comme le réalgar (As_4S_4), l'orpiment (As_2S_3), et d'oxyde comme la claudétite (As_2O_3). Certains pyrites peuvent contenir jusqu'à 5600 mg As/kg [Bhumbla et Keefer, 1994; Eisler, 1994].

Tableau I.8 : Principaux composés arséniés, formes chimiques et usages

Dénomination et synonyme	Formule et degré d'oxydation	Structure chimique	Dénomination commerciale et usages
Arsenic Arsenic noir; Arsenic colloïdal; Arsenic gris	As (0)		Complexe avec Cu, Cr, As (CCA) utilisé pour le traitement du bois Usage en tannerie
Acide Arsénique Acide orthoarsénique	H ₃ AsO ₄ (+ V)	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{As} = \text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Dessican L-10 [®] ; Scorch [®] Intermédiaire pour la fabrication de pesticides
Trioxyde d'arsenic Anhydride arsénieux ; Trioxyde de di-arsenic ; arsenious anhydride ; Arsenic oxide ; Arsenious oxide ; Arsenic trioxide ; Arsenic sesquioxide ; Arsenic blanc	As ₂ O ₃ (As ₄ O ₈) (+III)		Arsenolite [®] ; Claudelite [®] Intermédiaire pour la fabrication des pesticides organochlorés et organophosphatés.
Arsenic pentoxyde Anhydride arsénique Pentoxyde de di-arsenic Arsenic pentaoxide Arsenic acid anhydride	As ₂ O ₅ (As ₄ O ₁₀) (+ V)		fabrication d'herbicides Agent défoliant du coton
Arséniate de calcium Orthoarsenlate de calcium; Acide arsénique, sels de calcium	Ca ₃ (AsO ₄) ₂ (+III)	$(\text{Ca}^{+2})_3(\text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{As} - \text{O}^{-3})_2$	Pencal [®] ; Spra-cal [®] déparasitant externe
Acide arsanilique Acide 4-(Aminophenyl)arsonique ; Acide atoxylique	(C ₆ H ₄ NH ₂)H ₂ AsO ₃ (0)		Premix [®] ; Pro Gen [®]
Acide Diméthylarsinique Acide cacodylique Oxyde hydroxydiméthyl-arsine; DMA; DMAA	(CH ₃) ₂ As(O)OH (+V)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{As} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ansar [®] ; Arsan [®] ; Silvisar [®] ; Phytar [®]
Arsenobétaïne Arsenic des poissons	(CH ₃) ₃ As+CH ₂ CO ₂ - (+V)		

Sources: [ATSDR, 2000; INERIS, 2003a]

L'arsenic est redistribué vers les compartiments aquatique et atmosphérique par les réactions d'oxydo-réduction et les précipitations. D'autres sources naturelles d'émission d'arsenic dans l'atmosphère sont l'activité volcanique et les feux de forêts. Les concentrations ubiquitaires d'arsenic dans les différents compartiments de l'environnement sont présentées dans le tableau I.9 [IPCS, 1981; ATSDR, 1999, 2000; Molénat *et al.*, 2000; INERIS, 2003a].

Tableau I.9 : Concentrations ubiquitaires d'arsenic dans l'environnement

Milieux	Concentrations
Air	<2 ng.m ⁻³
Eaux de surface	
- Eaux douces	< 10 µg.l ⁻¹
- Eau de mer	< 3 µg.l ⁻¹
Sols	< 40 mg.kg ⁻¹
Sédiments marins	<15 mg.kg ⁻¹

I-2.2.1.2 Origine anthropique

Les apports anthropiques d'arsenic excèdent de loin ceux d'origine naturelle. Les principales sources anthropiques d'arsenic sont :

- l'exploitation minière, la fonte et le raffinage des métaux non ferreux tels que le plomb, le cuivre, le zinc et l'or ;
- l'utilisation d'arsenic pour la protection des bois d'œuvre (complexe chrome cuivre arsenic) et en agriculture (pesticide) ;
- la combustion du charbon, les feux de forêt et ;
- l'incinération des ordures.

La principale source de dispersion de l'arsenic anthropique dans l'environnement est l'emploi des pesticides et les décharges d'ordures dans les sols. Les apports dans l'air et l'eau représentent des quantités non négligeables [ATSDR, 2000].

I-2.2.2 Distribution et devenir de l'arsenic dans l'environnement

L'arsenic se retrouve dans tous les compartiments de l'environnement. Plusieurs facteurs tels que sa spéciation, les conditions physico-chimiques, son interaction avec les autres matériaux influencent sa mobilité [ATSDR, 2000; IPCS, 2001].

I-2.2.2.1 Les milieux aquatiques

Les sources naturelles d'As dans les compartiments aquatiques comprennent l'érosion des roches, le lessivage des sols, les régions volcaniques, les réactions d'oxydo-réduction et les précipitations. L'arsenic d'origine anthropique dans les milieux aquatiques provient des exploitations minières, du raffinage des métaux non ferreux (particulièrement le cuivre), des eaux usées, de l'épandage des boues des stations d'assainissement, des procédés de fabrication, des effluents urbains et des précipitations atmosphériques. Une grande part de cette contamination des systèmes aquatiques est issue des lixiviats des cendres des centrales thermiques (fonctionnant aux charbons) et des terrils miniers. Les quantités d'arsenic des effluents des systèmes d'extraction aurifère par cyanuration sont élevées. Une autre source inclut le lessivage des sols contaminés par des pesticides contenant de l'arsenic et le traitement des bois d'œuvre par le complexe chrome-cuivre-arsenic [CCME, 1999; ATSDR, 2000; INERIS, 2003a].

Les concentrations ubiquitaires d'arsenic dans les eaux douces non polluées varient de 1 à 10 µg/l. Elles sont plus élevées près des sources de sulfures et des exploitations minières [Mandal et Suzuki, 2002]. Les concentrations d'arsenic total dans les eaux de surface non contaminées sont généralement inférieures à 3 µg/l (tableau I.9). Tous les échantillons prélevés dans des lacs et des estuaires au Canada présentaient des concentrations d'arsenic de moins de 50 µg/l [CCME, 1999].

I-2.2.2.2 L'atmosphère

L'arsenic est émis à partir des volcans et peut être présent dans l'atmosphère sous forme de poussières provenant du sol. Des composés alkyles d'arsenic gazeux peuvent être émis des sols traités par des dérivés inorganiques de l'arsenic à la suite de procédés biologiques. L'As naturellement présent dans les océans et la végétation est libéré dans l'atmosphère dans les aérosols marins et les feux de forêt [ATSDR, 2000].

La majeure partie de l'arsenic anthropique atmosphérique provient des fumées des industries de production d'As₂O₃, de raffinage des métaux non ferreux et de la combustion de bois et d'énergie fossiles (charbons, pétroles, huiles) contenant un pourcentage élevé d'arsenic [INERIS, 2003a]. Sa concentration dans l'air varie de 1 - 3 ng/m³ pour les sites peu exposés aux contaminations anthropiques à 20 - 100 ng/m³ dans les régions urbanisées [ATSDR, 2000].

I-2.2.2.3 Les sols

Les sols non contaminés présentent des concentrations d'arsenic de 1 à 40 ppm avec une valeur moyenne de 5 ppm [ATSDR, 1999]. L'arsenic provient de plusieurs sources anthropiques tels que les centrales thermiques, le raffinage des métaux, les résidus miniers et les déchets ménagers et industriels. A ces sources se joignent les épandages de pesticides et d'engrais riches en As (2,2 - 322 ng/g) [ATSDR, 2000], l'application des boues pour fertiliser les champs. Les concentrations dans les boues de 23 villes ont été évaluées à 0,3 - 53 ng As/g [ATSDR, 2000]. Nriagu et Pacyna (1988) ont estimé, en 1983, à l'échelle mondiale, les transferts anthropiques d'arsenic vers les sols. Ces auteurs ont rapporté comme valeurs, 52000 à 112000 tonnes en dehors des exploitations minières et des émissions des fonderies. Les mines et les fonderies étaient responsables de l'apport de 7200 - 11000 et 4500 - 9000 tonnes.

I-2.2.3 Cycle biogéochimique

On observe trois types principaux de biotransformation de l'arsenic dans l'environnement :

- l'interconversion redox entre arsénites et arséniates ;
- la réduction et la méthylation de l'arsenic et ;
- la biosynthèse d'organoarsénicaux.

Les composés formés selon ces divers processus participent au cycle biogéochimique de l'As [IPCS, 2001].

L'arsenic est libéré dans l'atmosphère lors de processus impliquant des températures élevées tels que la combustion du charbon dans les centrales thermiques, les feux de forêts ou le volcanisme [Nriagu et Pacyna, 1988]. La biométhylation à basse température et la réduction naturelle en arsine libèrent également de l'arsenic dans l'atmosphère. C'est essentiellement sous forme d'As₂O₃ qui est en majeure partie adsorbée à des particules en suspension [IPCS, 2001]. Ces particules sont dispersées par le vent et regagnent le sol en se déposant par des précipitations humides ou sèches. Leurs temps de résidence dans l'atmosphère varient de 7 à 9 jours, pendant lesquels elles peuvent être transportées sur des milliers de kilomètres [Nriagu et Pacyna, 1988].

Les arsines qui résultent de l'activité microbienne se dégagent du sol ou des sédiments où elles ont pris naissance pour s'oxyder à l'air en composés arséniés non volatiles qui se redéposent [ATSDR, 2000; IPCS, 2001].

Dans les sols, l'arsenic existe sous différents états et degré d'oxydation en fonction du pH et du potentiel redox. Les transformations entre ces différentes espèces et niveaux d'oxydation, sont les résultats de processus biotiques ou abiotiques [Bhumbla et Keefer, 1994]. Les composés arséniés appliqués sur les sols peuvent être méthylés par les micro-organismes en arsine qui se volatilise tandis que les formes organiques peuvent être transformées en formes inorganiques [ATSDR, 2000].

Dans les sols et les sédiments bien oxygénés, la presque totalité de l'arsenic est présent sous sa forme pentavalente (arséniate), qui est la plus stable thermodynamiquement. Certains arsénites ou arséniates peuvent alterner leur degré d'oxydation sous l'influence du potentiel redox, du pH et de certains processus biologiques. Quelques dérivés de l'arsenic présentent une certaine affinité pour les surfaces argileuses et les matières organiques, les oxydes de fer et de manganèse Ce qui peut influencer sur leur comportement dans l'environnement [Mok et Wai, 1994; ATSDR, 2000; IPCS, 2001].

L'arsenic en milieu aquatique peut subir une série complexe de transformations incluant les réactions d'oxydoréduction, les échanges de ligands, la précipitation et la biotransformation [EPA, 1998]. La vitesse de ces différentes réactions dans l'eau n'est pas connue mais les facteurs qui les influencent sont le potentiel d'oxydoréduction, le pH, la concentration en fer, en sulfures, la température, la salinité, la distribution et la composition du biota [Eisler, 1994; ATSDR, 2000]. Dans les cours d'eau, environ un tiers de l'As total est soluble et deux tiers adsorbés à la surface de solides en suspension. En effet l'arsenic s'adsorbe aux matières humiques colloïdales lorsque les eaux présentent une forte teneur en MO, un pH peu élevé ainsi qu'une faible teneur en phosphore et en minéraux. Le degré et la vitesse d'adsorption sont étroitement liés à la présence de phosphore. Cette substance interagit avec l'As, entre en compétition avec lui et réduit ses sites d'adsorption et peut contribuer à sa désorption [ATSDR, 2000 ; CCME, 1999].

Les formes prédominantes d'arsenic dans le milieu aquatique sont les arséniates, les arsénites ou encore les acides méthylarsonique (MMA) ou diméthylarsinique (DMA) [EPA, 1998]. Les formes inorganiques sont sous forme d'As (V) dans un environnement oxydant comme l'eau de surface alors qu'elles sont sous forme d'As (III) dans un milieu réducteur comme des eaux souterraines. Les micro-organismes aquatiques peuvent réduire les arséniates en arsénites et les méthyler en MMA ou DMA. Ces formes méthylées peuvent également provenir de la réduction de composés organiques plus complexes comme l'arsenocholine et l'arsenobétaïne [ATSDR, 2000; Mandal et Suzuki, 2002].

Des débris résultant de l'érosion des rochers et des sols peuvent être transportés par le vent ou entraînés par les eaux. De nombreux dérivés de l'arsenic sont adsorbés sur les particules de terre et les effluents de lessivage des sols les transportent uniquement sur de courtes distances. Les formes solubles sont entraînées par l'eau et peuvent être portées sur de grandes distances [ATSDR, 2000]. Cet arsenic lié aux particules peut être libéré dans l'eau par une modification chimique ou biologique de la spéciation [IPCS, 2001]. La remise en suspension de l'arsenic contenu dans les sédiments constitue une source d'arsenic pour la colonne d'eau.

Dans les sites d'exploitation minière, l'arsenic qui pénètre dans les fleuves est transporté en aval, se déplaçant de l'eau et des sédiments vers le biofilm (ensemble d'algues, de bactéries associées aux détritiques fins) puis vers les invertébrés et les poissons [ATSDR, 2000].

Le principal transfert par bioaccumulation de l'arsenic s'effectue entre l'eau et les algues puis dans les invertébrés au bas de l'échelle trophique et ce mécanisme a une grande importance dans sa concentration dans les poissons. Les facteurs de bioaccumulation (BCF) pour différents composés arséniés dans les invertébrés et les poissons d'eau douce varient de 0 à 17, cependant un BCF de 350 a été observé dans une huître marine [EPA, 1998]. Les poissons aussi bien les détritivores que les prédateurs l'accumulent. Les détritivores sont exposés aux grandes quantités d'arsenic qui se trouvent dans les sédiments. Les prédateurs bioaccumulent l'élément par l'eau ou par la consommation d'autres poissons y compris les détritivores avec l'éventualité d'une biomagnification. Cependant les études menées par Mason *et al.* (2000) à cet effet n'ont pas permis d'établir les preuves de biomagnification, puisque les concentrations d'As dans les organismes décroissaient avec l'élévation du niveau trophique. L'arsenic s'accumule principalement dans l'exosquelette chez les invertébrés, et dans le foie des poissons. Aucune différence de concentrations n'a été établie entre les divers poissons en fonction de leurs modes d'alimentation (herbivores, détritivores, insectivores et carnivores) [ATSDR, 2000; Mason *et al.*, 2000 ; Eisler, 1994; CCME, 1999; ATSDR, 2000].

I-2.3 TOXICITÉ DES COMPOSÉS ARSÉNIÉS

La toxicité de l'arsenic dépend de sa forme chimique. Contrairement au mercure, les formes inorganiques sont plus toxiques que les organiques (tableau I.10). La toxicité de l'arsenic trivalent (As III) et pentavalent (As V) est comparable à celle de la strychnine, connue comme un violent poison. Celles des composés organiques, acides monométhylarsonique

(MMA) et acide diméthylarsinique (DMA) est semblable à la toxicité de l'aspirine. Quant à l'arsénocholone et l'arsénoéthylamine, elles ne sont pas toxiques.

Tableau I.10 : Dose létale 50 (DL₅₀) de certains composés arséniés pour les rats

Composés	DL ₅₀ (mg.kg ⁻¹ poids du rat)
Arsine	3
Potassium arsénite	14
Arsenic trioxyde	20
Calcium arséniate	20
Acide phenylarsonique	50
Acide monométhylarsonique (MMA)	700 - 1800
Acide diméthylarsonique (DMA)	700 - 2600
Arsénoéthylamine (Asbet)	> 10000
Arsénocholone (Aschol)	> 10000

(DL₅₀: dose fatale à la moitié de la population des animaux de l'expérience)

I-2.3.1 Toxicité en milieu aquatique

Les effets toxiques des composés arséniés sur les organismes aquatiques ont été rapportés pour des concentrations de 19 à 48 µg/l, de 120 mg/kg et de 1,3 à 5 mg/kg, respectivement dans l'eau, l'alimentation et les tissus. La toxicité de l'arsenic est significativement influencée par des facteurs biotiques et abiotiques. Ainsi la CL₅₀ (Concentration Létale) est influencée par la température, le pH, le potentiel redox, la matière organique, la matière en suspension, la concentration en phosphates, la présence d'autres polluants puis finalement la spéciation et la durée de l'exposition.

L'arsenic est bioaccumulé par plusieurs organismes aquatiques. Les facteurs de bioaccumulation pour les invertébrés aquatiques sont de 5 pour As⁵⁺, 9 pour les organoarsénicaux et 17 pour l'As³⁺. Les valeurs les plus élevées ont été observées chez l'huître américaine (350) et les algues (2000 - 3000). Ces dernières transforment l'arsenic inorganique par méthylation puis le transfèrent dans la chaîne alimentaire sans biomagnification.

L'exposition des poissons à 1 - 2 mg/l d'As a entraîné des signes d'hémorragies sur les branchies, des nécroses du cœur et des tissus ovariens [Eisler, 1994]. Un effet tératogène de l'arsenic a été démontré pour différentes espèces animales. L'étude des risques mutagènes a révélé une absence d'effets mutagènes sur les souches bactériennes

classiques. Toutefois, on a trouvé un effet clastogène, des aberrations chromosomiques et une positivité avec le test SCE (Sister Chromatide Exchange) [Morton et Dunette, 1994]

I-2.3.2 Toxicité et exposition chez l'homme

L'arsenic est une substance reconnue comme toxique. Les différentes formes d'arsenic n'ont pas les mêmes des niveaux de toxicité ; l'arsine (forme gazeuse) et l'arsenic trivalent sont les plus toxiques. L'arsenic (V) et les composés organiques présentent une toxicité plus faible. La réponse de l'organisme à l'intoxication dépend d'une part de la voie et des doses d'exposition et d'autre part des susceptibilités individuelles et locales.

La différence de toxicité entre l'arsenic V et l'arsenic III se comprend par la prise en compte de leurs mécanismes biochimiques respectifs. L'arsénite interfère avec plusieurs enzymes à groupements thiols ou hydroxyles ; ainsi, il perturbe le fonctionnement d'enzymes telles que les transaminases, les cholines oxydases [Gorby, 1994; Morton et Dunette, 1994]. L'arséniate affecte la phosphorylation oxydative par compétition avec le phosphate. En effet il forme un ester avec l'ADP (Adénosine DiPhosphate) qui a pour conséquence d'inhiber le métabolisme énergétique. Enfin, il peut également remplacer le phosphore dans l'ADN (Acide DésoxyriboNucléique) ; cette mutation affecte les mécanismes de réparation de l'ADN.

L'alimentation est la principale source d'absorption d'arsenic. La quantité d'arsenic ingérée chaque jour peut varier de 1 à 1000 µg/j en fonction de la consommation d'aliments marins (25 – 80 ppm dans les crevettes) et de l'utilisation de pesticides arséniés. La quantité moyenne d'arsenic ingérée au cours de l'alimentation est de 10 - 40 µg As/j pour un adulte et de 1 - 5 µg As/j pour les nourrissons [EPA, 1998].

Dans les poissons, l'arsenic est sous forme organique. Après distribution dans l'organisme, il est éliminé à l'exception de la fraction qui s'accumule dans les tissus kératinisés, les cheveux et les ongles.

Une autre voie d'exposition à l'arsenic est l'eau de boisson, dans laquelle l'arsenic est retrouvé sous forme inorganique. Les concentrations d'arsenic y varient selon la localisation géographique. Aux États-unis, 98% des concentrations d'arsenic dans l'eau sont inférieures à la valeur limite de 10 µg d'As/l (concentrations maximales de 50-100 µg d'As/l) [Chapell *et al.*, 1997; ATSDR, 2000]. A Taiwan, des concentrations de 1400 µg/l ont été relevées tandis qu'au Chili et au Bangladesh, les valeurs maximales rapportées étaient respectivement de 2000 µg/l et de 3400 µg/l [Debendra *et al.*, 1998].

Les principales manifestations cliniques en cas d'intoxication aiguë sont des douleurs, des vomissements, une diarrhée suivie de lésions du tractus gastro-intestinal et finalement le coma suivi de la mort du sujet.

Les symptômes observés dans les cas d'intoxications chroniques en fonction des organes sont d'ordre dermatologique (mélanome, hyperkératose palmoplantaire, hyperpigmentation, desquamation), neurologique (encéphalopathie, céphalées, neuropathie périphérique), gastro-intestinal (ictère, pancréatite, cirrhose), rénale (néphrite), hématologique (anémie, leucopénie), cardio-vasculaire (arythmie, syndrome de Raynaud, gangrène aseptique des membres inférieurs appelée "black foot disease"), respiratoire (toux, fibrose pulmonaire et cancer des poumons) [Morton et Dunette, 1994].

I-2.3.3 Valeurs de référence dans l'environnement

Tableau I.11: Valeurs de référence et valeurs toxicologiques de référence dans différents milieux

Milieux	Organismes	Désignation	Valeurs	Sources
EAU	EPA	MCL (Concentrations Maximale de Contaminants)		
		MCL 1995	0,05 mg/L	[ATSDR, 2000]
		MCL 2000	0,005 mg/L	
		Qualité de l'eau douce (1999e)	150 µg/L	[ATSDR, 2000]
		EPA Qualité de l'eau de mer (1999e)	36 µg/L	[ATSDR, 2000]
	WHO	Valeur guide provisoire pour l'eau de boisson	0,01 mg/L	WHO 1996
SÉDIMENTS mg/kg ps	QUALITY GUIDELINES USEPA SEDIMENT	ER-L (Effect Range Low)	8,2	[US EPA]
		ER-M (Effect Range Median)	70	
		AET-L (Apparent Effect Threshold Low)	57	[US EPA]
		AET-H (Apparent Effect Threshold High)	700	
		TEL (Threshold Effect Level)	7,24	[US EPA]
		PEL (Probable Effect Level)	41,6	
		EPA noncancer hazard quotient = 1	3,2	[US EPA]
		FDA guidance action/tolerance level	68	
		Concentration = risque 10 ⁻⁵ de EPA	0,062	
	WASHINGTON STATE DEPARTEMENT OF ECOLOGY	Valeur guide standard des sédiments	57	
		Concentration maximale autorisée pour un site pollué/ Seuil de depollution d'un site	93	[EPA, 1997]
	CANADIAN ENVIRONMENTAL QUALITY GUIDELINES	Eau douce ISGQ	5,9	
		Eau de mer ISGQ	7,2	
	sédiment d'eau douce PEL	17	[CCME, 2002]	
	sédiment d'eau de mer PEL	70		
AUSTRALIA & NEW ZEALAND	Valeur guide pour l'eau douce et l'eau de mer			
	ISQG-Low	20	[ANZECC, 2000]	
	ISQG-High	70		
AUTRES	Concentrations ubiquitaires	<10	[Mandal et Suzuki, 2002]	

Milieux	Organismes	Désignation	Valeurs	Sources
AIR	OSHA (Occupational Safety and Health Administration) NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health)	PEL (Valeur limite d'exposition Permise) 1996b	10 µg/m ³ (Moyenne de 8h)	[ATSDR, 2000]
		BEI (Index Biologique d'Exposition) (1997)	50 µg/g créatinine	[ATSDR, 2000]
		BEI (Index Biologique d'Exposition)	0,002 mg/m ³ (NIOSH 1997)	[ATSDR, 2000]
PLANTE	Australian Food Hygiene	Valeur limite pour les plantes pour Australian Food Hygiene	1,0 mg/kg	[Suner <i>et al.</i> , 1999]
HOMME	ATSDR	MRL de l'exposition chronique par voie orale (Basé sur le NOAEL des effets dermatologiques sur les êtres humains, Tseng, 1977; Tseng <i>et al.</i> , 1968)	0,0003 mg/kg/j As inorg.	[ATSDR, 2000]
		MRL provisoire pour exposition aiguë par voie orale (Basé sur le NOAEL des effets dermatologiques sur les êtres humains, Tseng, 1977; Tseng <i>et al.</i> , 1968)	0,0005 mg/kg/j As inorg.	[ATSDR, 2000]
	EPA	RfD (Basé sur le NOAEL des effets dermatologiques sur les êtres humains, Tseng, 1977; Tseng <i>et al.</i> , 1968)	0,0003 mg/kg/j	[EPA, 1998]

I-3 LE SÉLÉNIUM, IMPACT ENVIRONNEMENTAL

I-3.1 FORMES CHIMIQUES DU SÉLÉNIUM

Le sélénium appartient à la famille des métalloïdes et au groupe VIA de la classification périodique des éléments où il se situe entre le soufre et le tellure. Il se retrouve sous quatre principaux stades d'oxydation : -II, 0, +II, +IV et +VI. Ces propriétés chimiques sont similaires à celle du soufre. Ainsi en solution, il se combine avec de nombreux éléments métalliques ou non [ATSDR, 2001]. Il existe 6 isotopes naturels du sélénium : ^{74}Se (0,9%), ^{76}Se (9,5%), ^{77}Se (8,3%), ^{78}Se (24%), ^{80}Se (48%), et ^{82}Se (9,3%).

Les composés se présentent sous forme inorganique et organique. Les principales formes rencontrées dans l'environnement par ordre d'importance sont les ions sélénites (SeO_3^{2-}) et séléniates (SeO_4^{2-}) ; les composés majeurs organiques sont le diméthyl (mono/di) séléniure, l'ion triméthylsélénonium, la sélénométhionine, la sélénocystéine et la sélénocystine.

Les principaux composés, leurs formes chimiques et leurs usages sont donnés dans le tableau I.12.

Tableau I.12 : Principaux composés du sélénium, formes chimiques et usages

Dénomination et synonyme	Etat d'oxydation	Formule chimique	Usages
Sélénium Sélénium élémentaire	(0)	Se	Cellules photoélectriques, Acier inoxydable
Séléniat de sodium	(+ VI)	Na_2SeO_4	Fabrication d'insecticides Fabrication du verre
Sélénite de sodium	(+III)	Na_2SeO_3	Suppléments pour sols déficients en Se, Fabrication du verre
Sélénométhionine		$\text{CH}_3\text{Se}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\text{CHCO}_2\text{H}$	Acide aminé
Sélénocystéine		$\text{HSeCH}_2\text{NH}_2\text{CHCOOH}$	Acide aminé
Sélénocystine		$(\text{SeCH}_2\text{NH}_2\text{CHCOOH})_2$	Acide aminé

Sources: [IPCS, 1987; ATSDR, 2001]

I-3.2 SOURCE ET DISTRIBUTION DU SÉLÉNIUM DANS L'ENVIRONNEMENT

Le sélénium est un élément largement distribué dans l'environnement par son origine naturelle, par son exploitation industrielle, minière et agricole.

I-3.2.1 Source du sélénium

I-3.2.1.1 Origine naturelle

Les principales sources d'entrée du sélénium dans l'environnement proviennent de l'activité volcanique et de l'érosion des minerais sulfurés (chalcoppyrite, pyrite...) qui contiennent du sélénium [Fergusson, 1990]. On estime à 0,05 à 0,09 mg/kg la quantité moyenne de Se dans la croûte terrestre [ATSDR, 2001].

Le sélénium existe dans la nature dans le sélénite de fer, le séléniat de calcium et de sélénium élémentaire. On le retrouve dans les composés organiques provenant de la décomposition des plantes. Dans l'eau, il se trouve à des concentrations de l'ordre du nanogramme (ng). Le Se est abondant dans les minerais d'argent, de plomb, de cuivre et de nickel sous forme de séléniures où il est récupéré pendant leur traitement [SADWAF, 1996].

Le sélénium est retrouvé dans tous les compartiments de l'écosystème. Du fait de sa grande propension à s'adsorber ou à se complexer avec la matière organique, on le retrouve dans les sédiments et le charbon à haute teneur en matière organique [ATSDR, 2001].

Les concentrations ubiquitaires de sélénium dans les différents compartiments de l'environnement sont présentées dans le tableau I.13.

Tableau I.13 : Concentration ubiquitaire du sélénium dans l'environnement

Milieux	Concentrations	Références
Fruits & végétaux	< 0,1 mg Se/kg ps	[Fergusson, 1990]]
Eau	0,1 à 2 - 3 µg Se/l	[Fergusson, 1990]
Sédiments	2 mg Se/kg ps	[Maier et Knight, 1994]
Poissons	2 µg/g pf	[Lemly, 1993]

I-3.2.1.2 Origine anthropique

Les apports anthropiques de sélénium excèdent de loin ceux d'origine naturelle. Les principales sources anthropiques de sélénium sont liées à sa production et son utilisation en industrie. L'exploitation minière, la fonte et le raffinage des métaux non ferreux tel que le cuivre en est la première source de production [IPCS, 1987].

Du fait de ces propriétés photoélectriques et semi-conductrices, il est utilisé dans l'industrie électronique (30%). Il est largement utilisé dans l'industrie du verre pour la coloration (35%). Ces pigments sont également utilisés dans les peintures, les plastiques et les encres (10%). Les autres domaines d'application concernent l'industrie pharmaceutique comme catalyseur ou antifongique, l'industrie agroalimentaire pour la composition de pesticides, d'insecticides et comme complément alimentaire pour l'alimentation du bétail et de la volaille (5%) [ATSDR, 2001; Quevauviller, 2001].

I-3.2.2 Distribution et devenir du sélénium dans l'environnement

Le sélénium est un élément ubiquitaire. Sa présence et son devenir dans tous les compartiments de l'environnement est la résultante de processus géophysiques, biologiques et industriels [IPCS, 1987].

I-3.2.2.1 Distribution et devenir dans l'atmosphère

Le sélénium est émis dans l'atmosphère à partir de l'activité volcanique, de la combustion d'énergie fossile, de l'activité industrielle. Les sols, les plantes, les micro-organismes et les animaux contribuent à l'apport de Se atmosphérique. Les concentrations moyennes dans l'air sont de 0,04 ng/m³ à l'exception des zones volcaniques [IPCS, 1987].

I-3.2.2.2 Distribution et devenir dans les sols

Les concentrations moyennes de Se dans les sols établies à partir de 1577 sols à travers le monde est de 0,04 µg/g [ATSDR, 2001]. Les concentrations en Se dans les sols sont fortement corrélées avec celles du zinc et des sulfures. Les concentrations les plus importantes sont observées dans les régions arides ou semi arides et les plus faibles dans les régions humides [Fergusson, 1990]. L'alcalinité de ces sols favorise la formation de sélénate qui est biodisponible pour les plantes [IPCS, 1987]. Yang (1983) a rapporté que l'utilisation de charbon contenant plus de 300 ppm de Se a été à l'origine de la contamination

des sols de la région de Enshi dans la province de Hubei (République populaire de Chine). Le mécanisme de cette pollution faisait appel à la lixiviation du charbon par les précipitations suivies de mécanismes biologiques qui ont rendu le Se biodisponible [Yang *et al.*, 1983].

I-3.2.2.3 Distribution et devenir dans les systèmes aquatiques

Le sélénium d'origine naturelle ou anthropique, se distribue par plusieurs voies depuis les différents compartiments de la biosphère jusqu'à l'écosystème aquatique.

La mobilité du Se vers l'écosystème aquatique est elle-même fonction des conditions physico chimiques, géologiques et biologiques. Des études ont estimé qu'une partie significative du Se mobile dans les sols, et celle issue des précipitations atmosphériques est rapidement entraînée vers les eaux souterraines par lixiviation [Haygarth, 1994]. Dans les fleuves, 85% du Se est sous forme particulaire ; ce mécanisme est prépondérant dans la mobilité de l'élément dans les régions tropicales [Robberecht et Van Griken, 1982; Fergusson, 1990].

Le sélénium dans les systèmes aquatiques, se retrouve sous quatre états d'oxydation. Le niveau élémentaire (Se^0), le séléniate (Se VI^+), le sélénite (Se IV^+) et le sélélide (Se II^-) [Canton et Van Derveer, 1997]. Dans ces écosystèmes, le Se^0 est stable, insoluble et peu assimilé par les organismes aquatiques. Il peut être libéré dans l'atmosphère [Fergusson, 1990].

Le Se^{4+} et le Se^{6+} sont les espèces dominantes dans les eaux aérobies. Les sélérides se trouvent dans des composés inorganiques et organiques. Dans les conditions d'anaérobiose, ils forment des complexes insolubles qui précipitent. Les formes organiques proviennent de la réduction des sélérites après assimilation par les producteurs primaires qui les substituent aux sulfures (formation d'acides aminés séléniés présents dans des peptides). Ils sont libérés dans les sédiments et l'eau après la mort et la décomposition des organismes qui les contenaient [Robberecht et Van Griken, 1982; Canton et Van Derveer, 1997].

Le sélénium dissous dans l'écosystème aquatique peut demeurer libre en solution, être absorbé ou ingéré par un organisme ou être lié/complexé par la matière organique. Cette dernière possibilité, est la voie majoritaire. Ainsi 70 à 85% du Se organique et inorganique peut être lié aux particules colloïdales et de ce fait être éliminé dans les sédiments. Cette accumulation dans les sédiments, est la principale issue du Se. Cependant, celui-ci peut être réduit en fonction des conditions d'oxydoréduction, et de l'activité microbienne et donc remobilisé par la chaîne alimentaire des organismes benthiques ou par les racines des

plantes [Maier et Knight, 1994; Oremland, 1994; Canton et Van Derveer, 1997]. L'accumulation et la biotransformation du Se dans les sédiments sont favorisées dans les systèmes aquatiques à faible débit. Le sélénium est bioaccumulé jusqu'aux prédateurs au sommet dans la chaîne alimentaire aquatique.

I-3.2.3 Toxicité du Se et de ses composés

Le sélénium est le seul élément qui est à la fois essentiel et toxique. Les intoxications des animaux peuvent survenir lors d'ingestion de plantes accumulatrices de sélénium [IPCS, 1987]. Le sélénium est un métalloïde toxique pour la vie aquatique à des concentrations relativement faibles à cause de ses capacités de bioaccumulation. Skorupa *et al.* (1991) rapportent des effets adverses sur la reproduction et la croissance des poissons et des oiseaux aquatiques [Skorupa et Ohlendorf, 1991].

En effet bien que le Se soit indispensable pour de nombreuses espèces terrestres ou aquatiques, il existe une faible différence entre les concentrations indispensable et celles provoquant la toxicité. De plus le Se est bioaccumulé à travers la chaîne alimentaire et constitue une voie d'exposition majeure pour les organismes aquatiques et les prédateurs au dessus de la chaîne alimentaire [Sappington, 2002].

Le Se présente une biodisponibilité et une toxicité différente en fonction de ces principales formes d'oxydation (-II, 0, +IV et +VI). Le Se⁰ est peu assimilé et de ce fait, il est peu toxique. Les sélénites et séléniates, sont les formes solubles dans l'eau et potentiellement plus toxiques que la précédente. Les formes organiques présentent une meilleure biodisponibilité. Elles peuvent entraîner une toxicité directe ou des effets adverses plus importants sur la reproduction que le Se (IV+) ou le Se (VI+) [US EPA, 1991; Canton et Van Derveer, 1997]. Le mécanisme d'action de ces toxiques serait une compétition avec le soufre lors de la synthèse des protéines, avec comme conséquence l'altération de fonction protéique ou enzymatique [Sappington, 2002]. La déficience du Se est à l'origine de pathologies telle que la dystrophie musculaire chez l'animal.

Selon L'US EPA, le Se n'est pas classifiable chez l'homme par rapport à son caractère carcinogène (Classe D). Son NOAEL varie de à 100-500 µg/l [Robberecht et Van Griken, 1982]. Le tableau I.14 présente les données de DL₅₀ concernant la toxicité aiguë de quelques espèces de sélénium.

Tableau I.14 : Toxicité de quelques composés du sélénium

Espèce séléniée	DL50 sur des rats ou souris (mg/kg de poids corporel)	Référence
Hydruure de sélénium	0,02 mg Se/l pendant 60 mn (voies respiratoires)	[IPCS, 1987]
Sélénite	3,5 (voie intrapéritonéale), 3,2 (voie orale)	
Séléniate	5,8 (voie intrapéritonéale)	
Sélénométhionine	4,3 (voie intrapéritonéale)	
Sélénocystine	35,8 (voie orale)	
Ion Triméthylsélénonium	49 (voie intrapéritonéale)	
Diméthylséléniure	1600 (voie intrapéritonéale)	

I-3.2.4 EXPOSITION DE L'HOMME

L'exposition de la population au Se survient par l'alimentation. Du fait des différences géochimiques, l'exposition d'un sujet adulte est de 11 à 5000 µg Se par jour [IPCS, 1987]. Cependant, les valeurs fréquemment rencontrées se situent entre 20 – 300 µg/j. La composition des aliments influence également cette exposition. Ainsi, des valeurs élevées ont été rapportées chez des populations ayant une alimentation peu variée. Chez les enfants, les concentrations de Se sont comprises entre 5 – 55µg Se/j et résultent de l'exposition via l'allaitement. Des concentrations plus élevées sont observées en cas de maladies métaboliques (phénylcétonurie).

L'exposition professionnelle se fait principalement voie aérienne et occasionnellement par contacts cutanés [IPCS, 1987].

Les seuils de toxicité du Se dans différents compartiments de l'écosystème sont donnés par le tableau I.15

Tableau I.15 : Concentrations seuils de Se dans les sédiments, les poissons et les végétaux

MEDIAS	TYPE	VALEURS	SOURCES
ALIMENTS	Foie, rein et aliment d'origine marine	0,4 – 1,5 mg/kg ww	[IPCS, 1987]
	Muscle	0,1 – 0,4 mg/kg ww	
	Céréales ou produits céréaliers	< 0,1 – 0,8 mg/kg ou plus	
	Produits laitiers	< 0,1 – 0,3 mg/kg	
	Fruits et Légumes	< 0,1 mg/kg	
EAU	Concentrations ubiquitaires	0,1 à 2-3 µg/l	[IPCS, 1987]
	Toxicité aigüe	220 µg/l	[Canton, 1999]
	Toxicité chronique	5 µg/l	EPA water protection criteria 1997
	Toxicité aigüe	20 µg/l	EPA water protection criteria 1997
	VTR pour la préservation de la vie aquatique	9,7 µg/l (24h < 22)	[Robberecht et Van Griken, 1982]
	Valeur seuil pour l'eau douce	4,4 µg/l (24h < 10)	[Robberecht et Van Griken, 1982]
SEDIMENT	Valeur seuil d'effets adverses estimés dans un écosystème d'eau douce	2,5 µg/g	[Van Derveer et Canton, 1997]
	Valeur seuil d'effets adverses observés dans un écosystème d'eau douce	4,0 µg/g	[Van Derveer et Canton, 1997]
HUMAIN	RDA	55 µg/j ou 5 µg/kg/j	[ATSDR, 2001]
	WHO DJTP adultes	0,9 µg/kg	[IPCS, 1987]
POISSONS	Valeur toxicologique de référence	0,4 -15 µg/g	[IPCS, 1987]
	Concentrations dans les tissus provoquant des effets adverses sur le biota aquatique	5 – 15 µg/g	[Lemly, 2004]
	Valeur limite pour une toxicité chronique par l'alimentation des poissons d'eau douce et des oiseaux aquatiques	3 – 5 µg/g	[US EPA, 1998b] [Lemly, 1993].

II- SITE DE L'ÉTUDE : LAGUNE ABY ET BASSINS VERSANTS DES FLEUVES TANOÉ ET BIA

II-1 LAGUNE ABY

II-1.1 DESCRIPTION GÉNÉRALE

II-1.1.1 Localisation

La lagune Aby est située en Afrique de l'Ouest, sur la côte du Golfe de Guinée. Elle se situe entre les longitudes Est 2°51' et 3°21' d'une part et les latitudes Nord 5°05' et 5°22' d'autre part.

Sur le plan administratif, elle sert de frontière entre la Côte d'Ivoire et le Ghana au Sud et à l'Est. Cependant, du point de vue de sa surface, la lagune est dans sa grande majorité ivoirienne (Figure II.1).

II-1.1.2 Description

La lagune Aby peut être considérée comme une lagune estuarienne de dimension moyenne. Elle s'étend sur 24,5 km en direction du Nord et 56 km d'Est en Ouest ; sa superficie a été évaluée à 420 km² [Chantraine, 1980]. Sa plus grande largeur est de 5,5 km au Nord alors que la plus petite ne mesure qu'un peu plus d'un km à l'Est. Au Nord et à l'Est, la lagune reçoit deux fleuves coulant sous couvert forestier que sont le Tanoé et la Bia.

Elle est isolée de l'Océan Atlantique par un cordon littoral et possède une communication permanente avec la passe d'Assinie. Cette ouverture étroite et peu profonde est constituée d'un delta comprenant un ensemble d'îles et de chenaux (Figure II.1) [Chantraine, 1980; Charles-Dominique, 1993].

La nomenclature locale distingue quatre sous-ensembles séparés par des détroits larges de 4,5, 2 et 1,25 km. On distingue successivement du Nord au Sud et d'Ouest en Est les lagunes Aby Nord & Sud, Tendo, et Ehy (Figure II.1). La partie Nord & Sud sera codée tout au long de cette étude AbyN et on appellera lagune Aby l'ensemble constitué par AbyN, Tendo et Ehy.

– La lagune AbyN représente la partie élargie relativement profonde qui s'étend à l'Ouest et se termine aux environs de Mowa ;

– La lagune Tendo, est formée par la bande étirée d'Ouest en Est (entre Mowa et Andjé) et a une largeur de 2 à 4 km sur une vingtaine de km ;

– La lagune Ehy, est constituée par l'extrémité Est en forme de rectangle de 10 à 4,5 km.

Les lagune AbyN, Tendo et Ehy présentent des caractéristiques morphologiques, bathymétriques, physico-chimiques et biologiques différentes.

Ces quatre zones sont soumises à des régimes hydrologiques distincts résultant de la combinaison d'influences marines, fluviales et atmosphériques variables. Leurs surfaces, volumes, profondeurs maximales et moyennes sont donnés par le tableau II.1.

Tableau II.1 : Surfaces, volumes, profondeurs maximale et moyennes des différents sous-ensembles de la lagune Aby.

	Surface (km ²)	Volume (millions de m ³)	Prof. maximum (m)	Prof. moyenne (m)
Aby-Nord	166,3	725	16	4,4
Aby-Sud	139,5	624	17	4,7
Tendo	73,7	189	10	2,6
Ehy	45,8	71	2	1,5
Lagune Aby entière	425,3	1609	17	3,8

Les profondeurs supérieures à 5 m occupent 25% de la superficie totale et on note l'existence de deux fosses profondes qui atteignent 16 et 17 m dans la lagune AbyN [Chantraine, 1980; Charles-Dominique, 1993].

En analysant des données bibliographiques de la bathymétrie lagunaire à différentes dates, Charles-Dominique (1993) rapporte les observations suivantes :

- Une sédimentation excédentaire dans la partie Nord-Ouest sous l'embouchure de la Bia. Les sédimentations moyennes étaient de 4-6 cm/an de 1887-1964 et de 12,5 cm de 1964 à 1980 (après la mise en service du barrage d'Ayamé).
- Un bilan sédimentaire équilibré dans la partie Est (Tendo et Ehy), où aucun comblement n'a été noté de 1960 à 1980.

Aucune étude récente de la bathymétrie de la lagune ne nous permet d'actualiser ces informations. Cependant les bathymétries rapportées semblent être conformes aux observations faites sur le terrain par le CIAPOL (Centre Ivoirien Anti-POLLution) lors des missions effectuées dans le cadre du réseau national d'observation de la qualité des eaux de surface (RNO).

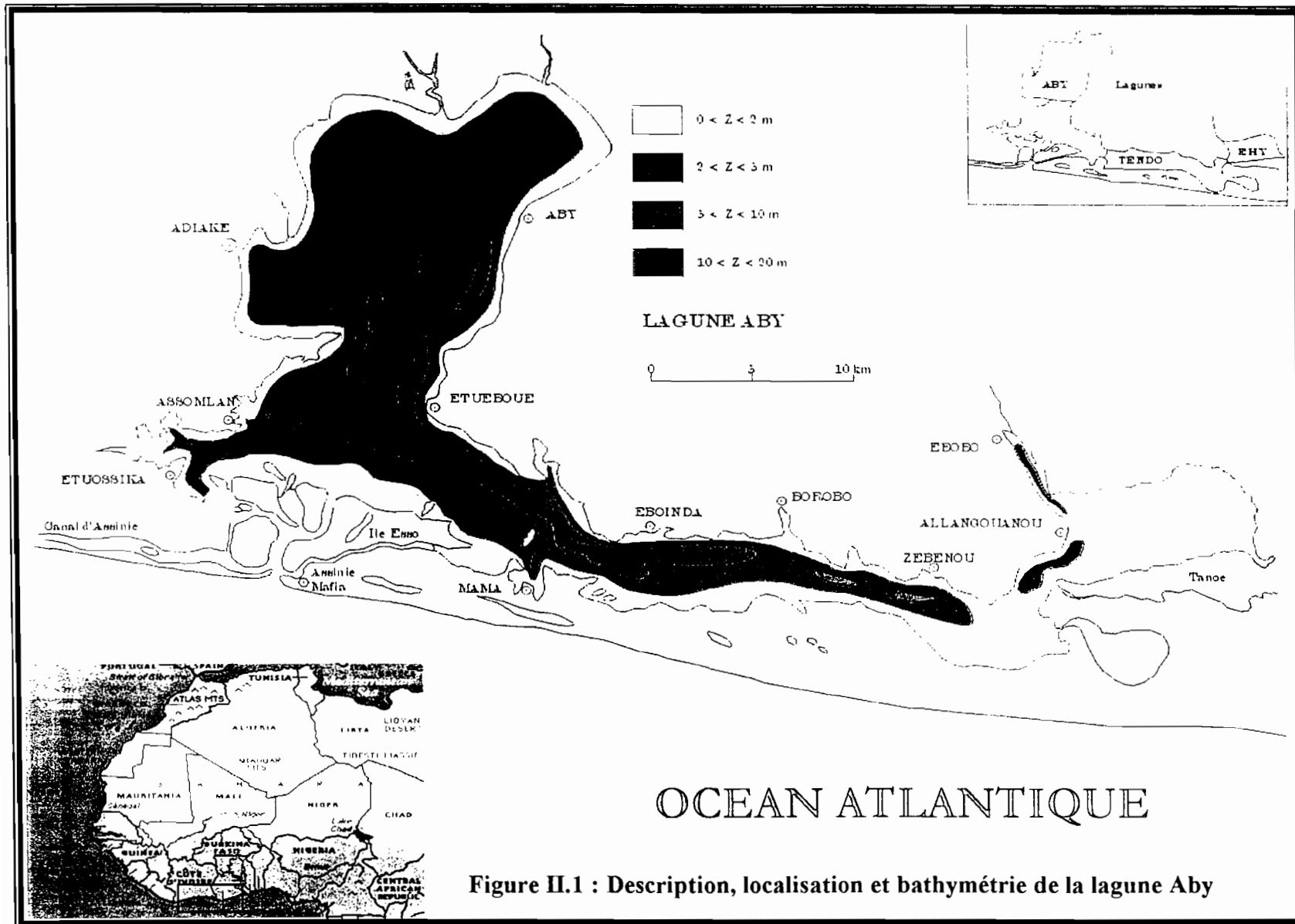


Figure II.1 : Description, localisation et bathymétrie de la lagune Aby

II-1.1.3 Nature des fonds et pédologie

La nature des fonds a été décrite par Gerlotto (1975) et la nature des sols environnants par Roose et Chevroux (1966) [Charles-Dominique, 1993]. Les fonds rencontrés en lagune Aby sont principalement de type sableux, coquilliers durs, vaseux et parfois rocheux et bitumeux.

– Dans la lagune AbyN, les fonds rocheux sont rencontrés au Sud à proximité de la passe d'Assinie, les fonds coquilliers sont répandus au Nord-Ouest dans le triangle Adiaké - embouchure Bia -Aby et dans le Sud-Est. Les fonds vaseux se rencontrent dans le chenal central et les schistes bitumeux au Nord-Est;

– la lagune Tendo présente des fonds vaseux dans le chenal central et des schistes bitumeux sur la rive Nord de la lagune Tendo et des zones rocheuses à certains endroits;

– la lagune Ehy possède des fonds dans sa partie centrale.

La géologie des berges détaillée par la carte de Roose et Cheroux (1966) et complétée par la nature des fonds est présentée à la figure II.2 [Charles-Dominique, 1984]

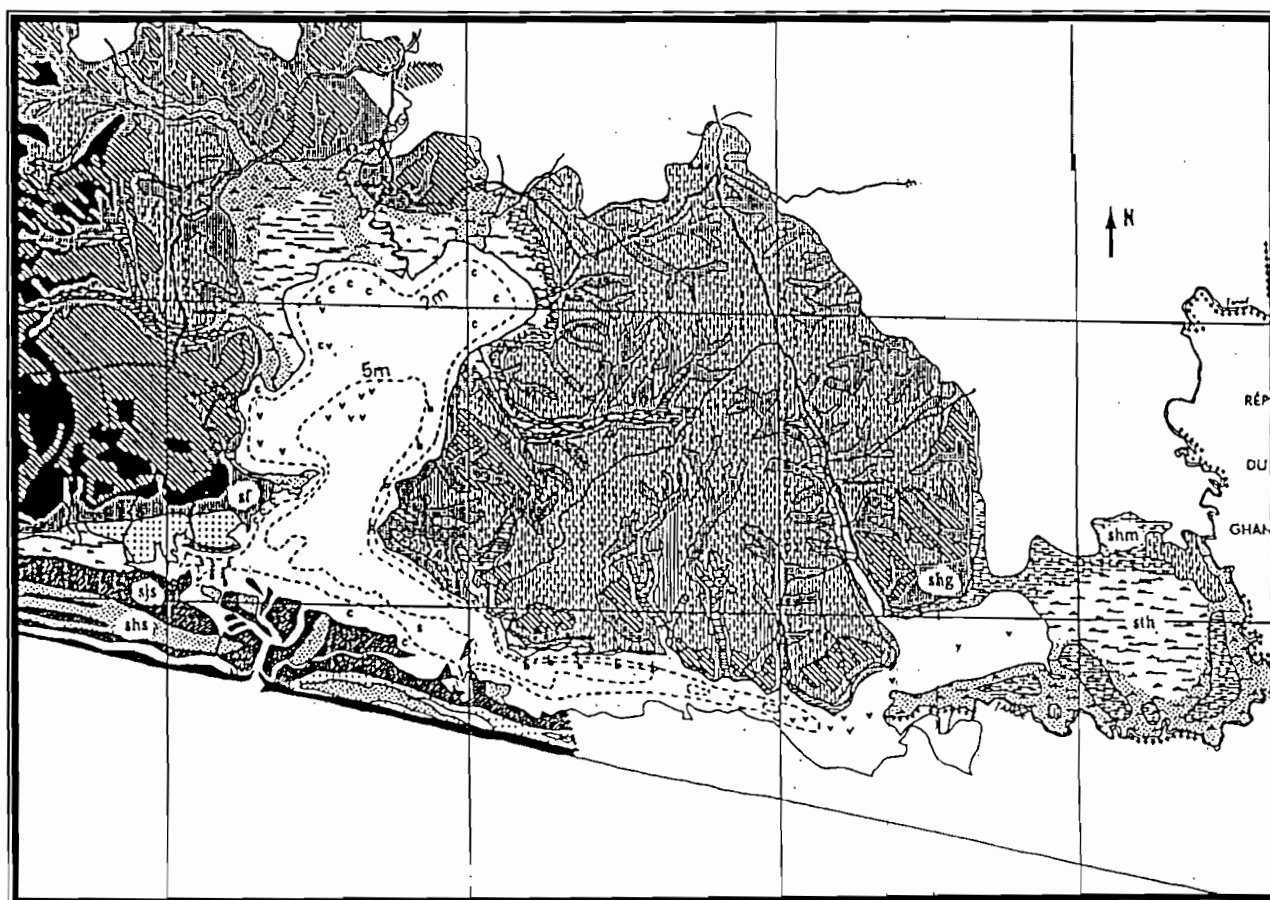


Figure II.2 : Nature des fonds et pédologie de la lagune Aby

Types de sols: (Ssh) sols hydromorphes sur sables quaternaires; (Sjs) sols jeunes sur sables marins; (Sf) sols ferrallitiques; (Shg) sols à humus grossiers; (Shm) sols hydromorphes minéraux; (Sth) sols tourbeux et humiques
Types de fonds: (s) sableux; (v) vaseux, (c) coquilliers; (b) schistes bitumeux.

II-2 FLEUVES ASSOCIES A LA LAGUNE ABY

II-2.1 LE FLEUVE TANOÉ ET SON BASSIN VERSANT

Le fleuve Tanoé encore appelé Tano au Ghana draine un bassin versant de 16074 km² dont 14870 km² sont situés au Ghana. Il comprend les sous-bassins de l'Amoma (948 km²), du Soro (637 km²) et de la Disue (1653 km²) (figure II.3). Il se jette à l'Est de la lagune Tendo après avoir parcouru 600 km depuis sa source. Son bassin versant est uniquement sous influence climatique équatoriale de transition et son régime fluvial est caractérisé par deux crues annuelles d'importance comparable (Figure II.4):

La première crue a lieu de juin à juillet et accuse un retard d'environ trois semaines par rapport aux pluies ; La deuxième crue se développe simultanément aux pluies d'octobre à novembre.

Le débit moyen du Tanoé estimé par Chantraine en 1980 et revu par Charles-Dominique en 1993 était de 142 m³/s. Le bilan interannuel des volumes d'eau douce apporté par le Tanoé est de 4,5 10⁹ m³ soit 63 % de l'apport total en eau douce de la lagune Aby.

II-2.2 LE FLEUVE BIA ET SON BASSIN VERSANT

Le fleuve Bia, deuxième fleuve de la lagune Aby se jette dans AbyN après un cours de 320 km drainant un bassin versant d'environ 10 000 km² dans une région forestière. Son débit moyen a été estimé à 300 m³/s, en période de crues il est égal à 1814 m³/s enfin à l'étiage, il diminue à 42 m³/s. Il constitue 29% des apports d'eau douce de la lagune et son apport annuel en eau douce est de 2,5 10⁹ m³. Il existe deux barrages hydroélectriques sur son cours à environ 45 km de la lagune (Ayamé 1 et 2). Ces barrages forment des retenues dont la plus importante a une superficie qui varie de 80 à 140 km² (lac d'Ayamé).

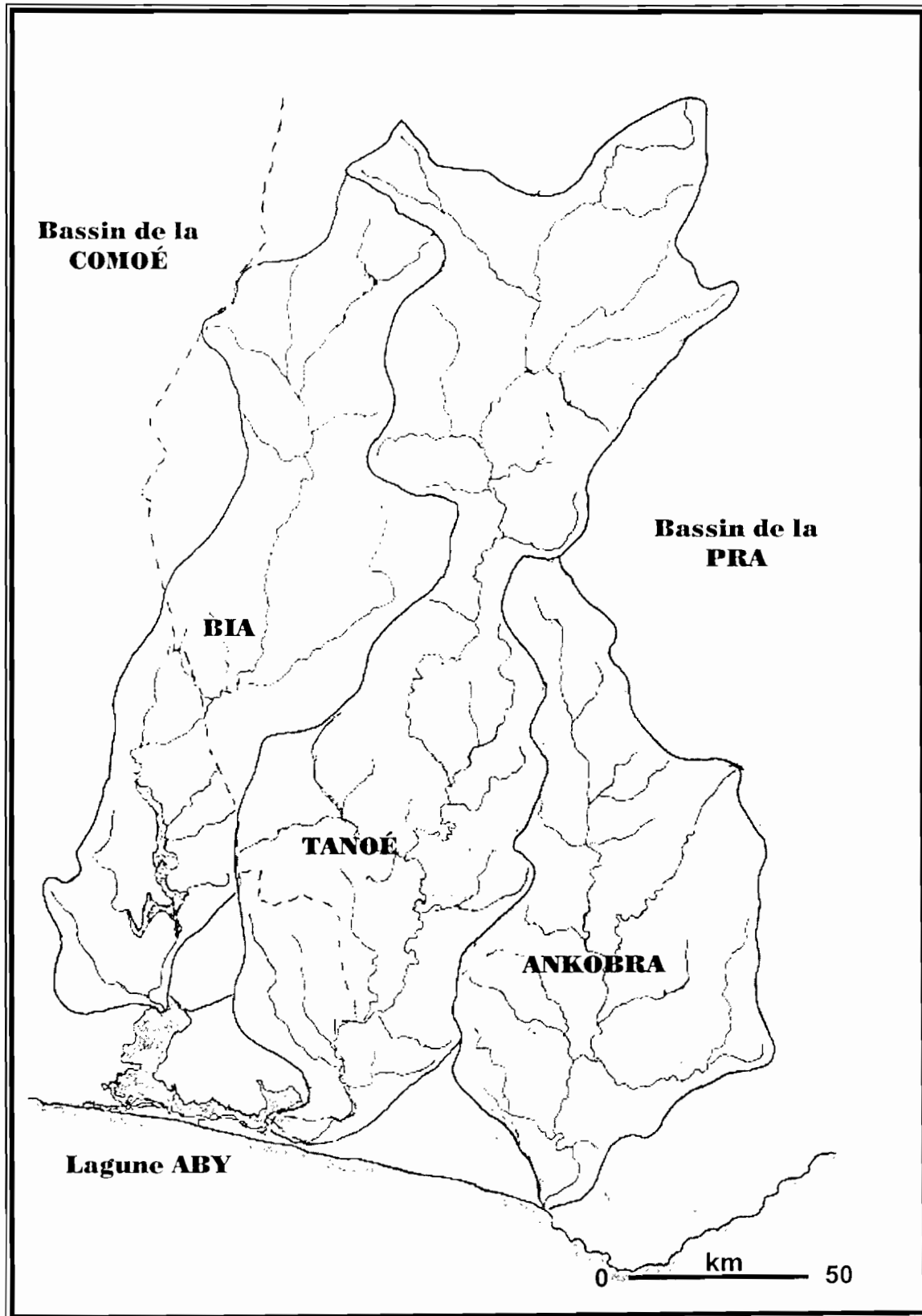


Figure II.3 : Bassin versant des fleuves Tanoé et de Bia

II-3 CLIMAT, HYDROLOGIE ET PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES

II-3.1 CLIMAT, HYDROLOGIE ET HYDRODYNAMIQUE

II-3.1.1 Le Climat

La lagune Aby se situe dans une région climatique de "type équatorial de transition". Le climat est composé de 4 saisons successives dans le régime des précipitations (figure II.4): Une grande saison de pluie de mai à juillet, une petite saison sèche de août à septembre, une petite saison de pluie de octobre à novembre et une grande saison sèche de décembre à mars/avril [Chantraine, 1980].

Les précipitations annuelles de la zone ont été établies depuis 1950. Le tableau II.2 donne les pluviométries moyennes de 1950 à 1990 et la pluviométrie mensuelle moyenne de la période 2000-2003 et celle de la décennie 1990-2000 sont données à la figure II.6 [Sodexam, 2003].

Tableau II.2 : Pluviométrie à la station d'Adiaké: Moyennes de 1950 1980, 1980 – 2000, 2000 à 2002

	1950 - 1980 ⁽¹⁾	1980 - 2000 ⁽²⁾	2000 ⁽²⁾	2001 ⁽²⁾	2002 ⁽²⁾
Adiaké	2013	1616	1557	1687	1752
Frambo	1420	ND	ND	ND	ND

(1) [Chantraine, 1980] ; (2) [Sodexam, 2003]

Les totaux font apparaître une pluviométrie plus abondante pour l'année 2002 et une saison de pluie importante en mai - juin 2000. L'évaporation en lagune Aby atteint 1142 mm annuellement ; avec les valeurs maximales en mars et les minimales en juin. La différence (précipitations moins évaporation) est négative pendant les périodes sèches (décembre à mars et août).

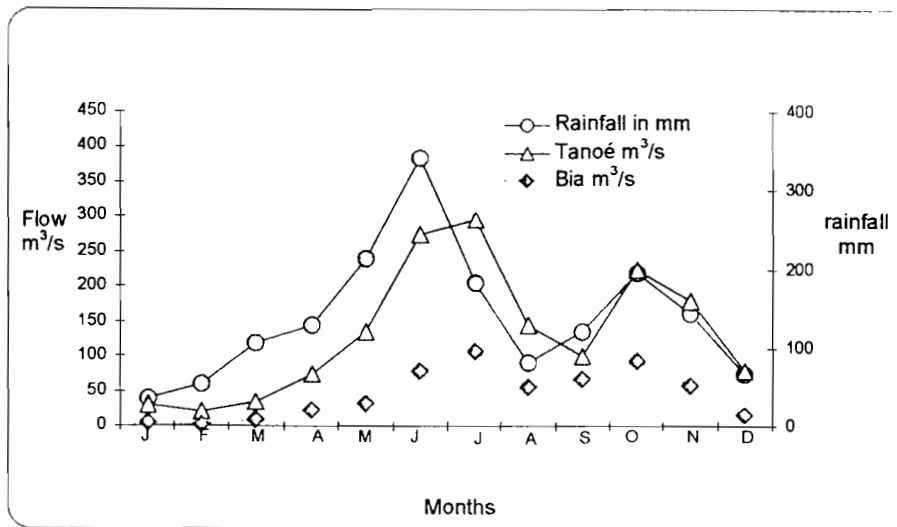


Figure II.4 : Hydrogramme moyen (débit m³/s) du Tanoé à Alenda (1956-1965) et précipitations (mm) à Aboisso (1954-1979)

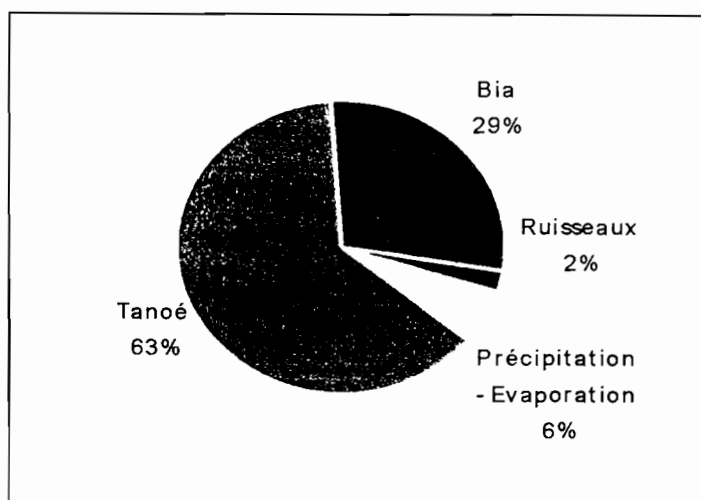


Figure II.5 : Bilan Hydrique de la lagune Aby

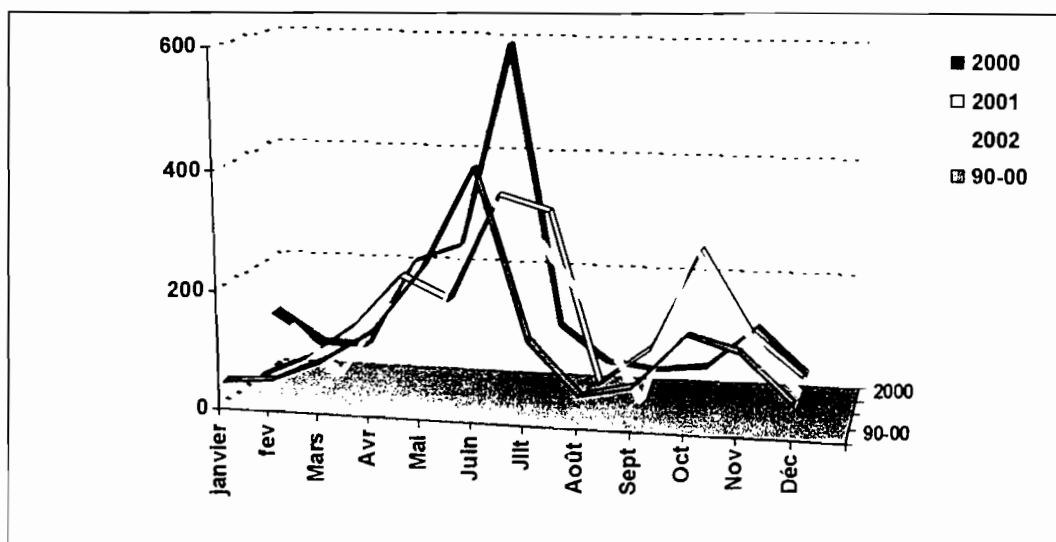


Figure II.6 : Pluviométrie mensuelle de 2000 à 2002 et annuelle de 1990-2000 à Adiaké

II-3.1.2 Hydrologie

En dehors du Tanoé et de la Bia, plusieurs petites rivières se jettent dans la lagune Aby, dont la plus importante est l'Eholié (40 km de long). La superficie cumulée de ces petits bassins versants a été estimée par planimétrie à 1524 km² [Charles-Dominique, 1993].

Le bilan annuel d'eau douce révèle que la plus grosse part des apports (92%) est fournie par l'ensemble des deux fleuves sauf au cours des mois de janvier et février où l'évaporation est très importante (64 à 69% des apports bruts sont évaporés).

Les apports continentaux moyens sont estimés à 1,9 10⁹ m³.an⁻¹ par la Bia, 4,2 10⁹ m³.an⁻¹ par le Tanoé, 0,35 10⁹ m³.an⁻¹ par le ruissellement diffus et 0,9 10⁹ m³.an⁻¹ par les précipitations directes. Les apports océaniques ne sont pas estimés (figure II.5).

Selon les études effectuées par Chantraine, il existe une stratification permanente des eaux de la lagune. Les eaux profondes se renouvellent très peu. Les eaux de surface sont repoussées chaque année pendant les crues en glissant sur les masses d'eau inférieures plus lourdes. Les eaux profondes occupent le quart de la surface de la lagune et représentent 60% du volume global des eaux [Chantraine, 1980; Metongo, 1989].

II-3.1.3 Hydrodynamique

Dans la lagune Aby le mouvement des eaux serait influencé par deux facteurs principaux que sont l'action des marées et les courants fluviaux. L'action des marées occasionne un transport de sable par les chenaux deltaïques dont la progression vers le nord est perturbée par le jeu de deux courants principaux :

- celui de la Bia, dirigé vers le Sud qui contre cette avancée ;
- l'autre provoqué par le Tanoé, dirigé vers l'Ouest qui produit une série de dunes identiques à celles observées en estuaire.

Très peu de données sont disponibles sur les apports marins. Toutefois, la persistance de la stratification et la faible salinité moyenne, laissent penser que les échanges mer- lagune sont dominés par les effets fluviaux. C'est dans la région Est, exutoire du Tanoé que cette influence serait maximale [Chantraine, 1980].

La répartition des sédiments est influencée par la configuration de la lagune (bathymétrie, morphologie et position de la passe vers la mer). Dans les lagunes estuariennes, on assisterait à un dépôt préférentiel des sédiments dans l'estuaire [Millet, 1984].

II-3.2 PARAMÈTRES PHYSICO-CHIMIQUES

Les paramètres physico-chimiques de la lagune Aby sont influencés par sa morphologie et les échanges avec les eaux continentales et océaniques. Ainsi, on observe d'une part une variation spatiale depuis la passe d'Assinie jusqu'aux embouchures des fleuves et d'autre part une variation des profils verticaux selon les profondeurs. Finalement, du fait de la forte influence continentale, ces paramètres sont soumis à des variations saisonnières [Chantraine, 1980 ; Abe *et al.*, 2002].

II-3.2.1 La température

En février, la température varie de 28 à 32°C. Un gradient spatial en surface est observé. Les maxima sont situés dans les zones les moins exposées aux vents et les minima à l'extrême Est sous l'influence directe du Tanoé. La saison des pluies centrée sur juin, est marquée par une baisse moyenne de 3°C. Le gradient spatial reste identique. En octobre, la température s'élève de 2°C à cause du réchauffement de l'air ; le gradient spatial est plus prononcé.

Dans les secteurs profonds (>5m), les écarts entre les eaux de surface et les eaux profondes ne dépassent pas 1 à 2°C. La stratification est maximale en février. Pendant cette période, les eaux de surface sont plus chaudes que les eaux profondes ; à la saison des pluies le contraire se produit [Metongo, 1989].

II-3.2.2 La salinité

L'influence marine maximale en saison sèche (février) crée un gradient spatial de salinité identique à celui observé pour la température. Cependant, à la saison des pluies, ce gradient s'atténue pour s'annuler complètement en octobre. La lagune est à ce moment parfaitement homogène et dessalée.

Dans les secteurs profonds, la profondeur de 5 m marque la séparation entre les eaux plus salées que les eaux de surface.

Les premières demeurent plus salées toute l'année. Elles observent leurs valeurs minimales (17‰) en saison des pluies et leurs maximales en saison sèche 22‰ ; la moyenne annuelle est de 17‰. Les eaux de surface sont dessalées (1 - 2 ‰) en saisons de pluie pour atteindre leur valeur maximale en saison sèche 7‰.

La halocline se situe à 3 m pendant la saison des pluies et passe à la profondeur de 6 m à l'étiage. Dans les zones peu profondes, la salinité reste homogène dans la colonne d'eau [Chantraine, 1980 ; Metongo, 1989].

II-3.2.3 L'oxygène dissous

Les eaux de surface sont bien oxygénées. A partir de l'oxycline, on observe une décroissance rapide des teneurs en oxygène qui s'annulent à l'interface eau - sédiments. Les concentrations d'oxygène dissous atteignent leur maximum (7 - 8 mg O₂/l) à la saison sèche. L'oxycline parallèlement à l'halocline passe de 3 à 6 m pendant cette même période. Dans les secteurs peu profonds, l'oxygénation est permanente et pratiquement homogène dans la colonne d'eau [Chantraine, 1980 ; Metongo, 1989].

II-3.2.4 La transparence

Les minima sont observés en toute saison à l'embouchure des fleuves ; les maxima le sont dans les lagunes AbyN et Tendo [Metongo, 1989]. Les moyennes mensuelles de la transparence varient en opposition avec les apports d'eau douce ; cependant cette correspondance entre débits et transparence n'est pas toujours visible à l'échelle fine. Elle reste soumise à de multiples variations du milieu naturel (hydrodynamique, biomasse phytoplanctonique).

II-3.2.5 Les composés azotés et les phosphates

Leur distribution est fonction de la stratification physique des eaux.

Les nitrites et nitrates ne sont abondants que dans l'épilimnion excepté au mois de mars et d'octobre où des teneurs élevées sont notées dans l'hypolimnion. Leur présence à l'état de traces dans l'hypolimnion s'explique par les conditions d'anaérobiose qui favorisent leur réduction en azote ammoniacal [Chantraine, 1980 ; Metongo, 1989].

L'azote ammoniacal et les phosphates issus de la dégradation anaérobie de la matière organique s'accumulent dans l'hypolimnion. Ils diffusent de cette zone vers les couches superficielles, où ils sont soit oxydés, soit assimilés par les micro-organismes. Leurs concentrations sont de ce fait plus faibles dans l'hypolimnion à l'exception du mois d'octobre durant lequel Metongo (1989) a rapporté des teneurs importantes [Chantraine, 1980 ; Metongo, 1989].

II-3.3 LE BIOTA DE LA LAGUNE ABY

La lagune Aby abrite une forêt de mangroves, qui est une niche écologique importante pour les oiseaux et pour la reproduction de nombreuses espèces de poissons. Cette zone est protégée par un programme du Wild Word Fund (WWF) sous l'intitulé Parc National des îles Éhotilé.

Il existe au total une vingtaine d'espèces de poissons dénombrées au niveau de la lagune variant par leur mode d'alimentation. Leur localisation est fonction de la profondeur et certaines espèces sont inféodées à la lagune AbyN [Teugels *et al.*, 1988; Lévêque *et al.*, 1991; Charles-Dominique, 1993].

La crevette est la principale source d'alimentation des espèces de poissons carnivores et il existe des mollusques qui n'ont pas fait l'objet de publication contrairement à ceux de la lagune Ébrié.

II-4 PEUPLEMENT ET ACTIVITÉS HUMAINES

II-4.1.1 Le peuplement

Plusieurs villes, villages et campements de pêches saisonniers existent autour de la lagune Aby. La ville d'Adiaké (27218 hab.) est le chef-lieu de région, les localités de Etuoboué (1212 hab.) et de Tiapoum (1960 hab.) respectivement sur les lagunes AbyN et Tendo sont les chefs-lieux de sous-préfectures. L'étude effectuée par le service de pêche d'Adiaké et par Charles-Dominique avait établi leur nombre à 65 en 1988. Les données sur la population générale faisaient état de 12000 personnes vivant autour de la lagune Aby en 1975 [Charles-Dominique, 1993].

II-4.1.2 Activités des populations

La pêche et l'agriculture sont les principales activités des populations riveraines [Charles-Dominique *et al.*, 1980].

En 1986, 1300 embarcations de pêche ont été dénombrées autour de la lagune. Au cours de cette même année, la capture de poissons a été estimée à 7000 t. Dans la partie Ouest de lagune Aby, l'ethmalose *Ethmalosa fimbriata* avec 4626 t. représentait 80% des prises. Dans la partie Est (Tendo et Ehy) 2 espèces dominent les captures, ce sont *Chrysiethys sp* (600 t) et *Porogobius schlegelii* (200 t). Il existe également des pêcheries de crustacés, principalement la crevette (*Penaeus notialis*) et le crabe (*Callinectes amnicola*). La population impliquée par l'activité de pêche a été estimée à 5500 personnes. Le produit de la pêche, principale source de protéines pour ces populations est consommé localement ou transporté vers d'autres villes pour y être commercialisé [Charles-Dominique, 1993].

L'agriculture est dominée par des plantations villageoises. Le palmier à huile *Elaeis guineensis* et le cocotier *Cocos nucifera* sont les principales cultures. En dehors des plantations villageoises, la plantation industrielle d'Ehania (22 000 ha) est drainée par de petits tributaires de la lagune Aby.

Le Tanoé possède, dans la partie de son bassin versant située au Ghana, des gisements d'or en exploitation et en Côte d'Ivoire, la région de Maféré situé au nord de la lagune Aby a connu une exploitation minière aurifère dans les gisements d'Asupiri-Aniuri.

II-5 IMPACT ENVIRONNEMENTAL DES ACTIVITÉS ANTHROPIQUES SUR LA LAGUNE ABY

La lagune subit de plusieurs activités anthropiques comme l'exploitation des forêts et des mangroves, la destruction des habitats naturels, la surexploitation des ressources halieutiques et l'exploitation aurifère principalement dans la partie ghanéenne de son bassin versant [Abe *et al.*, 2002]. Cependant peu de travaux antérieurs au notre ont été faits pour apprécier l'impact environnemental sur cet écosystème. Nous citerons notamment les travaux de Metongo (1986), sur les teneurs des métaux lourds dans les produits de la pêche en Côte d'Ivoire [Metongo, 1986] et les rapports d'activité du CIAPOL (Centre Ivoirien Anti-Pollution) réalisés dans le cadre du réseau nationale d'observation de la qualité des eaux.

II-5.1 LA SUREXPLOITATION DES RESSOURCES HALIEUTIQUES ET NATURELLES

La surexploitation des ressources halieutiques et naturelles entraîne une baisse de revenus des populations résidentes des zones côtières de la Côte d'Ivoire. La conséquence première est la diminution de sources de protéines pour l'alimentation humaine. De plus, la pêche et l'exploitation des mangroves sont des sources de revenus importantes pour les familles des communautés côtières de Côte d'Ivoire, dont elles dépendent traditionnellement.

Cette surexploitation et la dégradation des ressources ont généré un important problème de chômage dans la région. En effet le projet réalisé en 1992 sur les pêcheries de la lagune Aby a répertorié 5500 emplois liés à la pêche : 3028 hommes employés comme pêcheurs, 2284 femmes (fumage et vente du poissons) et 296 vendeurs. La baisse des captures a entraîné une perte de revenus des populations de la lagune Aby (figure II.7). Les conséquences sur le plan environnemental, se sont traduites par un accroissement de l'agriculture extensive avec destruction des forêts terrestres et des mangroves et la baisse de la ressource halieutique. Sur le plan socio-économique, il y a eu une augmentation de la pauvreté, l'exode rural, la délinquance juvénile, la prostitution, et l'accroissement de la dépendance des femmes vis à vis des hommes.

Tableau II.3 : Baisse des prises de poissons dans la lagune Aby de 1979-1990

	Prises de poissons (t)	Baisse
Année A : 1979	9,197	- 71,9 %
Année B : 1990	2,585	

Source: [Abe *et al.*, 2002]

Pour limiter cette diminution de la ressource, une réglementation de la pêche a été mise en place. Depuis 1985, la pêche débute en juin et se termine en septembre. Du mois d'octobre à celui de mai, les activités de pêche sont interdites. Cependant, cette réglementation n'est pas respectée par les pêcheurs allogènes, ce qui a donné lieu à des conflits parfois mortels [Abe et al., 2002].

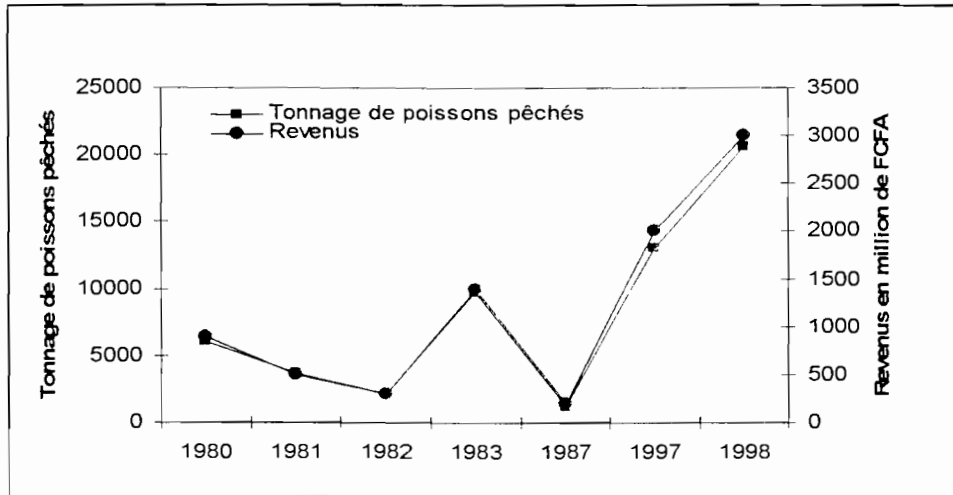


Figure II.7 : Perte de revenus de 3028 pêcheurs de 1980 à 1998 associée à la surexploitation de la ressource halieutique en Lagune Aby

II-5.2 EXPLOITATIONS MINIÈRES AURIFÈRES

L'orpaillage et les exploitations aurifères industrielles sont peu développés en Côte d'Ivoire : la production annuelle du pays est inférieure à 3 tonnes d'or alors que celles de l'Afrique du Sud, du Ghana, du Mali et du Zimbabwe sont respectivement de 320, 80, 30 et 22 tonnes. Les provinces Sud-Ouest du Ghana, jouxtant la Côte d'Ivoire sont des zones aurifères majeures concernant 250 compagnies et quelques 50 à 300 000 orpailleurs sur un territoire de près de 40 000 km² essentiellement forestier de régime équatorial transitoire. La zone est divisée en 3 bassins versants dont 2 (Pra River = 24 000 et Ankobra River = 8 000 km²) débouchent directement dans l'Océan sur la côte ghanéenne; le troisième celui du Tanoé (16 000 km²) aboutit dans une lagune côtière en Côte d'Ivoire (figure II.3).

II-5.2.1 Les gisements d'or

Sur le plan minier, la lagune Aby comporte dans son bassin versant deux groupes de gisements d'or géographiquement distincts. Ceux situés au Nord de la lagune en territoire ivoirien et ceux du Ghana. L'or est économiquement rentable dans un gisement lorsqu'il est présent à une concentration de 0,7 à 1,4 g d'or/t de minerais.

II-5.2.1.1 Gisement d'or en Côte d'Ivoire

En Côte d'Ivoire, le gisement d'or d'Asupiri-Aniuri (Maféré) est situé au nord de la lagune AbyN entre les bassins versants de l'Eholié et du Tanoé. Le gisement est constitué d'or diffus latéritique (extractible uniquement par cyanuration). Les réserves ont été estimées à 4,4 millions de tonnes de minerais oxydé (contenant en moyenne 2,9 g d'or/t de minerais) et de 6,3 millions de tonnes de minerais sulfuré (contenant en moyenne de 5,1 g d'or/t de minerais).

Ce gisement a été exploité par la SOMIAF (Société des Mines d'Or d'Afema) détenue à 68% par Eden Roc Minerals Corporation (Canada) et à 32% par l'état de Côte d'Ivoire. L'exploitation de la mine à ciel ouvert qui s'étendait sur 1500 km² a démarré en 1992. Elle traitait jusqu'à 2000 t de minerais/j par cyanuration et employait 200 personnes. Son budget annuel était supérieur à 6 millions dollars et sa production d'or en 1995 et 1996 était respectivement de 0,81 t et 0,62 t. L'exploitation a été interrompue en 1996 pour cause de perte de rentabilité liée à la baisse du prix de l'or [Dolley, 1993].

Le site qui n'a pas été réhabilité, subit une importante érosion et fait l'objet de plaintes des populations riveraines parues dans la presse locale (*Extractions minières: des trous perdus abandonnés dans la forêt - Fraternité Matin du 25 Avril 2004 par Théodore Kouadio*).

II-5.2.1.2 Gisements d'or au Ghana

Au Ghana, pays particulièrement riche en or avec une production de 80 t/an, trois types de gisements aurifères sont rencontrés:

- Les veines de quartz aurifères.

Elles contiennent des concentrations moyennes d'or de 34 g/t. Des valeurs de 170 voire 850 g/t ont été exceptionnellement rencontrées.

- Les gisements sulfurés (pyrite (Fe₂S) et arsénopyrite (FeAsS)).

Leurs teneurs en or varient de 2 - 200 g/t avec des moyennes de 8 g/t.

- Les placers.

Ils proviennent de l'érosion des roches. Ils se présentent sous forme de pépites et de paillettes disséminées dans les alluvions fluviales. Certains placers peuvent s'étendre sur des dizaines de long et quelques kilomètres de large tels celui de Samreboe sur le Tanoé au Ghana (45 x 15 km).

Tous ces gisements contiennent des minéraux d'accompagnement non exploités (arsenic, sélénium, plomb, zinc, cuivre, sulfures, fer ...) qui, après déconfinement sont abandonnés dans le milieu et soumis aux 2 000 mm de précipitations moyennes annuelles. L'exploitation industrielle a débuté à Prestea en 1860 : les stocks de stériles sont considérables. L'arsenic représente quantitativement beaucoup plus que l'or.

II-5.2.2 Procédés d'extraction et impact environnemental

II-5.2.2.1 Procédés d'extraction

▪ *La préparation des minerais sulfurés et quartziques*

Elle débute par un concassage suivi d'une oxydation selon différentes méthodes :

- le "roasting", dans des fours (plusieurs centaines de degrés);
- l'"autoclaving" où le chauffage se fait en atmosphère pressurisée ;
- la bio-oxydation à l'aide de bactéries sulfo-oxydantes.

▪ *Les procédés de séparation*

– La séparation par gravité : elle repose sur la différence de gravité entre le métal précieux et les roches dans lesquelles il se trouve. Elle est utilisée pour les placers et les veines d'or.

– L'amalgamation : le mercure et l'or en poudre sont amalgamés ; le mercure est éliminé par chauffage avec ou sans distillation.

– La cyanuration : le cyanure complexe l'or en présence d'oxygène et en milieu alcalin. La quantité de cyanure (Na ou K) utilisée varie de 250 - 450 g/t de minerai. Le minerai broyé est percolé par la solution de cyanure puis l'or est extrait du lixiviat par précipitation en présence de zinc ou par adsorption sur charbon actif suivie d'une électrolyse. La phase ultime de l'extraction est la fonte et le raffinage de l'or (figure II.8) [EPA, 1994].

II-5.2.3 Polluants émis par l'extraction aurifère

Deux types de polluants sont émis lors de l'exploitation aurifère. On distingue :

- les polluants apportés par les méthodes d'extraction;
- ceux initialement présents dans le minerai et libérés du fait de l'extraction.

II-5.2.3.1 Polluants apportés

Ce sont essentiellement le cyanure, le zinc et le mercure. Ce dernier est largement utilisé aussi bien par les exploitants illicites et les exploitations minières de petite taille que par les grandes exploitations. Ainsi, au cours du processus d'amalgamation, le mercure peut-être libéré dans l'environnement à deux niveaux :

- Lors du lavage de l'amalgame, il part dans les cours d'eau ;
- A l'étape du chauffage, les vapeurs de mercure sont émises dans l'atmosphère.
- La majeure partie des grandes installations le récupère par distillation.

Au Brésil, Pfeiffer *et al.* (1989) ont rapporté que 1,3 kg de Hg était libéré dans l'environnement par kg d'or produit. Lebel *et al.* (1996) ont affirmé que cette valeur était sous estimée et proposent un ratio de 6 à 10. Malm *et al.* (1998) ont rapporté que le Brésil a utilisé en 1990, 58 à 96 t. soit 13 t libérées dans l'environnement dont 40 - 45 % dans les eaux. Au Ghana, de récents travaux sous les auspices de l'ONUDI, donnent des ratios de 3 à 4 [Babut *et al.*, 2003].

II-5.2.3.2 Polluants présents dans le minerai

Selon la nature du gisement, l'or se trouve associé à d'autres éléments : sulfures, As, Se, Zn, Pb, Cu... Ces polluants sont libérés dans l'environnement pendant les processus suivants.

- Les opérations de concassage et de broyage : libération de particules solides dans l'atmosphère [Pfeiffer *et al.*, 1989].

- Le roasting et le raffinage de l'or : particules solides et émissions gazeuses : H_3As , As_2O_3 , H_3Se dans l'atmosphère. Ces décharges atmosphériques ont été évaluées pour la mine d'or d'Obuasi (Ghana) à 14 - 19 t/jour [Amonoo-Neizer et Amekor, 1993]. Elles peuvent être réduites par le lavage des fumées, mais il reste les effluents de lavage.

- Le lessivage des terrils : les résidus de minerais obtenus sont exposés aux précipitations atmosphériques (jusqu'à 2000 mm par an). Pour une concentration de 8 g/t, il faut broyer 125 t de minerai pour extraire 1 kg d'or. Le Ghana produit 80 t/an. Ces terrils constituent d'énormes réserves de polluants minéraux que le lessivage par les précipitations dispersera dans l'environnement. La mobilité des éléments est favorisée d'une part par le broyage du minerai et d'autre part par des facteurs physico-chimiques telles que l'acidification de l'eau par les sulfures ou les conditions d'oxydation [Fergusson, 1990].

Parmi les polluants dus à l'extraction aurifère au Ghana, le mercure, l'arsenic et le sélénium semblent être les plus importants.

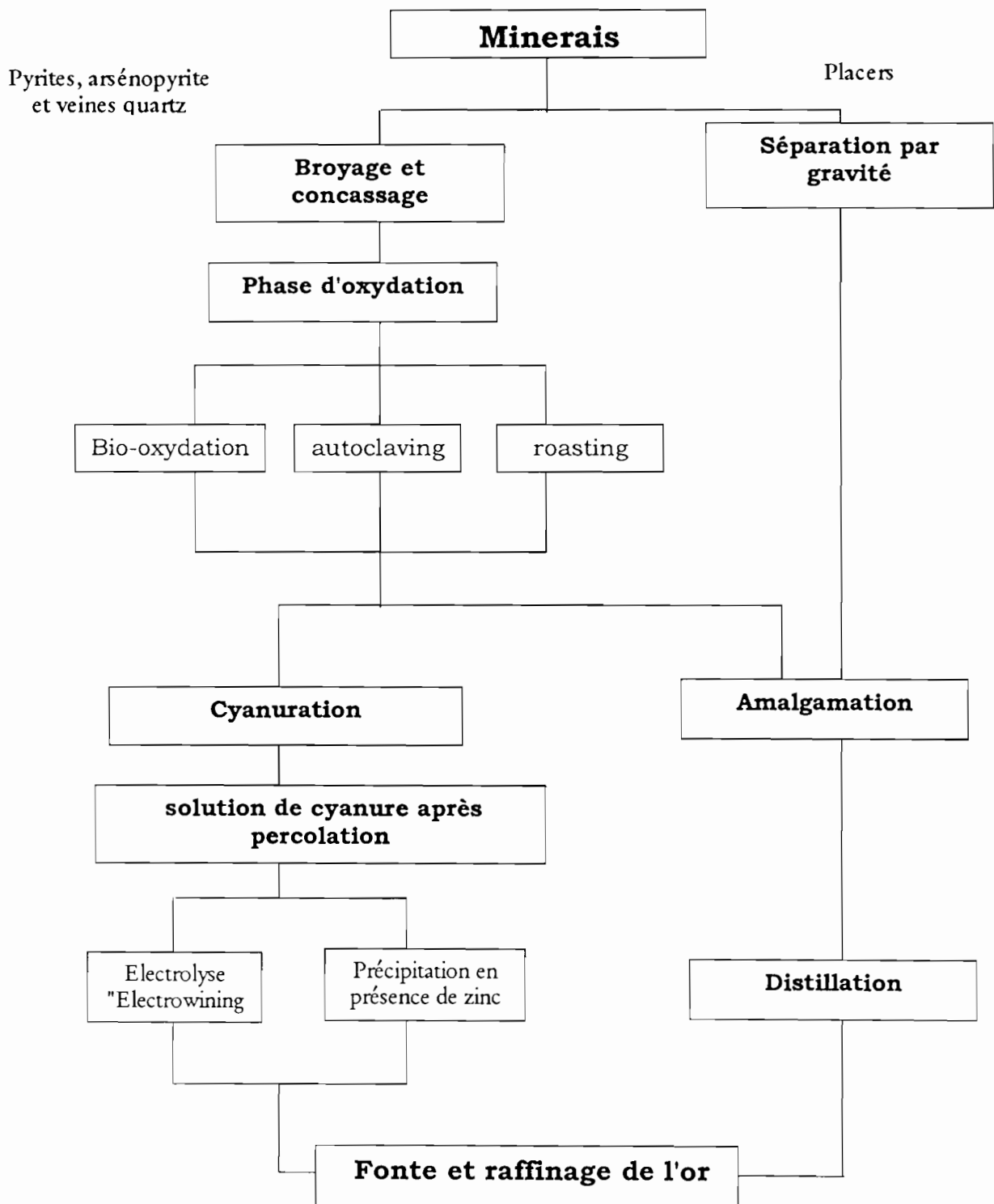


Figure II.8: Principaux procédés d'extraction de l'or

DEUXIÈME PARTIE

PARTIE EXPÉRIMENTALE

TABLE DES MATIÈRE DE LA DEUXIÈME PARTIE

I-	MATÉRIEL ET MÉTHODES	66
I-1	PRÉLÈVEMENTS ENVIRONNEMENTAUX	64
I-1.1	Échantillonnage.....	65
I-1.1.1	Eau et sédiments.....	65
I-1.1.2	Le Biota.....	67
I-1.2	Méthodes de prélèvements.....	71
I-1.2.1	Préparation du matériel de prélèvements et de conservation des échantillons.....	71
I-1.2.2	Prélèvements d'eau et mesures in situ	71
I-1.2.3	Prélèvements de sédiments	73
I-1.2.4	Prélèvements de végétaux et poissons	73
I-1.2.5	Conservation et transport des échantillons.....	73
I-1.3	réalisation des analyses	74
I-2	ÉVALUATION DE L'EXPOSITION HUMAINE AU MERCURE.....	75
I-2.1	Mercuré dans les cheveux.....	75
I-2.1.1	Les cheveux comme biomarqueurs d'exposition.....	75
I-2.1.2	Prélèvement des cheveux	76
I-3	METHODES ANALYTIQUES	77
I-3.1	Choix de la méthode analytique	77
I-3.1.1	Détermination du mercure total (Hg).....	77
I-3.1.2	Dosage de l'Arsenic total (As) et du Sélénium total (Se)	77
I-3.2	Préparation des échantillons	78
I-3.2.1	Minéralisation des sédiments	78
I-3.2.2	Digestion des végétaux	79
I-3.2.3	Digestion des poissons et des mollusques.....	80
I-3.2.4	Digestion des cheveux.....	80
I-3.3	Détermination du mercure total par spectrométrie de fluorescence atomique.....	81
I-3.3.1	Réactifs.....	81
I-3.3.2	Appareillage et déroulement de l'analyse.....	81
I-3.4	Détermination de l'arsenic total et du sélénium total par ICP-MS	83
I-3.4.1	Principes.....	83
I-3.4.2	Interférences.....	84
I-3.4.3	Mode Opérateur	85
I-3.5	Contrôle de qualité.....	86
I-3.5.1	Performance analytique et validation des méthodes	86
I-3.5.2	CV-AFS - dosage du Hg total	86

I- MATÉRIEL ET MÉTHODES

I-1 PRÉLÈVEMENTS ENVIRONNEMENTAUX

Dans cette section nous aborderons les prélèvements effectués dans le cadre de l'évaluation de l'exposition de l'écosystème par la détermination des concentrations totales de Hg, As et Se dans les sédiments et les organismes aquatiques: végétaux, poissons et mollusques. Nous décrivons les types de prélèvements, leurs procédures et leurs fréquences.

L'étude a été conduite sur la lagune Aby de septembre 2001 à avril 2003 en fonction des variations climatiques (équatorial de transition) et hydrologiques. Ces campagnes se sont déroulées en quatre étapes sur deux cycles hydroclimatiques successifs ; deux campagnes ont été réalisées à la saison des pluies et deux autres à la saison sèche. Le calendrier des prélèvements se présente comme suit :

- 1^{ère} campagne en septembre 2001 à la fin de la saison des pluies (Sp 1) ;
- 2^{ème} campagne en mars 2002 à la fin de la saison sèche (Ss 1) ;
- 3^{ème} campagne en septembre 2002 (Sp 2) ;
- 4^{ème} campagne en mars 2003 (Ss 2).

Les prélèvements ont été assurés en collaboration avec le Centre Ivoirien Anti-Pollution (CIAPOL), organisme chargé de la surveillance des eaux continentales. Les techniciens ont été formés aux méthodes de prélèvements et d'analyses par une équipe du laboratoire de l'Agence Internationale de l'Énergie Atomique (IAEA) dans le cadre d'une mission organisée en 1993 en Côte d'Ivoire [Coquery et Welbourn, 1995]. Les campagnes étaient organisées comme suit : Le matériel nécessaire aux prélèvements, aux mesures *in situ* et à la conservation des échantillons, était préparé au laboratoire d'Abidjan avant le départ sur le terrain, puis transporté jusqu'à la ville d'Adiaké (80 km d'Abidjan) située sur la rive Nord-Ouest de la lagune AbyN.

Notre équipe est constituée de cinq personnes, les responsables du laboratoire, deux techniciens, un coordinateur et moi même. Le coordinateur s'est occupé de la logistique sur la berge (carburant, hébergement et transport) et les prélèvements en lagune ont été faits par les quatre autres personnes précitées, à bord d'une embarcation louée avec son équipage à Adiaké. L'existence d'un accès au réseau téléphonique GSM sur une partie de la lagune nous a permis de garder le contact entre les membres des différentes équipes.

Les différentes campagnes se sont déroulées sur deux journées consécutives. Le premier jour, nous procédions aux prélèvements dans les lagunes AbyN et Tendo jusqu'à Eboinda (Tendo). Après avoir passé la nuit à Tiapoum, nous accomplissions durant la seconde

journée, les prélèvements sur la lagune Tendo et au niveau des deux embouchures du fleuve Tanoé.

Au cours de ces campagnes, des mesures *in situ* ont été associées à des prélèvements d'échantillons d'eau, de sédiments, de végétaux, de poissons et de mollusques.

Nous aborderons dans les paragraphes suivants, les critères et la fréquence d'échantillonnage des prélèvements d'eau.

I-1.1 ÉCHANTILLONNAGE

I-1.1.1 Eau et sédiments

I-1.1.1.1 Critères d'échantillonnage

Les prélèvements de sédiments et d'eau ont été faits sur la lagune Aby. Les stations ont été sélectionnées en fonction des variations spatiales, bathymétriques et hydrologiques.

Sur le plan spatial et hydrologique, l'influence des fleuves détermine deux zones matérialisées par Tendo pour le fleuve Tanoé et AbyN pour le fleuve Bia.

A l'intérieur de ces lagunes, les stations ont été réparties en 4 sous-zones en fonction des variations spatiales, de la bathymétrie et des données hydrodynamiques. Ces sous-zones sont constituées de AbyN, du chenal et des baies de la lagune Tendo et du fleuve Tanoé.

Les 25 stations sélectionnées et leur répartition sont données en fonction des lagunes dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Répartition des points de prélèvements et emplacements sur la lagune Aby.

Sites	n	Dénomination des stations	Emplacement
Lagune AbyN	9	A1	Fleuve Bia
		A2	Estuaire Bia
		A3W	Coté opposé de A3w
		A3E	Vers Estuaire Eholié (village Eboué)
		A4W	Chenal, Adiaké
		A4E	Abiaty
		A5	Ettueboué
		A6W	Proximité passe en mer
		A6E	Akounougbé
Chenal lagune Tendo	6	T1	Crête Frambo
		T2	Chenal N'zobenou
		T3	Chenal Assué
		T4	Chenal Tiapoum
		T5	Eboko
		T6	Chenal Eboinda
		Tw	Vers lagune Ehy
Baies lagune Tendo	4	B1	Baie village Mohoua
		B2	Baie village Tiapoum
		B3	Baie village N'Guiemé
		B4	Baie à l'est du village Eboinda
Estuaire du Fleuve Tanoé	6	F1	Fleuve Tanoé au sud coté ghanéen
		F2	Prolongement estuaire coté Sud
		F3	Suite Prolongement estuaire coté Sud
		F4	Connexion vers le chenal
		FN**	Fleuve Tanoé au nord (frontière)
Total	25		

La description des points et leur emplacement sont donnés par la figure I.1 et les localisations géographiques et leurs coordonnées GPS sont données en annexe A.

I-1.1.1.2 Fréquence des prélèvements

Pour chacune des campagnes et à chaque station, un prélèvement de sédiment a été effectué dans le fond lagunaire. Au total quatre prélèvements ont été faits dont deux en fin de grande saison sèche (Ss1 & 2) et deux à la fin de la grande saison des pluies Sp1 & 2.

Dans l'eau, des mesures *in situ* de température, de pH, de conductivité, de salinité et de transparence ont été faites sur chaque point. Un prélèvement d'eau pour l'appréciation des matières en suspension (MES) a été effectué (figure I.1).

Pour les points où la bathymétrie est supérieure à 6 m, deux séries de mesures et de prélèvements ont été faits dans la colonne d'eau. La première en surface (0,5 m) et la deuxième à une profondeur de 1 m au dessus de l'interface eau - sédiment. Les points pour lesquels cette double mesure a été faite sont au nombre de 7 dont 4 en lagune Tendo

I-1.1.2 Le Biota

Plusieurs organismes biologiques sont inclus dans les programmes de surveillance de l'environnement comme indicateurs de qualité. C'est le cas des végétaux, des poissons et des bivalves utilisés comme bioindicateurs pour le contrôle de la pollution de l'environnement marin [Quevauviller, 2001].

I-1.1.2.1 Critères d'échantillonnage

En ce qui concerne l'échantillonnage des organismes vivants, la mobilité est un facteur important car il permet à ces organismes d'agir comme intégrateurs de pollution spatiale diffuse. L'efficacité de l'intégration spatiale dépend de la surface de l'habitat, du nombre et de la densité de spécimens sur le site au cours d'une période donnée.

Nous avons privilégié un échantillonnage sélectif permettant de faire une comparaison entre les deux lagunes. Les organismes vivants ont été sélectionnés selon les critères recommandés par le Programme des Nations Unis pour l'Environnement [UNEP, 1993]. Les espèces ont été choisies en fonction des critères suivants :

- Facilité à être échantillonnées et identifiées ;
- Disponibilité d'échantillonnage toute l'année et répartition sur les sites (AbyN et Tendo);
- Appartenance à des niveaux trophiques différents ;
- Existence d'une valeur commerciale importante.

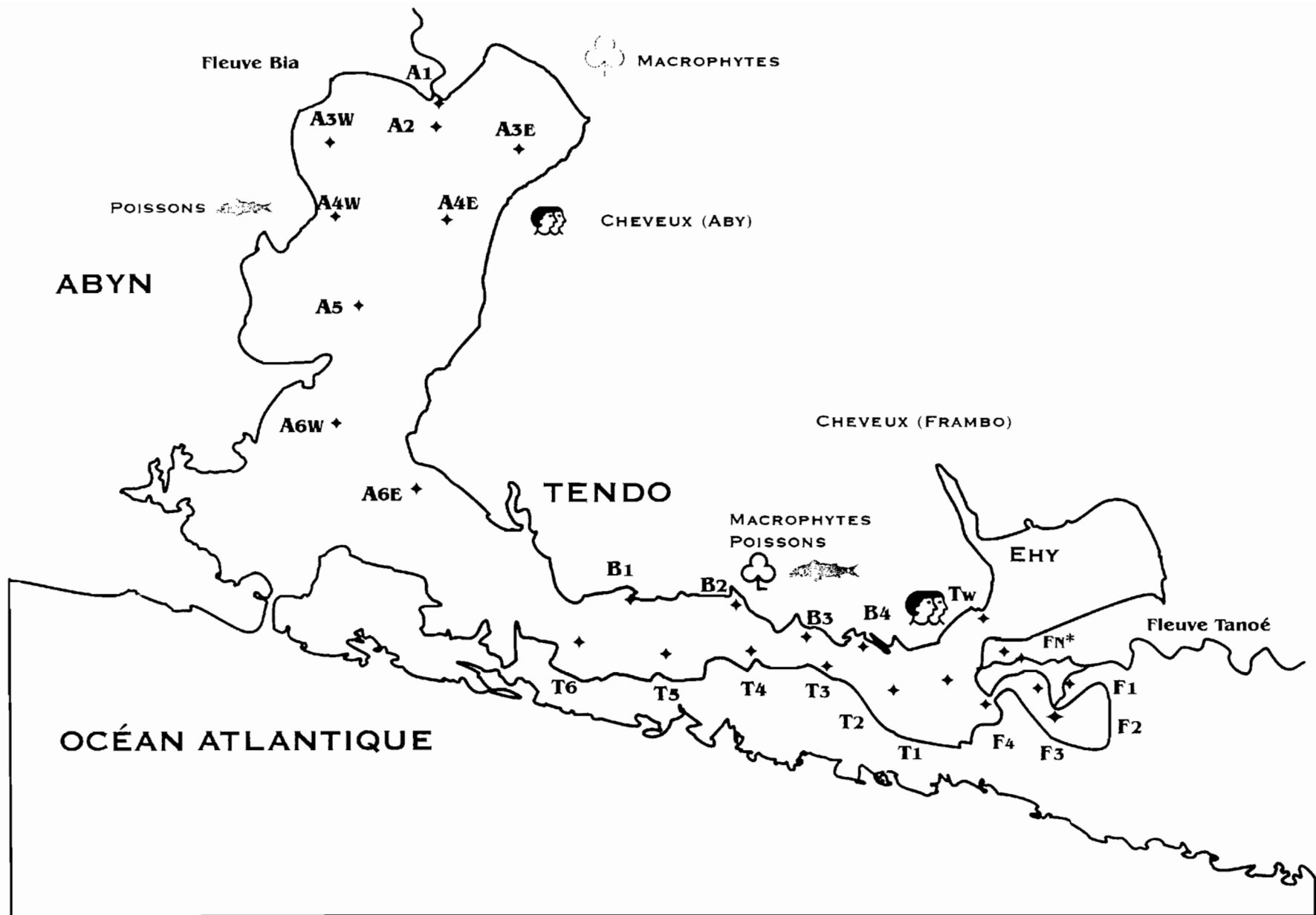


Figure I.1 : Localisation des stations de prélèvements d'eau, de sédiments, du biota et des cheveux

I-1.1.2.2 Prélèvements des poissons et mollusques

Dans la lagune Aby, les poissons ont une répartition dépendante de plusieurs caractéristiques chimiques et bathymétriques du milieu. Ainsi, certaines espèces inféodées aux zones profondes de la lagune AbyN sont donc introuvables dans les hauts fonds de la lagune Tendo [Charles-Dominique, 1993]. Les prélèvements de poissons ont été effectués d'avril à septembre 2002. Deux sites ont été choisis pour leur accessibilité et l'importance de l'activité de pêche. Il s'agit :

- de la ville d'Adiaké et des villages de pêcheurs qui l'entourent sur la lagune AbyN;
- du village de Tiapoum sur la lagune Tendo.

Les poissons ont été achetés auprès des pêcheurs sur la berge après vérification du lieu de pêche. Les mollusques ont été recueillis sur cinq sites de prélèvements des sédiments où ils étaient présents. Les points de prélèvements des poissons, mollusques sont représentés sur la figure I.1. La répartition des 119 poissons que nous avons prélevé, en fonction de leur dénomination, nombre et environnement est présentée dans le tableau I.2

Tableau I.2: Dénomination et environnement des poissons sélectionnés

Nom identification	Noms Génériques et locaux	Nombre de spécimens	Environnement et biologie
<i>Tilapia guineensis</i> (Cichlidae) (Günther, 1862)	tilapia	67	Espèce benthopélagique d'eau douce, se nourrit de crevettes, bivalves, plancton et de détritus
<i>Chrysichthys sp</i> (Claroteidae) (Valenciennes, 1840)	machoirons	40	Espèce benthique, vit en eau douce ou saumâtre et se nourrit de détritus, du zoobenthos et de plantes
<i>Trachinotus teraia</i> (Carangidae) (Cuvier, 1832)		8	Espèces pélagiques vivant en eaux de mer, saumâtres et douces, s'alimentant de poissons, crevettes, crabes et bivalves
<i>Elops lacerta</i> (Elopidae) (Valenciennes, 1847)	Elops	2	Espèces pélagiques des eaux de mer, saumâtres, s'alimentent de poissons et crevettes
<i>Sphyraena sp</i> (Sphyraenidae) (Valenciennes, 1847)	Barracuda (Juvénile)	2	Espèces pélagiques vivant dans les mangroves, les estuaires, les lagunes et les fonds marins peu profonds; s'alimentent de poissons, céphalopodes et de crevettes

Source: <http://www.fishbase.org>; [Teugels *et al.*, 1988; Lévêque *et al.*, 1991]

Nous avons également recueilli 46 mollusques benthiques repartis deux genres. Ce sont:

- les bivalves *Corbula trigona* (Corbulidae) Hinds, 1843 ;
- les gastéropodes *Pachymelania fusca* (Pleuroceridae) Gmelin, 1791.

I-1.1.2.3 Prélèvements des macrophytes

Parmi les espèces végétales rencontrées sur la lagune, nous avons retenu les macrophytes flottants, recommandées pour le monitoring de la qualité des écosystèmes aquatiques [Lenka *et al.*, 1990]. Ces macrophytes sont reconnues comme de très bons indicateurs de la pollution aquatique [Gopal, 1987; González *et al.*, 1989; Klumpp *et al.*, 2002]. Les espèces sélectionnées pour l'étude sont:

- *Pistia stratiotes* (Araceae) appelée salade d'eau;
- *Eichhornia crassipes* (Pontederiaceae) dénommée jacinthe d'eau.

Ces deux macrophytes introduits accidentellement dans les lagunes ivoiriennes, ont proliféré sur les plans d'eaux au point de faire l'objet d'un programme de lutte biologique à l'échelle de l'Afrique de L'Ouest [Guiral et N'Da, 1994].

Les prélèvements ont été faits d'avril à septembre 2002, au niveau de trois stations situées sur AbyN et Tendo. L'emplacement de ces sites est indiqué sur la figure I.1

I-1.2 MÉTHODES DE PRÉLÈVEMENTS

I-1.2.1 Préparation du matériel de prélèvements et de conservation des échantillons

Le matériel servant à effectuer les prélèvements pour les analyses de métaux traces doit être propre et exempt de toute contamination chimique [Quémerais et Cossa, 1995]. Le matériel de prélèvement et les contenants des échantillons ont été nettoyés et conservés propres selon le protocole décrit par le guide UNEP (United Nations Environment Program) [GEMS, 1995]. Les échantillons ont été prélevés dans des flacons en verre borosilicaté, préalablement lavés afin d'éviter des réactions d'adsorption et de désorption sur les parois du récipient. Le port de gants en polyéthylène a été adopté à toutes les étapes de lavage et d'utilisation du matériel [Quémerais et Cossa, 1995; INERIS, 2003b].

Le lavage a été effectué dans des bacs de polyéthylène strictement réservés à cet usage et conservés dans une salle propre. Toutes les solutions de lavage ont été préparées avec de l'eau deionisée (système Milli-Q®).

Le protocole de lavage du matériel et des flacons a consisté à rincer les éléments à nettoyer successivement dans l'eau chaude puis dans l'eau deionisée. Ensuite ils sont placés dans une solution à 1% du détergent RBS 50® pendant 24h afin d'éliminer toute contamination microbiologique. Après un rinçage abondant dans l'eau Milli-Q®, ils sont immergés dans une solution de 10% HNO₃ et dans un bain ultrasonique pendant une heure. Cette dernière étape est répétée avec une solution 10% HCl et le matériel est finalement rincé dans l'eau Milli-Q®. Le matériel et les flacons sont séchés dans une étuve à 60 - 70°C, et conservés dans un double sac en polyéthylène zippé jusqu'à utilisation [GEMS, 1995].

I-1.2.2 Prélèvements d'eau et mesures *in situ*

Les prélèvements d'eau ont été effectués en utilisant des gants et en suivant rigoureusement le protocole décrit par l'UNEP [UNEP, 1993] pour éviter toute contamination. L'eau a été recueillie à l'aide d'une bouteille à renversement muni de messagers (type Niskin®). La bouteille est équipée d'un cordage gradué et peut s'ouvrir à la profondeur voulue. Une fois le point de prélèvement localisé, la bouteille est immergée à la profondeur désirée à l'aide du cordage gradué et lorsque le courant est important, le niveau désiré peut être corrigé à partir de l'angle formé à la verticale. Le prélèvement se fait par activation du messenger qui permet d'ouvrir la bouteille. Celle-ci est ensuite remontée à bord de l'embarcation. Chaque

échantillon est recueilli à partir de la soupape de vidange. Les flacons appropriés sont rincés trois fois avec l'eau de lagune avant d'être remplis [UNEP, 1993].

La transparence a été appréciée à l'aide d'un disque de Secchi blanc à centre rouge (surface d'environ 30 cm de diamètre lesté et suspendu à une corde graduée. Le disque est descendu du côté ombre de l'embarcation. L'opérateur note la profondeur de disparition du disque à la descente (*a*) et celle de réapparition du disque à la remontée (*b*). L'estimation de la transparence est constituée de la moyenne des niveaux de disparition et de réapparition du disque dans l'eau ($(a+b)/2$).

La conductivité (conductance spécifique) est une expression numérique traduisant la capacité d'une eau à conduire le courant électrique. Elle dépend de la concentration des ions en solution, son unité de mesure est le micro Siemens par centimètre ($\mu\text{S}/\text{cm}$). La conductivité est dépendante de la température. La plupart des conductimètres effectuent automatiquement les corrections de température et de salinité du milieu prélevé. Pour nos mesures, nous avons utilisé un conductimètre WTW LF 197[®] muni d'une unité de mesure TA 197 LF[®]. Cette unité est constituée d'une cellule de conductivité Tetracon 325[®] et d'un thermomètre digital. Les caractéristiques techniques de l'appareil sont détaillées au tableau I.3. La conductivité et salinité ont été mesurées après la phase de calibration de l'appareil sur l'échantillon d'eau remonté à bord de l'embarcation.

Les mesures de température sont réalisées par le thermomètre digital associé à l'unité TA 197 LF[®] du conductimètre WTW LF 197[®]. La lecture est faite après celle de la conductivité.

Tableau I.3: Caractéristiques des appareil de mesure in situ de la conductivité, du pH et de la température.

	Conductivité	Température	pH
Appareillage	WTW LF 197 [®]		WTW pH 197 [®]
Unité de mesure	TA 197 LF [®]		TA 197 pH [®]
Intervalle de mesure	2 à 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$	-5°C à +100°C	2 à 14

Le pH permet de mesurer l'acidité ($\text{pH}<7$) ou l'alcalinité ($\text{pH}>7$) d'une solution. Il a été déterminé à l'aide d'un pH-mètre portable WTW pH 197[®] doté d'une unité de mesure TA 197 pH[®]. La mesure du pH a été faite dans un flacon contenant l'eau prélevée par la bouteille à renversement. Il convient de souligner que cet échantillon est distinct de celui dans lequel la conductivité a été appréciée conformément aux recommandations du GEMS/eau (1995).

I-1.2.3 Prélèvements de sédiments

Les sédiments ont été prélevés à partir d'un carottier. Une fois remontée à la surface, la carotte est extrudée. Nous recueillons les cinq premiers cm à l'aide d'une spatule en plastique. Les corps étrangers et les débris organiques sont enlevés manuellement. Finalement, l'échantillon est conservé dans un sac en polyéthylène après avoir été parfaitement homogénéisé et conservé à l'obscurité dans une glacière. Le transport au laboratoire se fait dans les 24 heures qui suivent le prélèvement.

I-1.2.4 Prélèvements de végétaux et poissons

Les végétaux ont été recueillis et identifiés sur les berges de la lagune. Ils sont lavés trois fois avec l'eau de la lagune. Une fois l'eau égouttée, ils sont rangés dans un sac en polyéthylène et conservés dans une glacière. Au laboratoire, ils sont lavés avec de l'eau Milli-Q® puis égouttés et séchés dans une étuve propre à 40°C [UNEP, 1993].

Les poissons ont été achetés auprès des pêcheurs au débarcadère. Chaque échantillon de grande taille a été mis dans un sac en polyéthylène en évitant de le percer avec les nageoires ou les éperons. L'air est chassé du sac en le comprimant, puis le sac est fermé hermétiquement. Les spécimens de poissons de petite taille, ont été regroupés par lot de 5 sujets. Les échantillons de poissons et de mollusques ont été mis dans une glacière et congelés avec de la carboglace jusqu'au laboratoire.

I-1.2.5 Conservation et transport des échantillons

Les échantillons collectés, à l'exception de l'eau ont été acheminés au Laboratoire d'Hydrologie et Santé Publique de l'UFR des Sciences Pharmaceutiques situé à l'université de Cocody - Abidjan.

Tous les échantillons d'eau ont été conservés dans une glacière, où ils ont été réfrigérés jusqu'à leur transport au laboratoire du CIAPOL. Toutes les eaux étant susceptibles de se modifier plus ou moins rapidement par suite de réactions physiques, chimiques ou biologiques, elle ont été conservées avant analyse par acidification au HNO₃ ultrapur à 65% (Merck ®) à un pH<2 [GEMS, 1995; Quémerais et Cossa, 1995; INERIS, 2003b].

Tous les échantillons ont été traités selon les protocoles recommandés par le guide UNEP (1993).

Les sédiments ont été immédiatement séchés dans une étuve à 40°C jusqu'à l'obtention d'un poids constant. Ils ont été ensuite tamisés, la fraction inférieure à 63 µm a été recueillie dans des tubes de polyéthylène hermétiques et conservés dans un endroit propre et sec.

Au laboratoire, les poissons, ont été conservés à -80°C. Le poisson est partiellement décongelé, puis pesé et la longueur à la fourche est mesurée. Un échantillon de muscle de masse supérieure à 10 g est prélevé à l'aide d'un couteau en acier inoxydable [UNEP, 1993].

Les végétaux ont été rincés à l'eau distillée puis séchés à l'étuve à 40°C avant d'être broyés et conservés dans un tube en polyéthylène.

I-1.3 RÉALISATION DES ANALYSES

Les prélèvements effectués en Côte d'Ivoire ont été acheminés en France. Les minéralisations ont été réalisées à Montpellier au Département des Sciences de l'Environnement et Santé Publique (DSESP) de l'UFR des Sciences Pharmaceutiques, Université Montpellier I dirigé par le Professeur A. Rambaud.

Les analyses de Hg, As et Se ont été faites au laboratoire de Chimie Analytique, Bio-Inorganique et Environnementale (LCABIE) de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour sous la responsabilité du Professeur M. Potin-Gautier.

I-2 ÉVALUATION DE L'EXPOSITION HUMAINE AU MERCURE

I-2.1 MERCURE DANS LES CHEVEUX

I-2.1.1 Les cheveux comme biomarqueurs d'exposition

Plusieurs produits biologiques comme le sang ou les urines peuvent être utilisés comme biomarqueurs pour évaluer l'exposition des populations. Cependant parmi eux, les cheveux apparaissent comme les plus indiqués pour l'évaluation de l'exposition des populations générales par l'alimentation.

En effet, les cheveux sont utilisés comme biomarqueurs de l'exposition au Hg [EPA, 1997; ATSDR, 1999]. Ils sont composés à 95% de protéines et à 5% d'un mélange de lipides, glycoprotéines et acide nucléiques et de mélanine dans les cas des cheveux colorés.

Les acides aminés qui composent les cheveux sont principalement constitués de ceux qui possèdent des groupements réactifs tels que la cystine, la cystéine, la tyrosine et le tryptophane. La pousse mensuelle des cheveux a été estimée à 0,09 – 1,3 cm [EPA, 1997]. Le Hg est incorporé dans les cheveux au moment de leurs pousses et les concentrations de Hg accumulés sont le reflet des concentrations sanguines. Le ratio entre les concentrations de Hg dans les cheveux ($\mu\text{g/g}$) et celles du sang (ng/l) varie de 190 à 370.

De plus les concentrations en Hg des cheveux de la population générale reflètent l'exposition par la consommation du Hg contenu dans les poissons. Lorsque la consommation de poissons de la population augmente, les concentrations en Hg augmentent également. Cependant, les concentrations en Hg des cheveux sont fonction de celles des poissons et principalement du méthylmercure. Ainsi certains auteurs ont mis en évidence une corrélation fortement positive entre la consommation de poissons et le Hg contenu dans les cheveux [EPA, 1997]. Ces sources diététiques comprennent les poissons, les crustacés et les muscles des mammifères marins.

Les cheveux offrent la possibilité d'effectuer une évaluation rétrospective de l'exposition. Ils sont faciles à transporter et à conserver. De plus leurs prélèvements ne nécessitent pas de personnel spécialisé comme dans le cas du sang. En Afrique, certaines coutumes et croyances locales, font qu'il peut être parfois difficile d'avoir l'accord des populations pour le prélèvement de cheveux.

I-2.1.2 Prélèvement des cheveux

I-2.1.2.1 Echantillonnage

Les cheveux ont été prélevés parmi les populations des villages de Aby et de Frambo situés respectivement sur les lagunes AbyN et Tendo.

Les sujets ont été sélectionnés parmi les pêcheurs. Les familles des pêcheurs ont été recensées dans les quartiers bordant la lagune, puis par tirage au sort nous avons sélectionné celles incluses dans l'enquête. Lorsque le chef de famille refusait de participer à l'étude, une autre famille était choisie. Nous avons travaillé en collaboration avec les autorités villageoises et sanitaires qui nous ont facilité l'accès aux ménages.

Sur la famille choisie, nous avons procédé au prélèvement des cheveux de tous les sujets présents. De plus, nous avons réalisé une enquête sur la fréquence de consommation du poisson et les quantités présentes dans la ration alimentaire. Les quantités de poissons consommées ont été pesées chaque jour sur une période d'une semaine.

I-3 METHODES ANALYTIQUES

I-3.1 CHOIX DE LA MÉTHODE ANALYTIQUE

I-3.1.1 Détermination du mercure total (Hg)

Différentes techniques sont utilisées pour la détermination du mercure ; les plus utilisées sont la génération de vapeur de Hg couplée à la spectrométrie d'absorption atomique (CV-AAS) ou à la fluorescence atomique (CV-AFS).

La détection du Hg par fluorescence a été proposée pour la première fois en 1975 et a conduit plus tard au développement d'instrument commercialisé. La description détaillée des principes et leurs exploitations a été donnée par Morita *et al.* (1995).

Le mercure est un élément idéal pour la détermination par la fluorescence. Il est monoatomique à température ambiante, absorbe et émet sa fluorescence à la même longueur d'onde [Stockwell et Corns, 1993]. La génération de vapeur de Hg élimine une grande partie des interférences et améliore le rendement de la cellule de mesure [Stockwell et Corns, 1993]. La technique a été utilisée avec succès par de nombreux chercheurs pour la détermination du mercure dans des échantillons environnementaux tels que Jones *et al.* (1995).

Dans cette étude, la détermination du Hg total dans les échantillons, a été effectuée par couplage d'un générateur de vapeur de Hg à la spectrométrie de fluorescence atomique (CV-AFS). Le choix de cette technique a été justifié par le fait qu'elle offre une grande sensibilité et spécificité dans le dosage des échantillons environnementaux. De plus le signal obtenu peut être amplifié par l'intensité de la lampe ou la source d'excitation. Les limites de la technique sont la dispersion du signal et le bruit de fond lié aux impuretés.

L'autre méthode habituellement utilisée, la CV-AAS, souffre d'un manque de linéarité et d'exactitude aux faibles concentrations.

I-3.1.2 Dosage de l'Arsenic total (As) et du Sélénium total (Se)

Les méthodes courantes de dosage de l'arsenic et du sélénium dans les échantillons environnementaux sont les techniques de spectrométrie d'absorption atomique [ATSDR, 1999]. Les éléments sont chauffés jusqu'à atomisation au four graphite (GFAAS). Les vapeurs d'atomes absorbent un rayonnement monochromatique émis à partir d'une source et l'intensité de la radiation transmise est mesurée par un détecteur photoélectrique (APHA 1989b).

Les autres méthodes employées comprennent les techniques spectrophotométriques au diéthylthiocarbamate d'argent (SDDC) [ATSDR, 1999; 2000], les couplages de plasma inductif soit à la spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES) [EPA 1982b, 1996a], ou à un spectromètre de masse (ICP-MS) [EPA, 1998] et finalement les techniques de fluorescence atomique et fluorescence aux rayons X [ATSDR, 2000].

Les techniques de couplage d'un plasma inductif à une spectrométrie d'émission atomique ou à un spectromètre de masse, améliorent les techniques habituelles d'analyse de l'arsenic. Ces méthodes possèdent des limites de détection plus faibles et une meilleure sensibilité à celles des techniques d'absorption atomique. De plus elles permettent de déterminer plusieurs éléments au cours d'une analyse.

Le dosage de l'As total et du Se total a été effectué par couplage d'un plasma inductif à un spectromètre de masse (ICP-MS) au LCABIE – Université de Pau et des Pays de l'Adour.

I-3.2 PRÉPARATION DES ECHANTILLONS

La plupart des analyses d'échantillons solides sont basées sur une étape de minéralisation qui est nécessaire pour séparer les analytes de leur matrice. Ainsi, pour la détermination des teneurs totales d'éléments traces, des acides forts sont utilisés pour détruire la matrice et obtenir des solutions contenant la quantité totale des éléments présents dans la prise d'essai. Selon la méthode analytique, l'élément trace doit être présent dans la solution à un seul stade d'oxydation. Dans le cas du dosage du mercure par CV-AFS, tout le Hg doit être sous forme de Hg^{2+} pour être réductible en Hg^0 par le chlorure stanneux lors de l'analyse. Ces pré-requis impliquent de procéder à une minéralisation [Morita *et al.*, 1995; Cai, 2000]. Tous les réactifs utilisés pendant cette étape sont de qualité analytique ultra-pure afin d'éviter toute contamination de l'échantillon et de maintenir les concentrations de contaminants interférants bien en dessous de la limite de détection.

I-3.2.1 Minéralisation des sédiments

Pour la minéralisation des sédiments, nous avons opté pour une méthode compatible aussi bien pour l'analyse par CV-AFS que par l'ICP-MS. Notre choix s'est porté sur une technique de minéralisation par micro-ondes (301 Prolabo[®] et Microdigest Prolabo[®]). Cette technique présente comme avantage une absence d'inertie, un chauffage rapide, une réduction du temps d'extraction, une meilleure reproductibilité et fiabilité et une automatisation aisée. De plus, elle

possède une bonne efficacité dans les extractions sélectives et dans les digestions totales pour une grande variété de matrices [Kingston, 1988].

Les sédiments ont été digérés avec un mélange acide nitrique / peroxyde d'hydrogène ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) selon le protocole décrit par Tseng *et al.* [Tseng *et al.*, 1998].

Environ 0,25 g de sédiment séché et homogénéisé ont été pesés dans un récipient. 8 ml d'acide nitrique concentré ont été ajoutés et le récipient a été fermé à l'aide d'une colonne reflux. Un joint de plastique a été placé entre la colonne de reflux et le récipient afin d'éviter toute évaporation. Le tube et son contenu suivent le protocole suivant :

- 1^{ère} phase de chauffage par micro-ondes à 20 W pendant 5 minutes;
- Refroidissement de 5 minutes, 2 ml de H_2O_2 sont rajoutés;
- 2^{ème} phase de chauffage à 20 W pendant 5 minutes.

Finalement, le minéralisat est dilué avec l'eau Milli-Q dans une fiole jaugée de $50 \pm 0,06$ ml en verre borosilicaté ; puis stocké au réfrigérateur dans un tube en polyéthylène jusqu'à l'analyse.

I-3.2.2 Digestion des végétaux

Le protocole utilisé pour la minéralisation des végétaux est une variante de celui utilisé pour les sédiments. Les différentes étapes sont présentées dans le tableau I.4:

Tableau I.4 : Protocole de minéralisation des végétaux

Etapes	Réactifs	Puissance Watt	Durée
1 ^{ère} Minéralisation	5 ml HNO_3	50 W	20 min.
2 ^{ème} Refroidissement	-	0	5 min.
3 ^{ème} Minéralisation	5 ml H_2O_2	60 W	15 min.

Ces deux étapes sont reprises et le minéralisat est complété à 50 ml avec l'eau milli-Q dans une fiole jaugée en verre borosilicaté ($50 \pm 0,06$ ml).

I-3.2.3 Digestion des poissons et des mollusques

Pour la digestion des poissons et des mollusques, la masse pesée pour la minéralisation est d'environ 0,4 g de poids frais pesé avec une précision de 0,005. Le protocole est détaillé dans le tableau I.5.

Tableau I.5 : Protocole de minéralisation des poissons et des mollusques

Etapes	Réactifs	Puissance (Watt)	Durée (min)
1 Minéralisation	10 ml HNO ₃	60 W	20 min.
2 Refroidissement	-	0	5 min.
3 Minéralisation	5 ml H ₂ O ₂	80 W	15 min.

I-3.2.4 Digestion des cheveux

Les cheveux sont pesés dans un flacon en polypropylène où sont ajoutées 3 ml d'eau régale. Une attention particulière est requise afin d'éviter des erreurs de pesée provoquées par les forces électrostatiques entre l'échantillon et les parois du flacon. Les échantillons sont agités toute la nuit et la solution finale est diluée avec de l'eau Milli-Q à 50 ml. Lorsque des dilutions sont nécessaires pour correspondre à la gamme de calibration, elles sont faites avec le blanc du réactif.

I-3.3 DÉTERMINATION DU MERCURE TOTAL PAR SPECTROMÉTRIE DE FLUORESCENCE ATOMIQUE

I-3.3.1 Réactifs

L'agent réducteur utilisé est une solution à 5% (m/v) de SnCl_2 dans 10% de HCl (v/v). Pour sa préparation, 50 ml de HCl sont ajoutés à 200 ml d'eau Milli-Q dans une fiole de 500 ml. 10 g chlorure stanneux dihydraté ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Baker Analysed[®]) sont ajoutés, puis la fiole est agitée jusqu'à dissolution complète. Finalement le volume est porté à 500 ml avec l'eau Milli-Q. La solution primaire de mercure est dosée à 1000 mg.l^{-1} de nitrate de mercure (II) dans 0,5 mol.l^{-1} d'acide nitrique (JT Baker[®]). La solution secondaire à 1 mg.l^{-1} est préparée en pipetant précisément 100 μl de la solution primaire et les diluant dans une fiole jaugée de 100 ml avec l'eau Milli-Q. La gamme étalon de 0,25, 50 et 100 $\mu\text{g.l}^{-1}$ est préparée à partir de l'étalon secondaire en pipetant (avec précision) respectivement 0,25, 50 et 100 μl dans quatre fioles jaugées de 100 ml. Ces volumes sont dilués dans les fioles par la solution de blanc réactif jusqu'au trait. La solution de blanc réactif est préparée de façon à présenter la même constitution chimique que les échantillons mais sans l'analyte.

I-3.3.2 Appareillage et déroulement de l'analyse

L'appareil utilisé pour l'analyse par spectrométrie de fluorescence atomique est le Merlin PSA 10.023. Ce système automatisé est composé d'un spectromètre de fluorescence, d'un générateur en continu de vapeur de mercure et d'un ordinateur (figure I.2) [US EPA, 2001]. Le générateur de vapeur de mercure est constitué de pompes péristaltiques, d'électrovannes (contrôlées par ordinateur qui permettent d'alterner le mélange de réactifs ou d'introduire l'échantillon à analyser), un séparateur air-liquide et un tube contenant une membrane desséchante pour éliminer toute humidité.

La solution contenant l'échantillon, la solution de blanc et celle du chlorure stanneux sont aspirées dans le séparateur gaz-liquide à l'aide des pompes péristaltiques et des électrovannes. Les vapeurs de mercure produites sont entraînées vers le détecteur par un gaz vecteur, l'argon (99,999% ALPHAGAZ[®]).

L'azote est utilisé pour enlever toute trace d'humidité du gaz avant que celui-ci entre dans le détecteur. Dans le détecteur, l'azote est également utilisé comme gaz de blindage des vapeurs de Hg (empêche le contact avec l'oxygène de l'air) qui sont convoyées vers une lampe d'excitation au mercure (CATHODEON[®]). Celle-ci excite les atomes présents dans la vapeur et

un photodétecteur placé à 90° mesure la radiation émise par fluorescence à une longueur d'onde de 254 nm. Les conditions opératoires de l'analyse du Hg sont données dans le tableau I.6

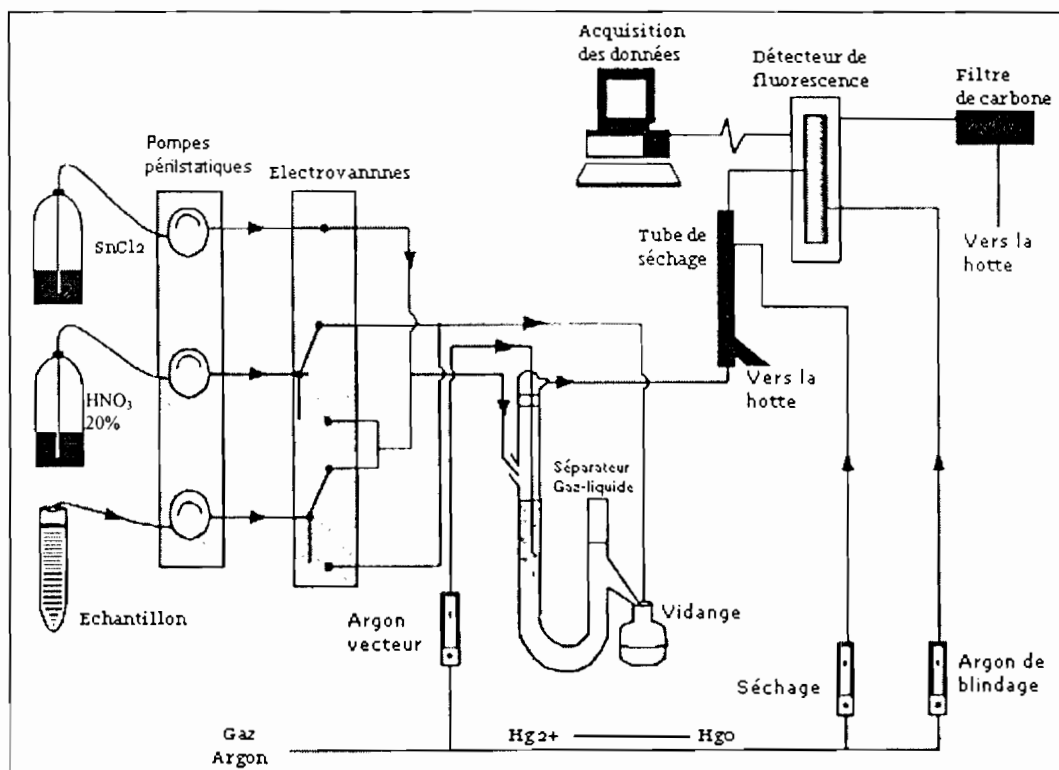


Figure I.2: Instrumentation pour l'analyse des vapeurs de mercure total par spectrométrie de fluorescence atomique (CV-AFS).

Tableau I.6 : Conditions opératoires pour l'analyse du Hg par CV-AFS

	Paramètres	Valeurs
Production des vapeurs de Hg	SnCl ₂ débit (ml.min ⁻¹)	4 – 5
	Débit de l'échantillon/standard (ml.min ⁻¹)	8 – 10
	Temps de pause (s)	15
	Temps d'ascension (s)	30
	Temps de mémorisation (s)	60
Détecteur AFS	Débit du gaz de blindage (ml.min ⁻¹)	300
	Débit du gaz de séchage (N ₂) (ml.min ⁻¹)	250

I-3.4 DÉTERMINATION DE L'ARSENIC TOTAL ET DU SÉLÉNIUM TOTAL PAR COUPLAGE PLASMA INDUCTIF/SPECTROMÈTRE DE MASSE (ICP-MS)

I-3.4.1 Principes

Cette méthode consiste à mesurer les ions par un spectromètre de masse après nébulisation dans une torche à plasma où se produit l'excitation. Les rapports m/z sont caractéristiques de l'élément à doser [ATSDR, 2000].

L'ICP-MS consiste en un couplage entre deux technologies : la torche à plasma qui permet de générer des ions et un spectromètre de masse quadripolaire pour séparer et détecter ces ions. Son principe de fonctionnement est le suivant (figure I.3) [US EPA, 1998a].

Le nébuliseur génère un aérosol de l'échantillon. Celui-ci est introduit et transporté par l'argon au centre du plasma par l'intermédiaire de la torche à plasma. La torche est constituée d'un tube en verre et de son injecteur en son centre. Elle est située au centre d'une bobine inductive qui fournit une puissance d'environ 1000 Watts, permettant de générer et d'entretenir le plasma. L'échantillon est ainsi désolvaté, atomisé puis les atomes sont ionisés sous forme de cations monovalents. Un grand nombre d'éléments (dont l'énergie de première ionisation est inférieure à 8 eV) sont ionisés à plus de 90%. Il faut alors transférer les ions formés au centre de la décharge, où règne une température de 5000 K et une pression de 1 atmosphère, dans le spectromètre de masse travaillant à température ambiante et à basse pression ($< 10^{-3}$ Pa) d'où la nécessité d'une interface.

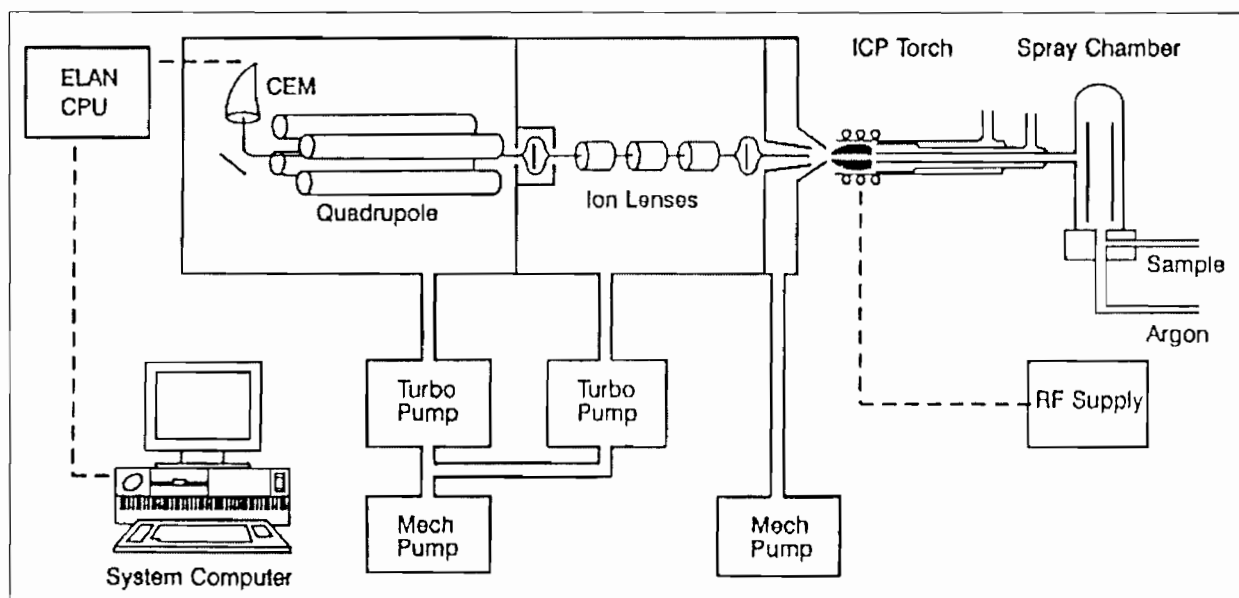


Figure I.3 : Représentation des différentes parties et du fonctionnement de l'ICP-MS

L'interface entre le plasma et le spectromètre est constituée de deux cônes, l'échantillonneur et l'écorceur, qui permettent d'extraire les ions du plasma. Entre les deux cônes règne un vide de 10^{-2} Pa assuré par une pompe à palettes. Un jet supersonique se forme en aval de l'orifice du cône de l'échantillonneur, traverse l'orifice du cône écorceur et les lentilles ioniques avant d'atteindre le spectromètre de masse. Les lentilles ioniques permettent de refocaliser le faisceau d'ions à la sortie du cône écorceur et de le rendre concentrique à l'axe du filtre quadripolaire. Le quadripôle est constitué de quatre barres cylindriques soumises à un potentiel continu et à un potentiel alternatif. Le rapport de ces deux potentiels définit un rapport masse/charge (m/z) pour lequel l'ion aura une trajectoire stable pour atteindre le détecteur. Ce dernier est un multiplicateur d'électrons qui nécessite un vide poussé (10^{-3} Pa) assuré par des pompes turbomoléculaires [US EPA, 1998a; ATSDR, 1999, 2001].

I-3.4.2 Interférences

I-3.4.2.1 Interférences spectrales

La résolution classique d'un ICP-MS quadripolaire est de 1 u.m.a (unité de masse atomique). Aussi, la séparation d'ions ayant des rapports masse /charge voisins est impossible et il y a donc interférence. Il existe quatre différents types d'interférences en ICP-MS : les interférences isobariques, polyatomiques, celles dues à la formation d'oxydes réfractaires et celles causées par les ions doublement chargés [US EPA, 1998a].

Les interférences isobariques sont rencontrées lorsque deux éléments possèdent un isotope de même masse. En réalité les masses peuvent être légèrement différentes ($0,005m/z$) mais ne sont pas séparables par un quadripôle. De nombreuses interférences existent avec le Kr et Xe par exemple qui sont des impuretés présentes dans l'argon commercial. Le Kr interfère avec les 3 isotopes les plus abondants du sélénium ($m/z = 78, 80, 82$) ;

Les interférences polyatomiques sont dues à la combinaison d'atomes dans le plasma. Les plus gênantes sont celles mettant en jeu l'argon, omniprésent dans le plasma. Les principales interférences dues à l'argon gênantes pour l'analyse de l'As et du Se sont les suivantes. $^{40}\text{Ar}-^{35}\text{Cl}$ pour ^{75}As , $^{38}\text{Ar}-^{38}\text{Ar}$ pour ^{76}Se , $^{40}\text{Ar}-^{37}\text{Cl}$ pour ^{77}As , $^{38}\text{Ar}-^{40}\text{Ar}$ pour ^{78}Se , $^{40}\text{Ar}-^{40}\text{Ar}$ pour ^{80}Se et $^{40}\text{Ar}_2-^1\text{H}_2$ pour ^{82}Se ;

Les interférences dues à la formation d'ions doublement chargés concernent les éléments dont le potentiel de 2^{ème} ionisation est inférieur au potentiel de 1^{ère} ionisation de l'argon. La formation d'ions doublement chargés conduit à une baisse de sensibilité pour l'ion monovalent correspondant. Cette interférence n'est pas observée pour l'As et le Se ;

Les interférences isobariques et polyatomiques, peuvent être réduites en choisissant un autre isotope, en prenant soin que celui-ci ne subissent pas lui-même d'interférences. Pour les deux autres types d'interférences, elles peuvent être minimisées par une optimisation adéquate des paramètres de l'ICP-MS [US EPA, 1998a].

I-3.4.2.2 Interférences non spectrales

Les interférences non spectrales proviennent des différentes propriétés physiques des solutions (matrice, viscosité) qui ont tendance à avoir un effet sur le signal et dans ce cas elles peuvent être corrigées avec l'utilisation d'un étalon interne ou par dilution de l'échantillon. Elles peuvent également provenir de la salinité de la solution ou des résidus de l'échantillon qui ont tendance à créer un effet mémoire, d'où la nécessité d'utiliser des contrôles avec des blancs de solution [US EPA, 1998a; INERIS, 2003a].

Les limites de dosage se situent entre 0,1 et 1 µg/l. Les limites peuvent être plus élevées quand il y a la présence d'interférent ou d'effet mémoire comme dans le cas de l'arsenic et du sélénium.

I-3.4.3 Mode Opérateur

Les analyses ont été faites sur l'ICP-MS Elan 6000 – Perkin Elmer®. La méthodologie employée pour l'optimisation de l'instrument et la procédure analytique a été décrite par la US EPA (1998a) (méthode 6020) pour l'arsenic et le sélénium.

I-3.5 CONTRÔLE DE QUALITÉ

I-3.5.1 Performance analytique et validation des méthodes

Les quatre principaux paramètres généralement utilisés pour évaluer les caractéristiques d'une méthode analytique comprennent la sensibilité, la précision (évaluée en terme de répétabilité et de reproductibilité), la linéarité et la justesse (appréciées par l'utilisation de matériaux certifiés de référence)

I-3.5.2 dosage du Hg total par CV-AFS

I-3.5.2.1 La sensibilité

La sensibilité d'une méthode est exprimée en terme de limite de détection (LD). Cette LD correspond à la plus petite quantité pouvant être détectée dans un échantillon mais pas nécessairement quantifiée comme une valeur exacte. Elle est exprimée comme la concentration C_L ou la quantité qL qui est dérivée de la plus petite mesure, x_L , qui peut être détectée avec une certitude raisonnable par une procédure donnée. La valeur est donnée par la formule :

$$x_L = x_{bl} + ks_{bl}$$

où

- x_{bl} = Valeurs médianes de mesures à blanc
- s_{bl} = Ecart type des mesures à blanc
- k = Facteur numérique choisi selon le niveau de confiance

Dans de nombreux cas la limite de détection est considérée comme égale à $3s_{bl}$. La LD pour une méthode est calculée à partir de 10 déterminations de concentration du blanc [Quevauviller, 2001]. Pour les analyses de spectrométrie de fluorescence atomique (CV-AFS), les limites de détection des différents échantillons environnementaux et humains présentées au tableau I.7 ont été obtenues à partir d'une étude précédente [Bannerman, 2002].

Tableau I.7 : Limites de détections pour les échantillons analysés par CV-AFS.

Échantillons	Limite de détection
Sédiments	0,17 ng/g
Végétaux	0,85 ng/g
Poissons et mollusques	0,43 ng/g
Cheveux	2,1 ng/g

I-3.5.2.2 La précision

La précision des mesures est obtenue d'une part par la répétabilité et par la reproductibilité.

La répétabilité est l'étroitesse de l'accord entre les résultats d'une des mesures successives d'un même échantillon effectuée dans les mêmes conditions de mesures. En pratique, elle est obtenue par la détermination de séries de 10 mesures d'une solution standard à la même concentration le même jour et sous les mêmes conditions. Elle est exprimée comme le coefficient de variation (CV) des mesures et définit comme le pourcentage de l'écart type (sd) des mesures sur la moyenne (m). $CV = (sd / m) * 100$

La reproductibilité correspond à l'étroitesse de l'accord entre les résultats des mesures d'un même échantillon effectuées en faisant varier les conditions de mesures.

La précision exprime la proximité entre des résultats de tests indépendants obtenus selon les conditions données. Elle dépend de la distribution des erreurs aléatoires et n'a pas de rapport avec la valeur vraie [Quevauviller, 2001].

I-3.5.2.3 La justesse

La précision de nos analyses a été évaluée par l'utilisation de matériau certifié de référence. Les échantillons de référence ont été introduits dans les séries d'échantillons et ont suivi les mêmes opérations de traitement et d'analyses [Quevauviller, 2001]. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau I.8.

Tableau I.8: Résultats des méthodes analytiques pour les concentrations total de Hg, d'As et de Se dans les matériaux certifiés de référence.

Matrices	Matériaux de référence	Éléments	Valeur obtenue	Valeur certifiée
Sédiment	IAEA – 405 Estuarine Sediment mg/kg ps	Hg	0,79 ± 0,02	0,77 – 0,85
		As	23,2 ± 0,01	22,9 – 24,3
		Se	0,47 ± 0,3	0,32 – 0,56
Végétaux	IAEA -140/TM Seaweed <i>Fucus sp</i> µg/g ps	Hg	0,033 ± 0,02	0,032 – 0,038
		As	45,3 ± 0,01	42,2 – 46,4
Poissons	BCR 422 Cod Muscle µg/g ps	Hg	0,46 ± 0,01	0,54 – 0,58
		As	20,9 ± 0,05	20,6 – 21,6
		Se	1,59 ± 0,04	1,58 – 1,68
Cheveux	IAEA 086 human hair µg/g	Hg	0,56 ± 0,02	0,54 – 0,61

I-3.5.2.4 Autre procédure de contrôle de qualité

Enfin, une attention particulière a été prise afin d'éviter toute contamination potentielle de l'échantillon. Le blanc et les standards sont analysés systématiquement au début de chaque série d'analyses et après cinq analyses pour s'assurer que la précision reste bonne.

II- RÉSULTATS

II-1 CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'EAU DE LA LAGUNE ABY

Les résultats des mesures *in situ* dans l'eau des lagunes AbyN et Tendo sont exposés en annexe B.

II-1.1 CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'EAU EN FONCTION DES SAISONS ET DES SITES

II-1.1.1 Transparence au disque de Secchi

Les valeurs de la transparence de l'eau au niveau des sites et aux différentes stations de prélèvement sont présentées à la figure II.1 pour les saisons sèches (Ss) et des pluies (Sp).

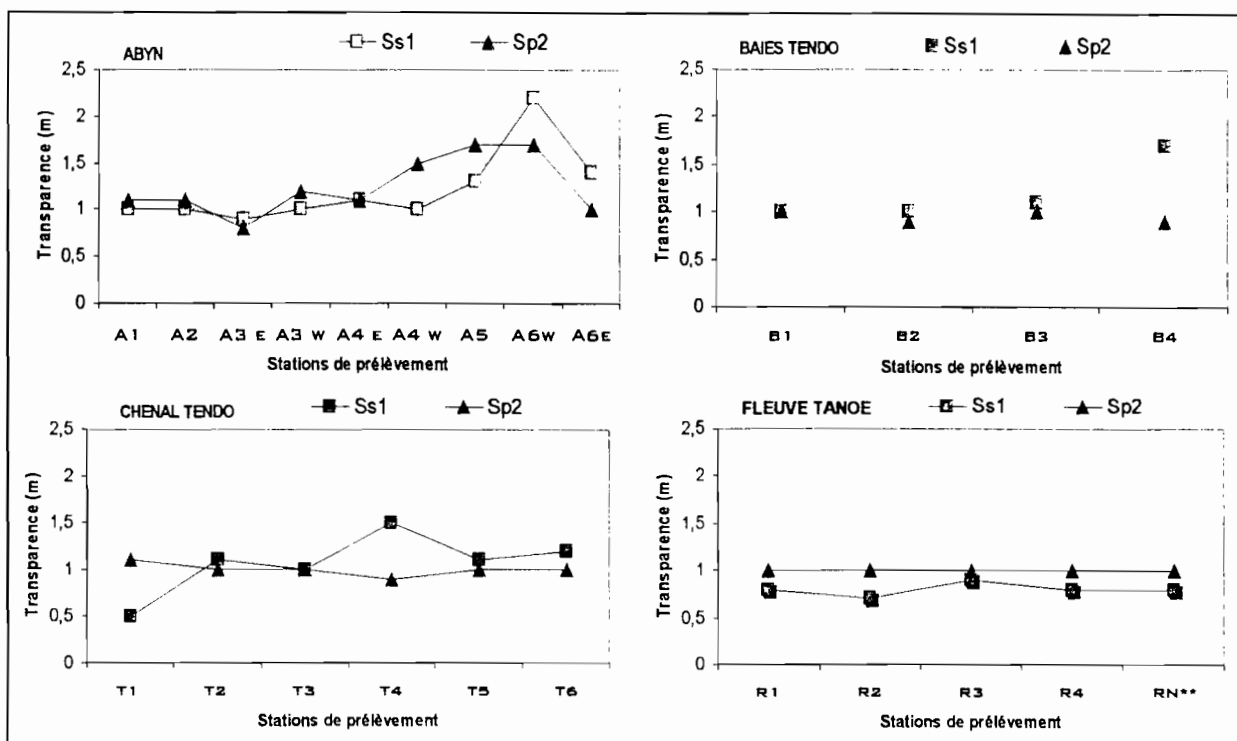


Figure II.1 : Transparence au disque de Secchi dans la lagune AbyN, le chenal et les baies de la lagune Tendo et dans le fleuve Tanoé.

La transparence de l'eau dans la lagune AbyN, augmente de l'estuaire du fleuve à la passe à la mer. Ces données montrent un phénomène de dilution entre l'eau apportée par le fleuve et celle de la mer. Les variations saisonnières plus marquées près de la passe sont susceptibles de plus grandes amplitudes en fonction des marées. Les valeurs observées dans les baies de la lagune montrent la même progression. Aucune variation saisonnière et spatiale n'a été observée pour le chenal de la lagune Tendo et pour le fleuve Tanoé.

II-1.1.2 La température

Les températures dans tous les sites de la lagune Aby (figure II.2) sont plus élevées à la saison sèche (29 - 31°C) qu'à la saison des pluies (25 - 27°C), avec des valeurs à la Ss2 supérieures à la Ss1. Les variations spatiales sont faibles à l'exception du fleuve Tanoé à la Ss2. Les différences de température entre la Ss1 et la Ss2 dans la lagune Tendo sont particulièrement visibles (figure II.2). Elles peuvent influencer l'évaporation et ultérieurement le comportement des éléments traces dans le milieu.

II-1.1.3 Le pH

Les valeurs de pH observées dans l'eau en surface de la lagune (figure II.3) varient de 6,5 à 9,5. Dans la lagune AbyN, le pH de l'estuaire de la Bia à la passe à la mer, évolue des valeurs neutres à des valeurs plus alcalines. Cette évolution est nettement plus importante (deux unités de pH) et survient plus rapidement sur le plan spatial (A2) à la Ss2. A la Ss1, l'alcalinité n'est observée qu'à la station A4w et les valeurs sont comparables à celles de la Sp2.

Dans le fleuve Tanoé, le pH de l'eau faiblement basique évolue vers une alcalinité plus franche dans le chenal de la lagune Tendo. L'alcalinité est plus importante à la saison sèche et tout comme dans la lagune AbyN, les valeurs à la Ss1 sont plus élevées. L'évolution dans les baies montre la même tendance à une alcalinité croissante. Les valeurs de pH observées dans la lagune Aby sont liées à une production primaire importante comme l'ont rapporté Chantraine (1986) et Metongo (1989).

II-1.1.4 La salinité

La salinité dans l'eau de surface est nulle dans le fleuve Tanoé (figure II.4). Dans les baies et le chenal de la lagune Tendo, elle présente un gradient spatial croissant de l'estuaire du fleuve à la passe à la mer. Dans la lagune AbyN, le gradient est présent mais la salinité est 2 à 3 fois plus élevée que dans la lagune Tendo. Les différences saisonnières font apparaître une salinité maximale à la saison sèche et cette variation est également plus marquée dans la lagune AbyN. Ces données suggèrent que la lagune AbyN subit une influence des marées plus importante que la lagune Tendo. Les apports d'eaux douces des fleuves associés à une évaporation réduite contribuent à diluer cette salinité en surface. Ces données sont en accord avec celles rapportées par Chantraine (1980) et par Metongo (1989)

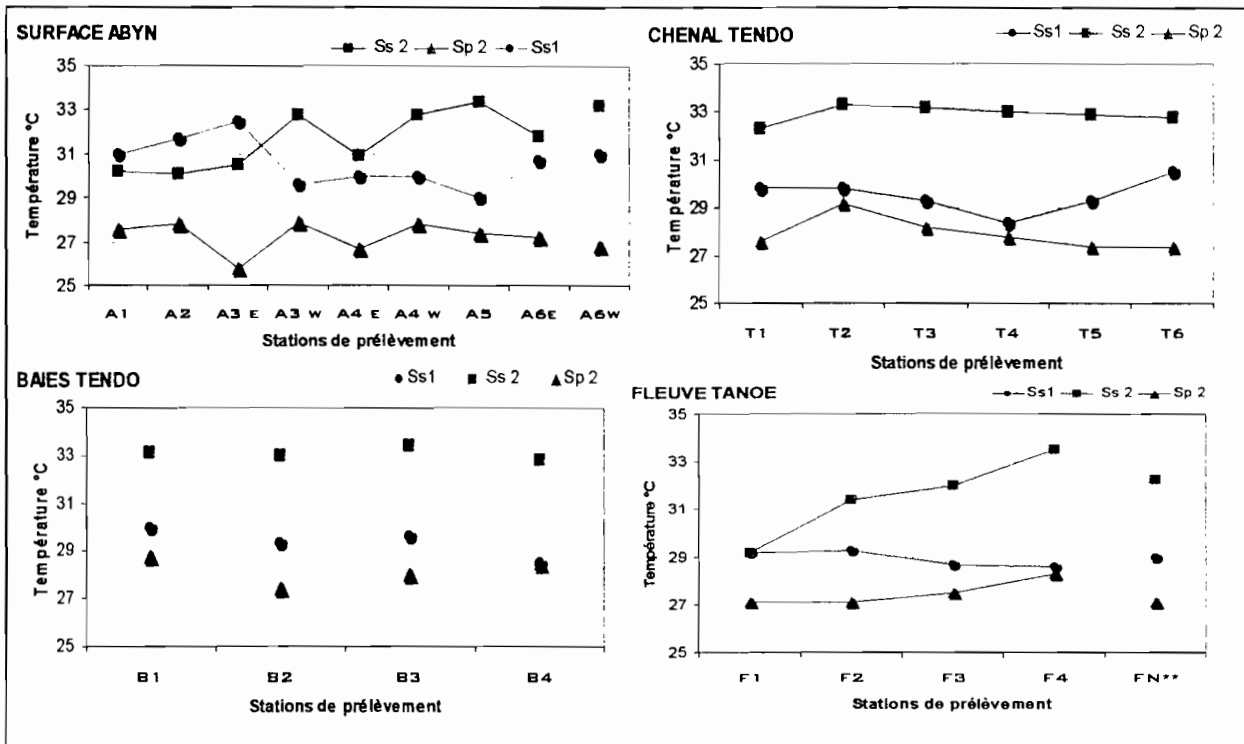


Figure II.2 : Répartition spatio-temporelle de la température (°C) dans la lagune AbyN, le chenal et les baies de la lagune Tendo et dans le fleuve Tanoé à la Ss1, Ss2 & Sp2

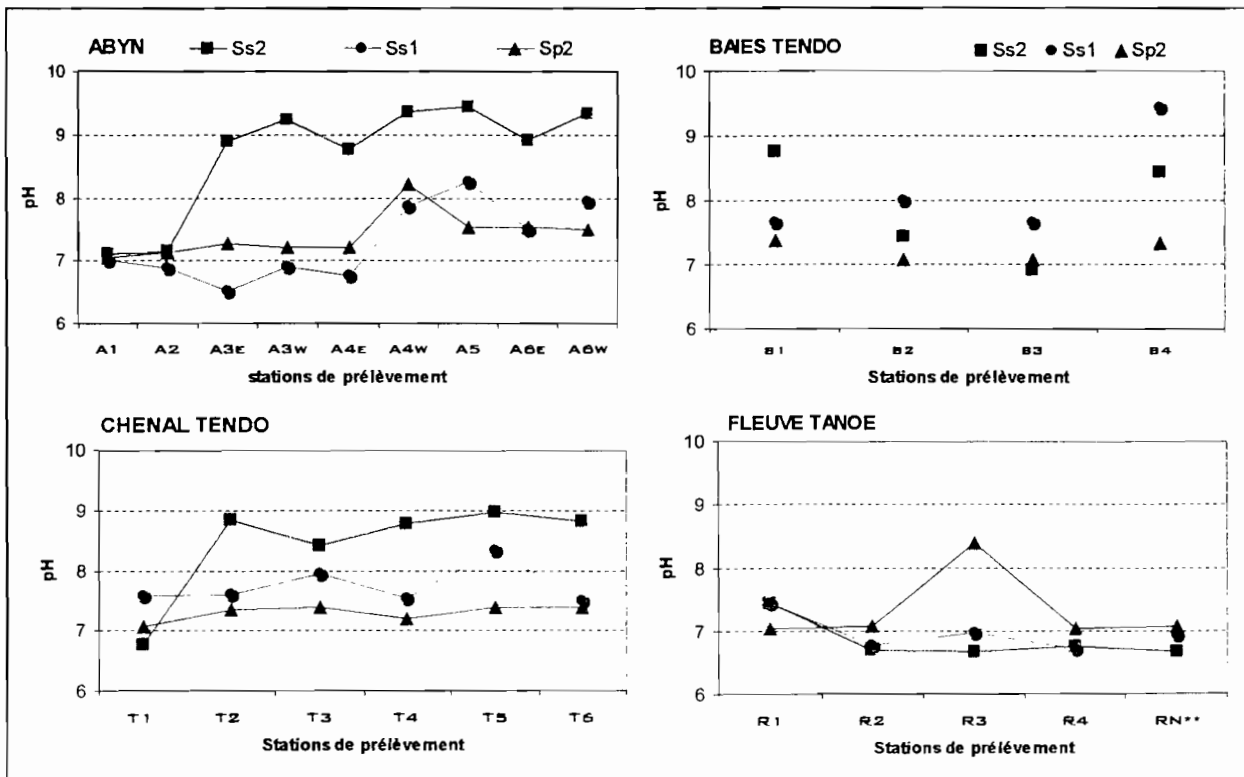


Figure II.3 : Répartition spatio-temporelle du pH dans la lagune AbyN, le chenal et les baies de la lagune Tendo et dans le fleuve Tanoé à la Ss1&2 et Sp2.

II-1.1.5 Conductivité

L'évolution de la conductivité (figure II.5) dans la lagune est similaire à celle de la salinité. Elle est faible dans le fleuve et subit une évolution spatiale et temporelle identique à la salinité dans tous les autres sites. Les valeurs maximales ont été observées dans la lagune AbyN où elles sont deux fois plus importantes à l'étiage (8000 $\mu\text{S}/\text{cm}$) et six fois plus importantes à la saison des pluies (6000 $\mu\text{S}/\text{cm}$) que celles de la lagune Tendo. La conductivité offre à la différence de la salinité des valeurs qui ne sont pas nulles. Ceci permettra d'évaluer la relation avec les autres paramètres physico-chimiques lorsque la salinité est faible.

II-1.1.6 Matières en suspension (MES)

Les MES dans l'eau de la lagune AbyN sont maximales à la Sp2 à l'estuaire de la Bia (A1) et de l'Eholié (A3w) et se répartissent dans la lagune. Les MES à la saison sèche sont plus faibles que celles de la saison des pluies. Entre les deux saisons, les MES à la Ss2 (10 – 20 mg/l) sont supérieures à celles de Ss1 (6 – 10 mg/l) (figure II.6).

Les MES du fleuve s'élèvent de 10 à 40 mg/l dans l'estuaire à la Ss1 et à la Sp2. Dans le chenal de lagune Tendo, la répartition spatiale est identique à celle de AbyN avec des concentrations en MES dans l'eau 10 fois plus élevées que celles de la lagune AbyN et 50 fois plus que celles du fleuve Tanoé. Par contre la distribution saisonnière est inversée, la Ss1 présente des valeurs plus élevées que la Ss2 et la Sp2.

Dans les baies de la lagune Tendo, les valeurs connaissent les mêmes variations saisonnières que dans le chenal (Ss1>Ss2). Elles varient de 25 – 35 mg/l à la Ss1 à 5 – 15 mg/l à la Ss2 et à la Sp2. Les concentrations diminuent avec l'évolution vers la passe en mer.

L'évolution des MES suggère un processus de remise en suspension des sédiments par les apports d'eau à la saison des pluies dans la lagune AbyN tandis que cette remise en suspension se ferait à la saison sèche dans la lagune Tendo et serait associée à une augmentation des MES par évaporation ou baisse des niveaux d'eau.

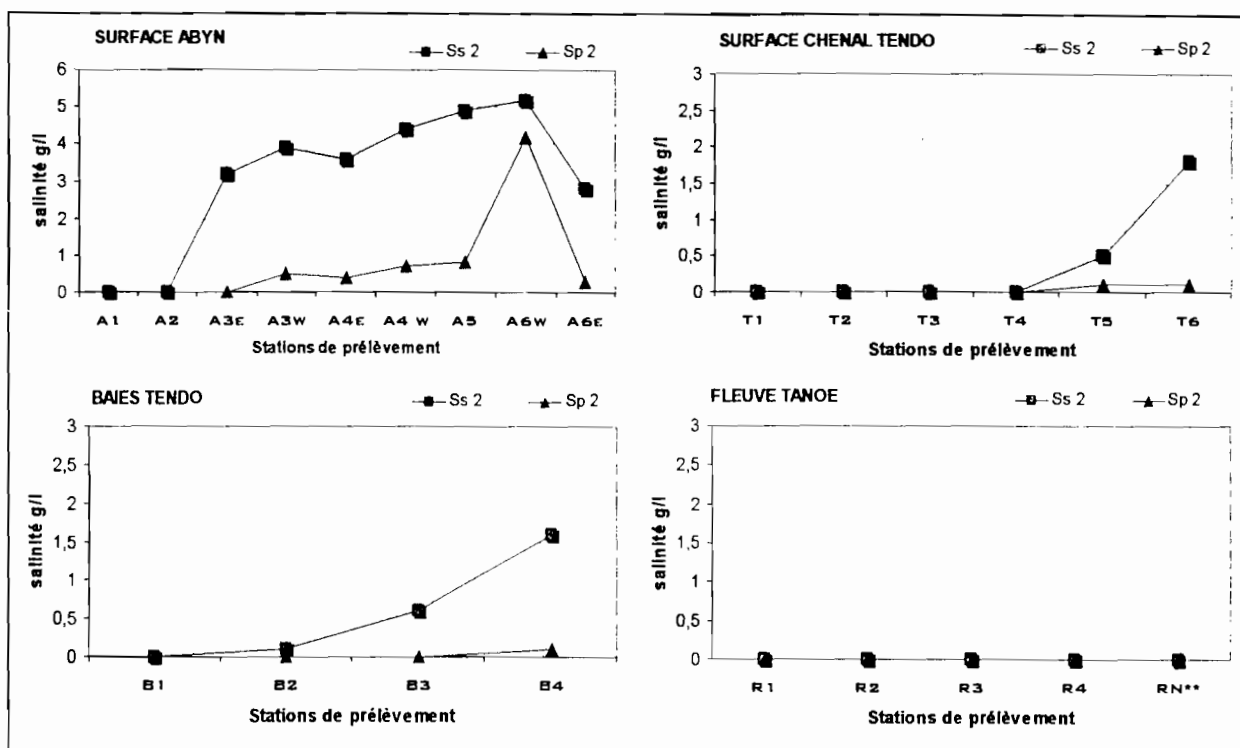


Figure II.4 : Salinité (g/l) de l'eau dans les lagunes AbyN, Tendo (chenal et baies) et dans le fleuve Tanoé à la Ss2 & à la Sp2 aux différentes stations de prélèvement.

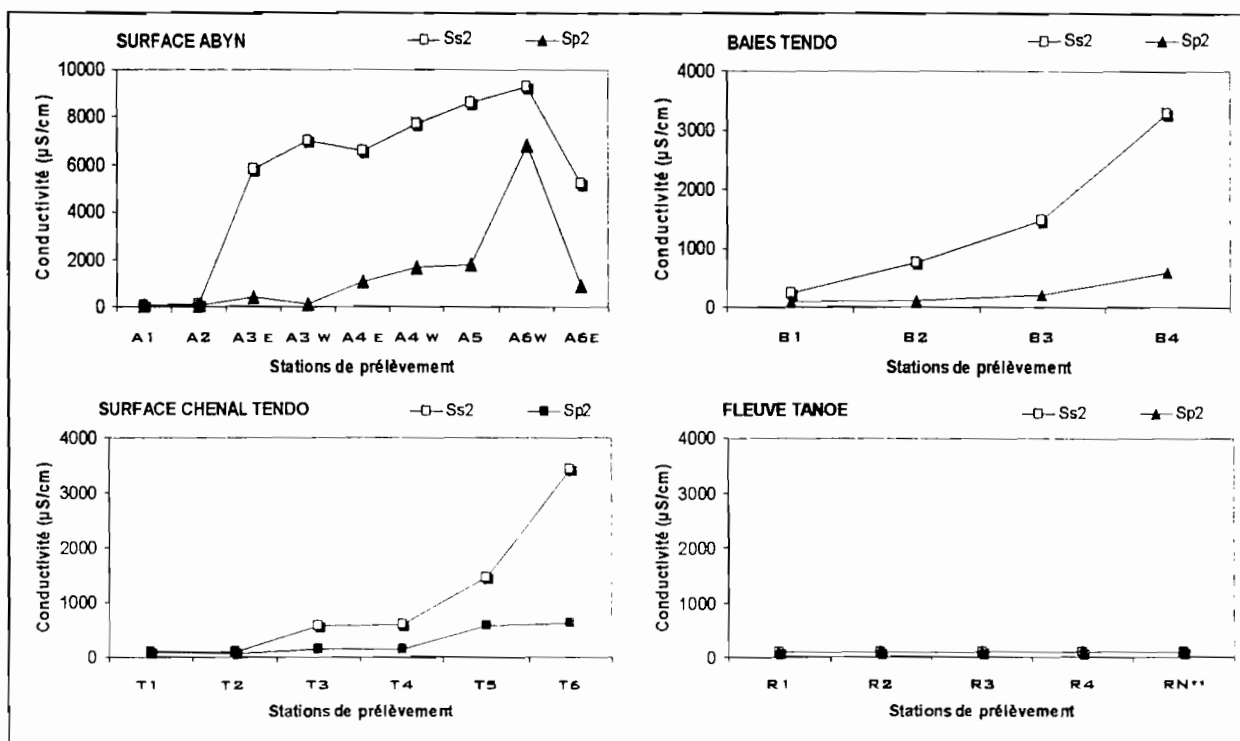


Figure II.5 : Conductivité (µS/cm) de l'eau dans les lagunes AbyN, Tendo (chenal et baies) et dans le fleuve Tanoé à la Ss2 & à la Sp2 aux différentes stations de prélèvement.

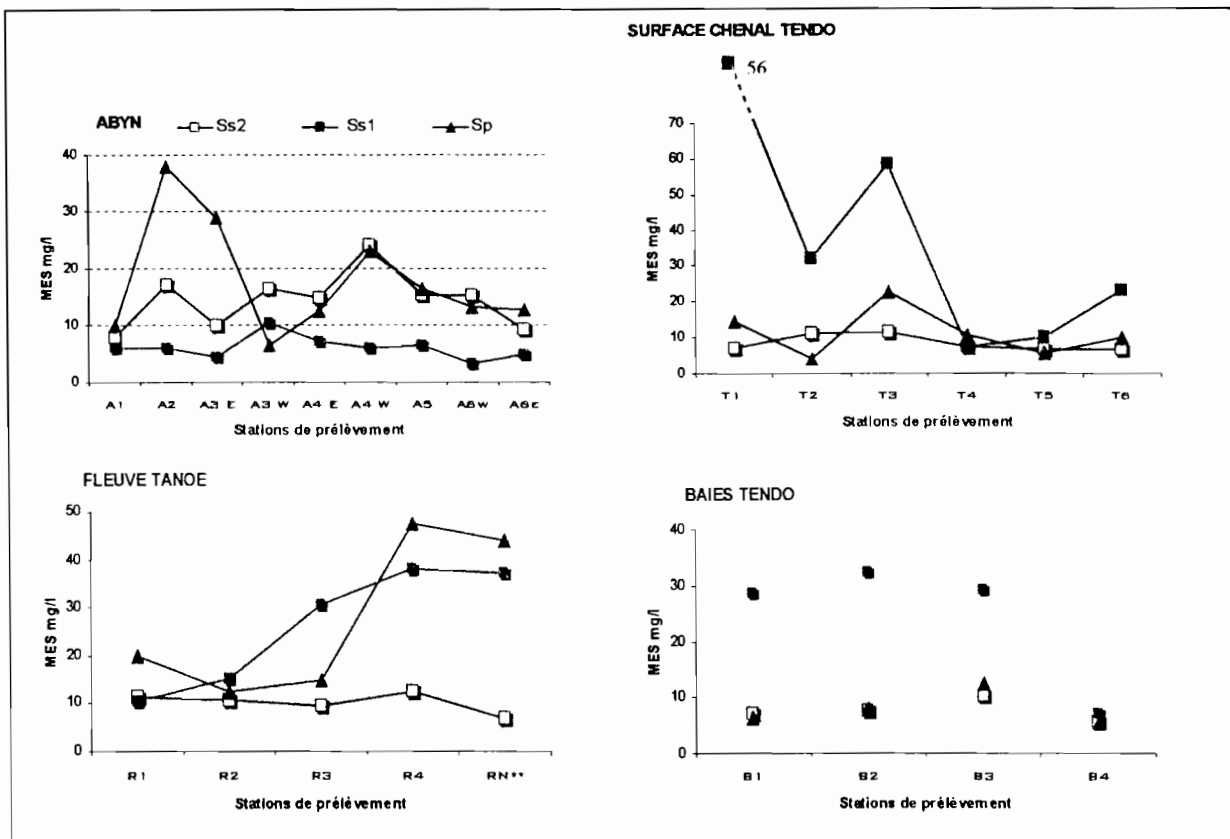


Figure II.6 : Concentrations des MES (mg/l) dans les lagunes AbyN, Tendo (chenal et baies) et dans le fleuve Tanoé à la Ss 1 & 2 et à la Sp2 aux différentes stations de prélèvement.

II-1.2 RAPPORTS ENTRE LES PARAMÈTRES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'EAU DE LA LAGUNE

II-1.2.1 Lagune AbyN

Pour la lagune AbyN, les tests non paramétriques de Spearman ont mis en évidence une forte corrélation positive entre la salinité, la conductivité, le pH et la température (tableau II.1). Si la relation conductivité salinité est évidente, la corrélation avec les autres éléments traduit un rapport entre l'alcalinité des eaux quand la température augmente, période qui correspond à la saison sèche (figures II.2, II.3, II.4, II.5). Ces données prouvent que à la saison sèche, la remontée des eaux saumâtres est importante et s'accompagne d'une augmentation de l'alcalinité. Il faut évidemment intégrer l'intensité de la photosynthèse liée à la température et la transparence.

II-1.2.2 Lagune Tendo

Dans l'eau de surface de la lagune Tendo, la conductivité est positivement corrélée avec la transparence et négativement corrélée avec les MES (tableau II.2). La salinité en lagune Tendo provient des échanges avec l'Océan Atlantique. Ce sont des eaux moins chargées en MES et donc plus transparentes. Cette corrélation peut également traduire un phénomène de dilution des eaux de la lagune survenant à la saison sèche accompagné d'une alcalinisation de l'eau.

II-1.2.3 Ensemble Lagunaire Aby

Le tableau II.3 donne les rapports entre les différents paramètres physico-chimiques valables pour les deux lagunes Tendo et AbyN. Nous retrouvons la corrélation entre l'ensemble conductivité/salinité avec la transparence et le pH. Deux autres corrélations de plus faible importance existent d'une part entre le pH et la transparence et d'autre part une corrélation négative est établie entre la température et les MES.

Tableau II.1 : Rapports entre les paramètres physico-chimiques de l'eau de la lagune AbyN (Corrélations de Spearman)

n=16		Salinité	MES	Transparence	Conductivité	pH	Température
Salinité	r ^a p ^b	1					
MES	r ^a p ^b	0,00 0,99	1,00 ,				
Transparence	r ^a p ^b	0,23 0,39	-0,13 0,63	1,00			
Conductivité	r ^a p ^b		0,12 0,66	0,10 0,71	1,00		
pH	r ^a p ^b	0,93** <0,01	0,40 0,05	0,09 0,75	0,97** <0,01	1,00	
Température	r ^a p ^b	0,72** <0,01	-0,26 0,22	0,04 0,90	0,64** 0,01	0,25 0,23	1,00

a (Coefficient. de corrélation) b (Signification bilatérale) ** Corrélation significative au niveau 0,01.

Tableau II.2 : Rapports entre les paramètres physico-chimiques de l'eau de la lagune Tendo (corrélations de Spearman)

n=22		Salinité	MES	Transparence	Conductivité	pH	Température
Salinité	r ^a p ^b	1 ,					
MES	r ^a p ^b	-0,50* 0,02	1,00 ,				
Transparence	r ^a p ^b	0,48* 0,02	-0,24 0,29	1,00 ,			
Conductivité	r ^a p ^b		-0,37 0,09	0,63 ** <0,01	1,00 ,		
pH	r ^a p ^b	0,25 0,25	-0,18 0,32	0,48* 0,02	0,35 0,11	1,00 ,	
Température	r ^a p ^b	0,24 0,28	-0,15 0,41	0,14 0,53	0,12 0,59	0,41* 0,02	1,00 ,

* Corrélation significative au niveau 0,05 (bilatéral). **Corrélation significative au niveau 0,01

Tableau II.3 : Rapports entre les paramètres physico-chimiques de l'eau de l'ensemble lagunaire Aby (corrélations de Spearman)

n=46		Salinité	MES	Transparence	Conductivité	pH	Température
Salinité	r ^a p ^b	1,00					
MES	r ^a p ^b	-0,05 0,76	1,00				
Transparence	r ^a p ^b	0,51** <0,01	0,00 0,99	1,00			
Conductivité	r ^a p ^b		0,05 0,72	0,48** 0,00	1,00		
pH	r ^a p ^b	0,59** <0,01	0,03 0,83	0,41** <0,01	0,63** <0,01	1,00	
Température	r ^a p ^b	0,23 0,13	-0,31** 0,01	0,01 0,93	0,16 0,29	0,24 0,05	1,00

** Corrélation significative au niveau 0,01 (bilatéral)

II-1.3 CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'EAU DANS LES ZONES PROFONDES DE LA LAGUNE

Le pH, la salinité, la conductivité, et les MES sont les paramètres qui varient dans les zones profondes (supérieures à 7 m).

Le pH de l'eau devient neutre en profondeur. Cette différence est visible sur la figure II.7&8 (c) à la saison sèche et disparaît à la saison des pluies.

La salinité augmente également en profondeur. A la station A6w, l'évolution de ces deux paramètres est indépendante des saisons (figure II.8b). A la station A4E, la salinité et la conductivité diminuent à la saison des pluies (figure II.7b). Ces données confirment qu'au point A6w de plus grande profondeur (16 m) les eaux ne sont pas influencées par les

saisons du fait de l'existence d'une halocline. A la station A4w, de profondeur moindre, la halocline disparaît à la saison des pluies.

Les MES (figure II.8d) sont deux fois supérieures dans les eaux profondes aux deux stations et indifféremment des saisons. Les matières en suspension semblent s'accumuler dans ces eaux profondes peu renouvelées.

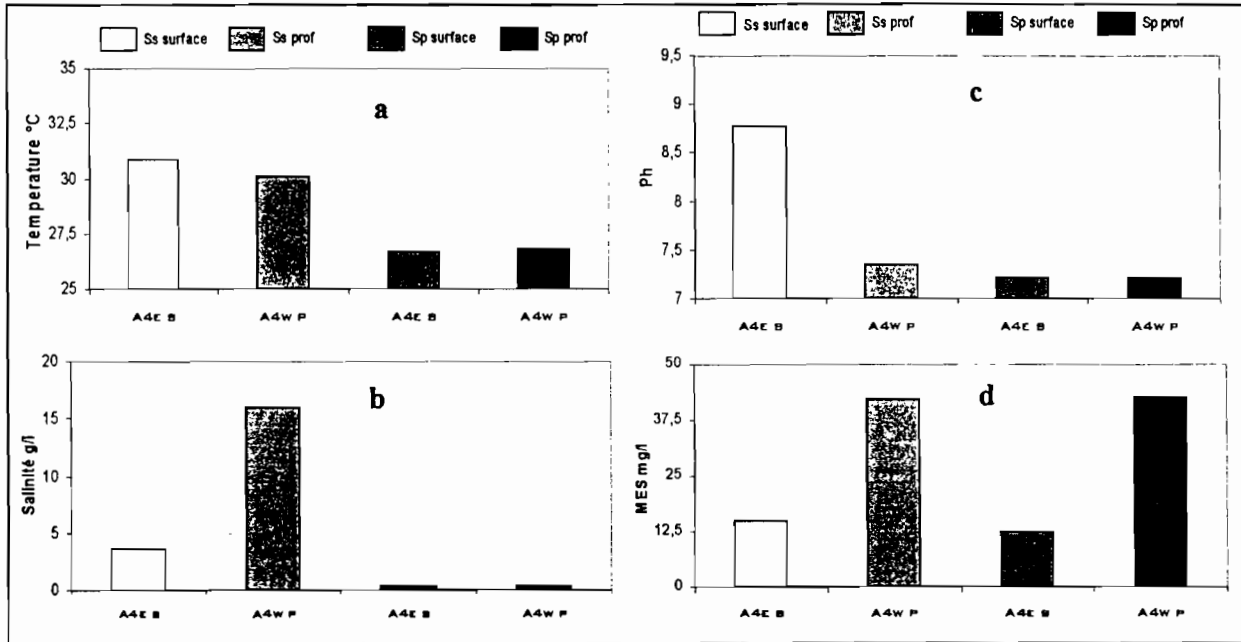


Figure II.7. Variations des paramètres hydrologiques de l'eau en surface (s) et en profondeur (p) à la stations A4w : température (a), salinité (b), pH (c), et ME S (d)

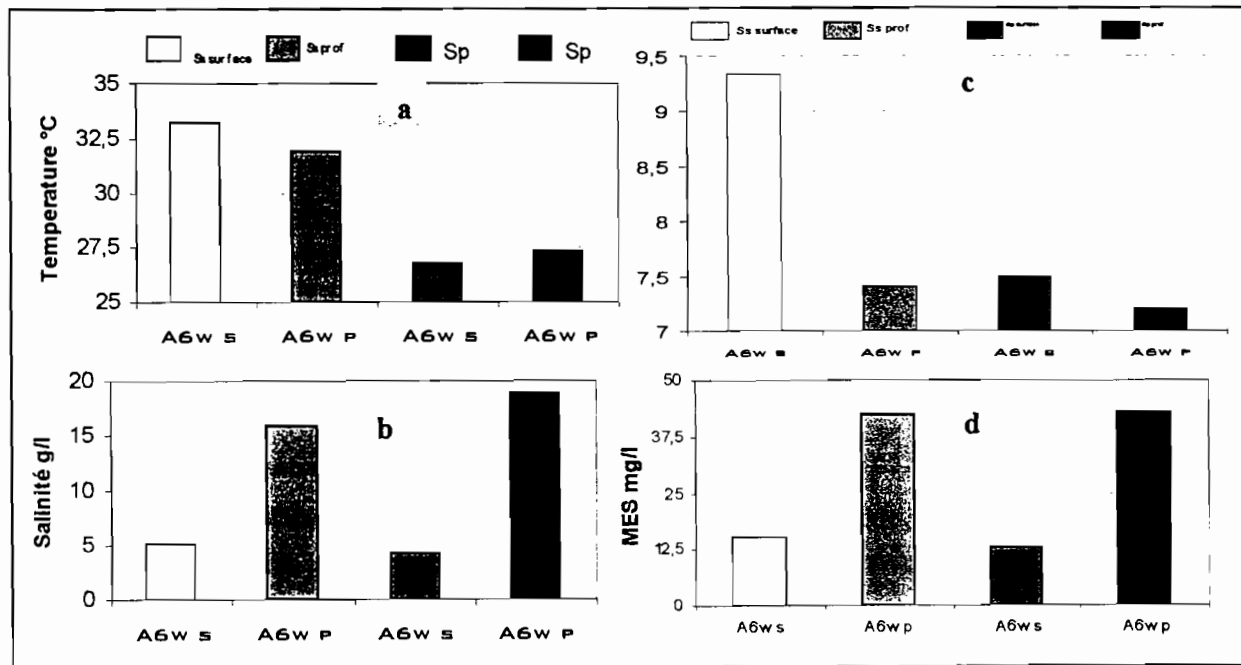


Figure II.8. Variations des paramètres hydrologiques de l'eau en surface (s) et en profondeur (p) à la stations A6w : température (a), salinité (b), pH (c), et ME S (d)

II-2 MERCURE, ARSENIC ET SÉLÉNIUM DANS LES SÉDIMENTS LAGUNAIRES

Les concentrations de sédiments sont présentées en annexe C.

II-2.1 LE MERCURE DANS LES SÉDIMENTS

II-2.1.1 Rappel des valeurs de référence

Les principales valeurs de référence sont rappelées (tableau II.4) afin de faciliter l'interprétation des résultats qui suivront. Toutes les valeurs sont exprimées en mg de Hg total par kg de poids sec de sédiment.

Tableau II.4 : Valeurs de référence et valeurs toxicologiques de référence du mercure dans les sédiments

Sources	Paramètres	Hg mg/kg ps	Références
IPCSWHO	Seuil d'apparition d'effets adverses	1	[IPCS, 1989]
USEPA SEDIMENT QUALITY GUIDELINES	ER-L (Effect Range Low)	0,15	[US EPA, 2000]
	ER-M (Effect Range Median)	0,70	
	AET-L (Apparent Effect Threshold Low)	0,60	
	AET-H (Apparent Effect Threshold High)	2,10	
	TEL (Threshold Effect Level)	0,13	
	PEL (Probable Effect Level)	0,696	
CANADIAN ENVIRONMENTAL QUALITY GUIDELINES	ISGQ ^a pour sédiments d'eau douce	0,17	[CCME, 2002]
	ISGQ ^a pour sédiments marin	0,13	
	PEL ^b	0,50	
INERIS	PNEC ^c Hg inorg.	9,3	[INERIS, 2003]
	PNEC ^c Hg org.	1,1	
AUSTRALIAN & NEW ZEALAND 2000	Guides pour la qualité des eaux douces ISQG ^a -Low ISQG ^a -High	0,15 1	[UNEP, 2002]
AUTRES	Sédiments non contaminés d'un fleuve amazonien.	0,05 – 1,20	[Lacerda <i>et al.</i> , 1990]

a ISGQ (Interim Sediment Quality Guideline)

b PEL (Probable Effect Level)

c PNEC (Concentration sans effet prévisible pour l'environnement)

II-2.1.2 Concentrations du mercure Hg dans les sédiments

Les concentrations de mercure total dans les sédiments pour les quatre campagnes varient de 0,07 à 4,16 mg Hg/kg ps. La moyenne générale et la médiane étaient respectivement de 0,59 et 0,31 mg Hg/kg ps. Les autres paramètres caractérisant la dispersion du Hg dans les sédiments sont présentés dans le tableau II.5.

Tableau II.5 : Statistiques descriptives des concentrations de Hg dans les sédiments de l'ensemble lagunaire Aby

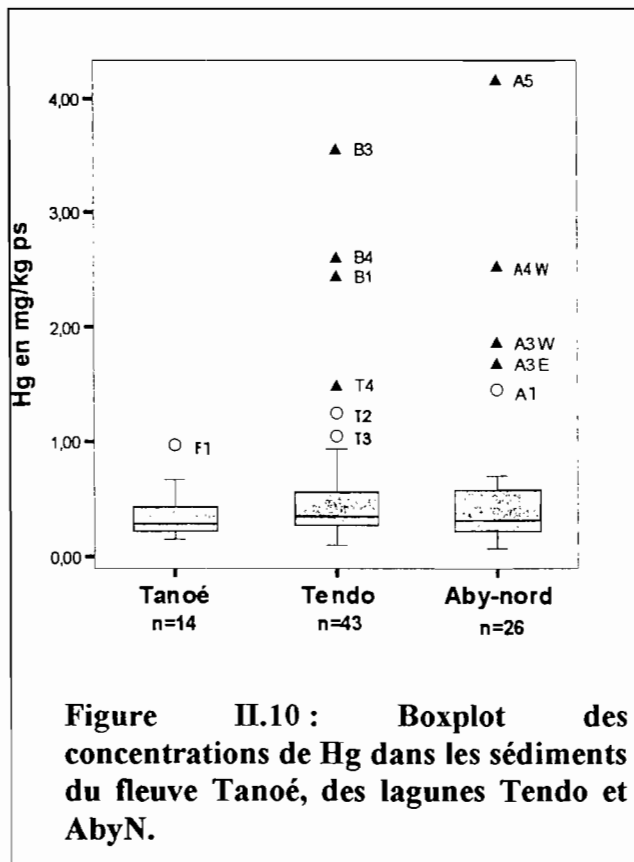
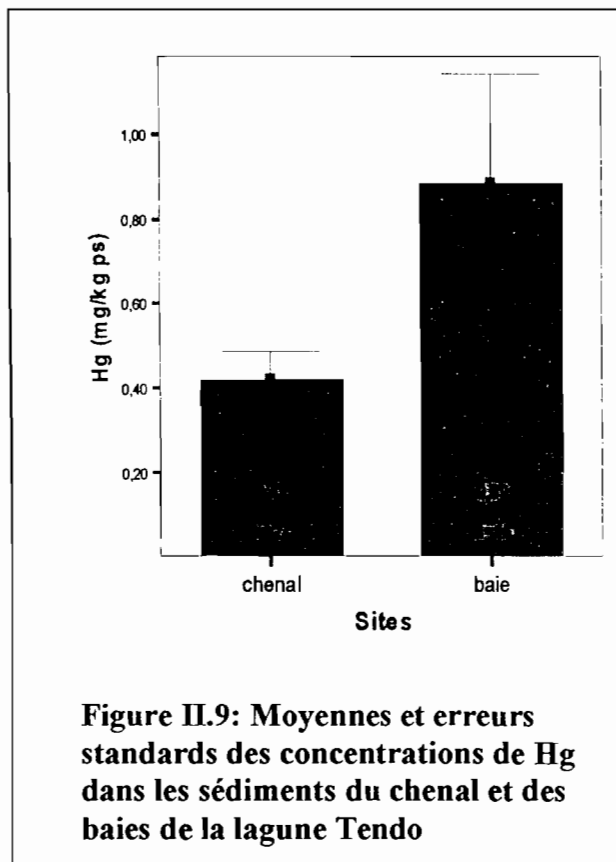
Statistique	Hg en mg/kg ps
n	91
Moyenne (Erreur standard)	0,59 (0,08)
Intervalle de confiance à 95% de la moyenne	0,43 – 0,75
Moyenne tronquée à 5%	0,47
Médiane	0,31
Écart -type	0,74
Min – Max	0,07 – 4,16
Intervalle	4,09
Intervalle interquartile	0,33
Asymétrie (Erreur standard)	3,00 (0,26)
Aplatissement (Erreur standard)	9,70 (0,52)

II-2.1.3 Distribution spatiale du mercure dans les sédiments

Les résultats présentés portent sur l'ensemble des 4 campagnes pour différentes zones spatiales déterminées en fonction de la bathymétrie et de la morphologie. Ce sont d'une part les ensembles constitués par les lagunes et les embouchures respectives des fleuves (Tendo et AbyN) ; et d'autre part le système embouchures Tanoé, chenal et baie de la lagune Tendo.

II-2.1.3.1 Le mercure dans les sédiments du chenal et des baies de la lagune Tendo

La figure II.9 représente les concentrations de Hg dans le chenal et les baies de la lagune Tendo. La concentration moyenne de Hg des baies (0,89 mg Hg/kg ps) est deux fois supérieure à celle du chenal (0,42 mg Hg /kg ps) ; cette différence est significative (test de Student : $t = -2,326$; ddl= 41 ; $p = 0,025$).



II-2.1.3.2 Fleuve Tanoé, lagune Tendo et lagune AbyN

Les statistiques descriptives des concentrations de Hg dans les sédiments des lagunes Tendo et AbyN et du fleuve Tanoé sont données par le tableau II.6. La distribution des points représentée à la figure II.10 fait apparaître que les concentrations de Hg dans les sédiments du fleuve sont inférieures mais non statistiquement différentes de celles des lagunes Tendo et AbyN (ANOVA (analyse de variance) avec ddl=2 ; F=1,155 ; p=0,32).

Tableau II.6: Statistiques descriptives des concentrations de Hg selon les sites

Statistiques (mg Hg /kg ps)	Fleuve Tanoé	Tendo	Tendo et Tanoé	AbyN
n	16	43	59	32
Moyenne	0,34	0,59	0,53	0,70
IC à 95% de la moyenne	0,20 - 0,47	0,37 - 0,81	0,36 – 0,70	0,33 -1,08
Médiane	0,27	0,35	0,31	0,32
Écart -type	0,23	0,71	0,63	0,94
95 ^{ème} centile	0,82**	2,58	2,47	3,59
Minimum	0,04	0,10	0,04	0,07
Maximum	0,96	3,56	3,56	4,16
Intervalle	0,92	3,46	3,52	4,09

**Centile à 90% pour le fleuve Tanoé

II-2.1.3.3 Lagunes Tendo et AbyN

Les concentrations moyennes, les médianes et les intervalles des valeurs du Hg sont données par le tableau II.6 respectivement pour la lagune Tendo et AbyN.

La figure II.11 représente le boxplot des concentrations dans les sédiments avec les valeurs éloignées et les valeurs extrêmes. La concentration moyenne de Hg dans les sédiments lagune AbyN est plus élevée que celle de la lagune Tendo, tout comme le 95^{ème} centile et la médiane. Cependant il n'existe pas de différence significative entre les moyennes par le test de Student ($t = -0,427$, $ddl=81$, $p=0,67$)

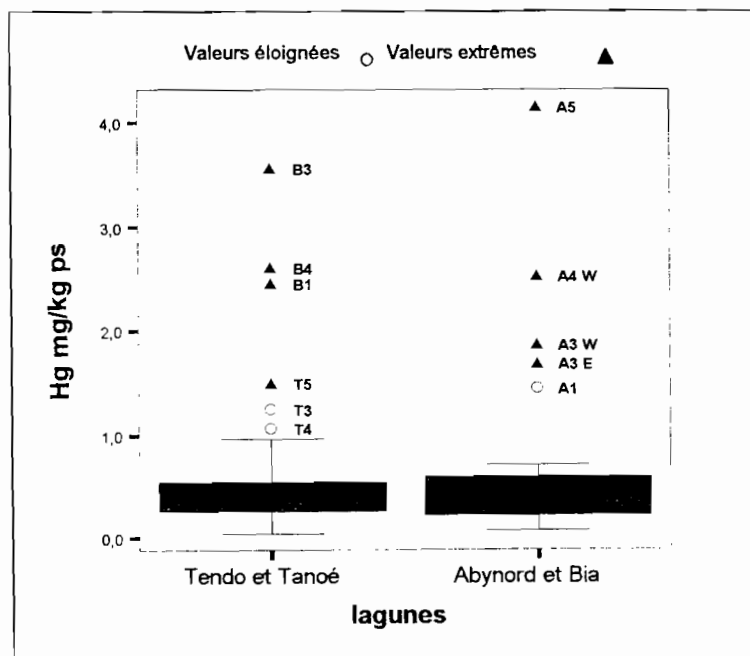


Figure II.11: Boxplot des concentrations de Hg dans les lagunes Tendo et AbyN.

II-2.1.4 Variations saisonnières du Hg dans les sédiments

Les concentrations de Hg aux différents points de prélèvement en fonction des sites et des campagnes sont présentées en annexe C.

Le tableau suivant présente les statistiques décrivant les concentrations du Hg dans les sédiments des sites pour les campagnes Sp1, Sp2, Ss1, Ss2.

Tableau II.7 : Moyennes, écart type et limites des concentrations de Hg (mg Hg /kg ps) de chaque site en fonction des campagnes à Sp1 & 2 et Ss1 & 2.

Sites	n	Statistiques	Sp 1	Sp 2	Ss 1	Ss 2
Tanoé	4	Moy.	0,18	0,31	0,49	0,28
		Min - Max	0,14 - 0,22	0,27- 0,43	0,04 - 0,96	0,22 - 0,43
Chenal Tendo	6	Moy.	0,21	0,34	0,63	0,50
		Min - Max	0,10 - 0,38	0,26 - 0,60	0,13 - 1,25	0,13 - 1,50
Baie Tendo	4	Moy.	0,36	0,43	2,29	0,46
		Min - Max	0,31 - 0,42	0,23 - 0,94	0,54 - 3,56	0,30 - 0,59
AbyN	6	Moy.	0,27	0,28	1,77	0,37
		Min - Max	0,08 - 0,59	0,07 - 0,50	0,13 - 4,16	0,19 - 0,70

Le Tableau II.7 fait apparaître que la lagune AbyN et les baies de la lagune Tendo ont présenté les valeurs maximales avec 4,16 et 3,56 mg Hg /kg ps respectivement.

La figure II.12 montre que les moyennes maximales ont été atteintes à la première saison sèche (Ss1) pour tous le sites. Cependant lors de la deuxième saison sèche Ss2 les valeurs mesurées sont proches de celles observées à la saison des pluies.

Pour les saisons des pluies, les valeurs des deux observations sont semblables. Les moyennes les plus élevées étaient dans les baies de la lagune Tendo ($2,29 \pm 1,27$ mg Hg /kg ps) et dans la lagune AbyN ($1,77 \pm 1,33$ mg Hg /kg ps).

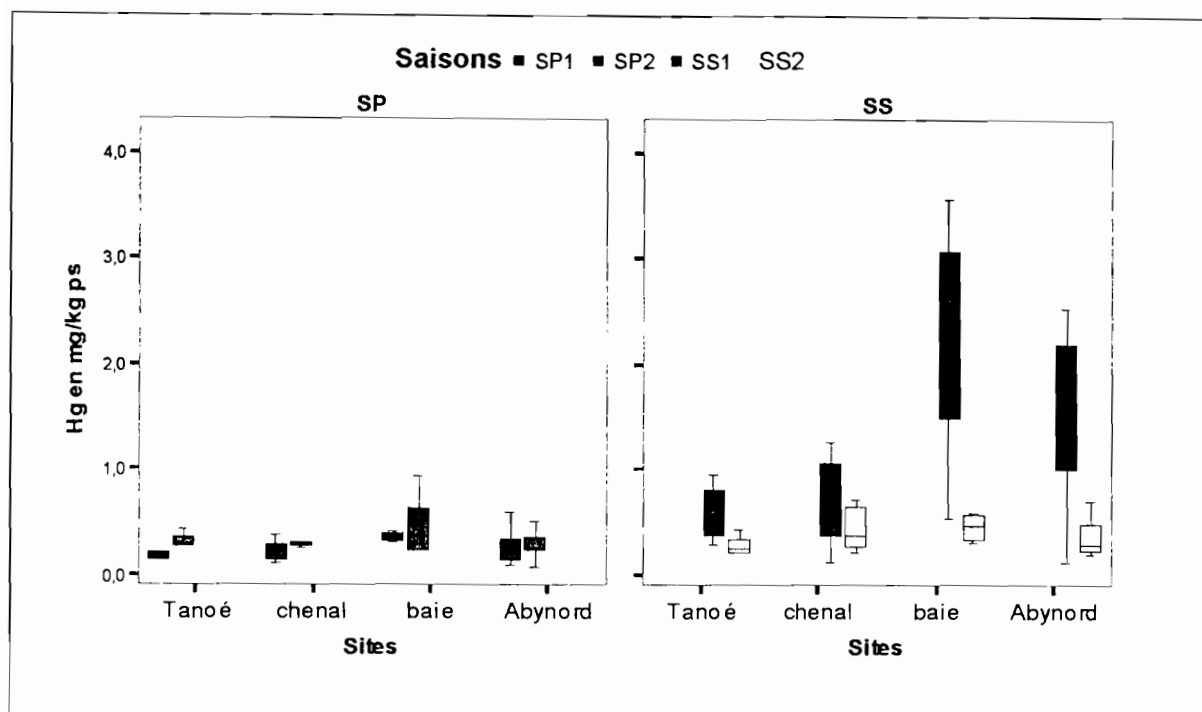


Figure II.12 : Boxplot des concentrations de Hg dans le fleuve Tanoé, les lagunes Tendo et AbyN en fonction des saisons

II-2.1.4.1 Variations intra saisonnières du Hg dans les sédiments

Les résultats du test de Student entre les concentrations de Hg dans les sédiments par campagnes et par saisons pour chaque site sont consignés dans le tableau II.8.

Tableau II.8 : Résultats du test de Student appliqué à la comparaison intra saisonnière des concentrations en Hg des sédiments sur différents sites de la lagune Aby

	Sp1 / Sp2			Ss1 / Ss2		
	t	ddl	p	t	ddl	p
Tanoé	2,575	4	0,06	0,134	6	0,89
Chenal	1,56	7	0,16	0,154	8	0,88
Baies	-0,237	6	0,98	3,168	6	0,01
AbyN	-0,36	10	0,72	2,666	12	0,02

Dans les baies de la lagune Tendo et dans la lagune AbyN, les concentrations de Hg dans les sédiments à la Ss1 sont plus élevées et significativement différentes de celles mesurées à la Ss2 (tableau II.8). Pour les autres sites, aucune différence n'a été observée pour les deux saisons (sèche et pluvieuse) et indifféremment de la campagne (1 & 2).

II-2.1.4.2 Variations inter saisonnières du Hg dans les sédiments

Les concentrations moyennes de Hg aux saisons sèches et des pluies sont présentées à la Figure II.13. A la saison des pluies les concentrations de Hg dans les sédiments sont identiques dans tous les sites alors qu'elles augmentent à la saison sèche. Cette évolution observée dans tous les sites est plus importante dans les baies de la lagune Tendo. Le test de Student a été appliqué à la comparaison des concentrations de Hg des sédiments entre la saison sèche et la saison des pluies (tableau II.9). Il apparaît que, les concentrations en Hg des sédiments à la saison sèche sont plus élevées et statistiquement différentes de celles de la saison des pluies pour la lagune AbyN, le chenal et les baies de la lagune Tendo.

Figure II.13 : Concentrations en Hg dans les sédiments à la saison des pluies (Sp) et à la saison sèche (Ss) pour le Fleuve Tanoé, les lagunes Tendo et AbyN.

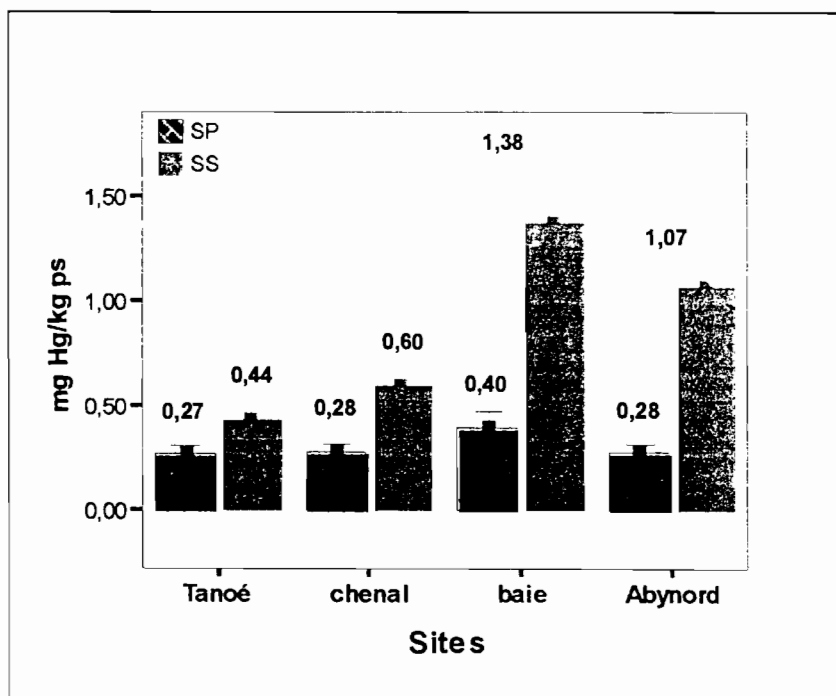


Tableau II.9 : Résultats de la comparaison des concentrations de Hg entre la Sp et Ss pour différents sites de la lagune Aby par le test de Student.

Sites	n	Sp	Ss	Test de Student		
				t	ddl	p
Fleuve Tanoé	14	0,27	0,44	0,286	12	0,77
Lagune AbyN	26	0,28	1,07	2,782	24	0,01**
Baies Lagune Tendo	16	0,40	1,38	-2,464	9,72*	0,03**
Chenal Lagune Tendo	23	0,28	0,60	2,306	21	0,03**

*Variance égale au test de Levene

** Différence significative

II-2.1.4.3 Évolution spatio-temporelle des concentrations de Hg dans les sédiments en fonction des stations de prélèvement

II-2.1.4.3.1 Lagune AbyN

La figure II.14: donne l'évolution des concentrations de Hg de l'embouchure de la Bia (A1) à l'extrémité sud de la lagune AbyN (A6). Pour la Ss1, les concentrations de Hg dans les sédiments de la lagune AbyN ont montré un gradient positif de l'estuaire du fleuve Bia à la passe vers la mer. Ce phénomène n'est pas observé lors des autres campagnes (Ss2, Sp1& 2).

II-2.1.4.3.2 Baies de la lagune Tendo

La figure II.15 montre qu'aucune évolution spatiale du Hg dans les sédiments n'est observable entre les stations B1 (proche de l'exutoire du fleuve) et B4 (proche de la passe en mer). Tout comme dans la lagune AbyN, le Hg dans les sédiments des baies à la Ss1 présente des concentrations plus de quatre fois supérieures à celles de la Ss2 et de la Sp. La station B2 constitue une exception à cette évolution, car à la différence des autres baies, elle est l'exutoire d'un tributaire de la lagune Tendo ; la sédimentation pourrait être perturbée.

II-2.1.4.3.3 Chenal de la lagune Tendo

A la saison sèche, les concentrations de Hg des sédiments augmentent dans le chenal, de la station proche du fleuve à la passe à la mer puis s'effondrent près de la passe en mer (figure II.16). Les points T2, T3 et T4 affichent les concentrations maximales et le ratio Ss/Sp varie de 1 à 3.

II-2.1.4.3.4 Fleuve Tanoé

Les concentrations de mercure dans les sédiments du fleuve sont inférieures à celles observées dans le chenal et les baies de la lagune Tendo à l'exception de Ss1 (figure II.17). Aucune variation spatiale n'est observable sur les quatre points caractérisant l'estuaire du Tanoé.

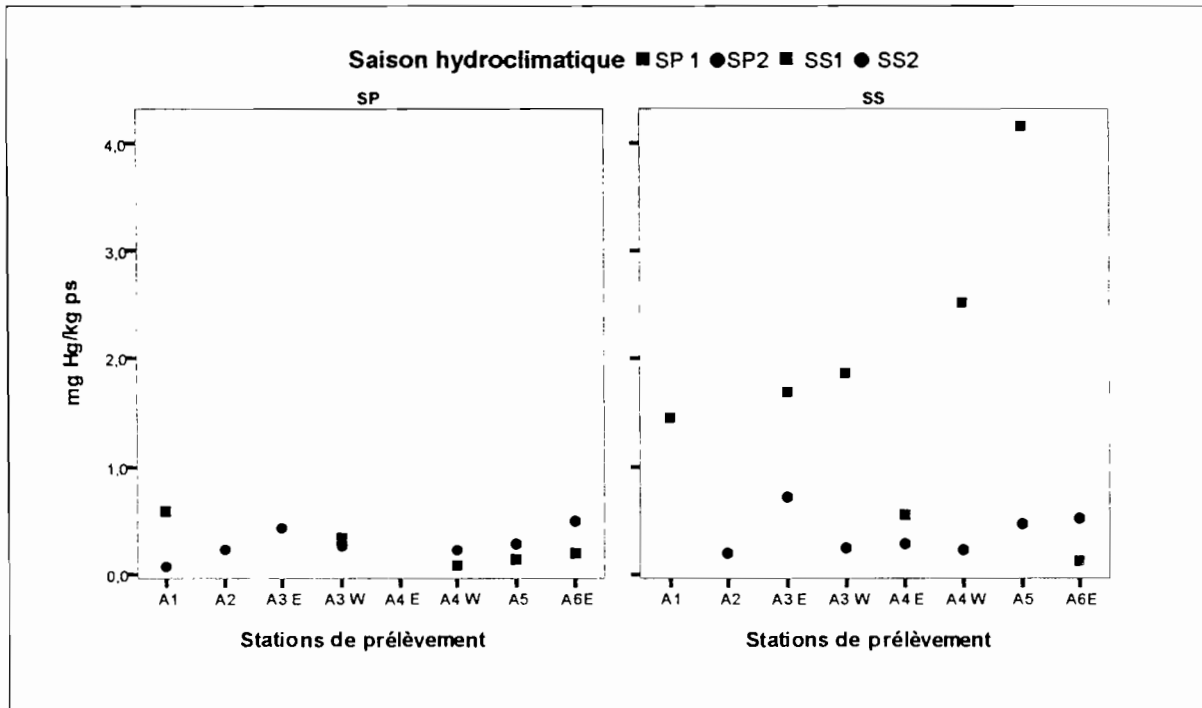


Figure II.14: Concentrations de Hg à la Sp 1&2 et à la Ss_{1&2} des points de prélèvements de l'embouchure du fleuve Bia (A1) à la lagune AbyN (A6).

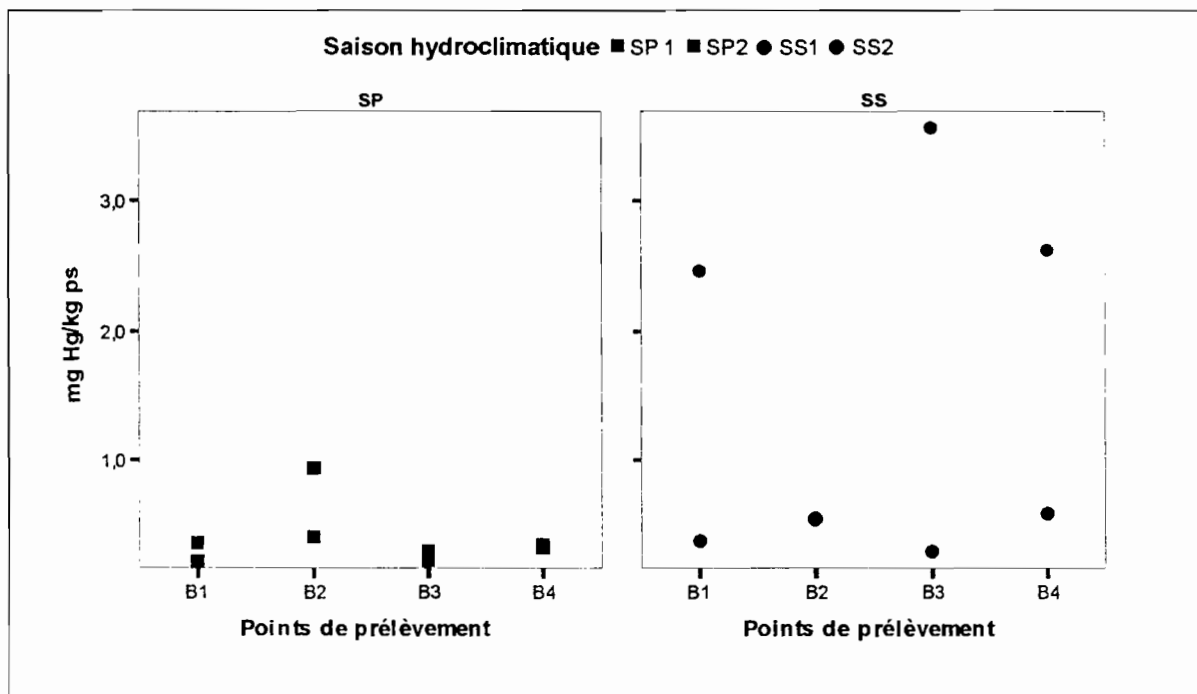


Figure II.15 Concentrations de Hg à la Sp 1&2 et à la Ss 1&2 dans les baies de la lagune Tendo de l'embouchure du fleuve (B1) à la passe vers la mer (B4).

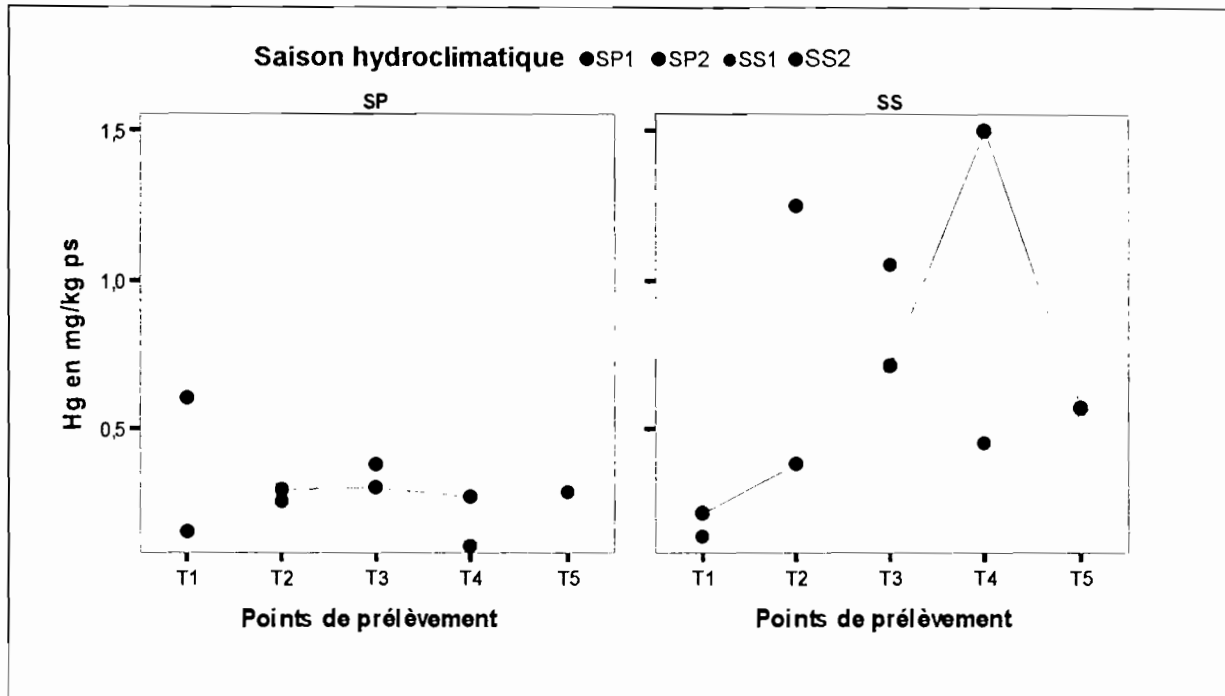


Figure II.16: Concentrations de Hg à la Sp_{1&2} et à la Ss_{1&2} dans le chenal de la lagune Tendo de l'embouchure du fleuve (T1) à la passe vers la mer (T4).

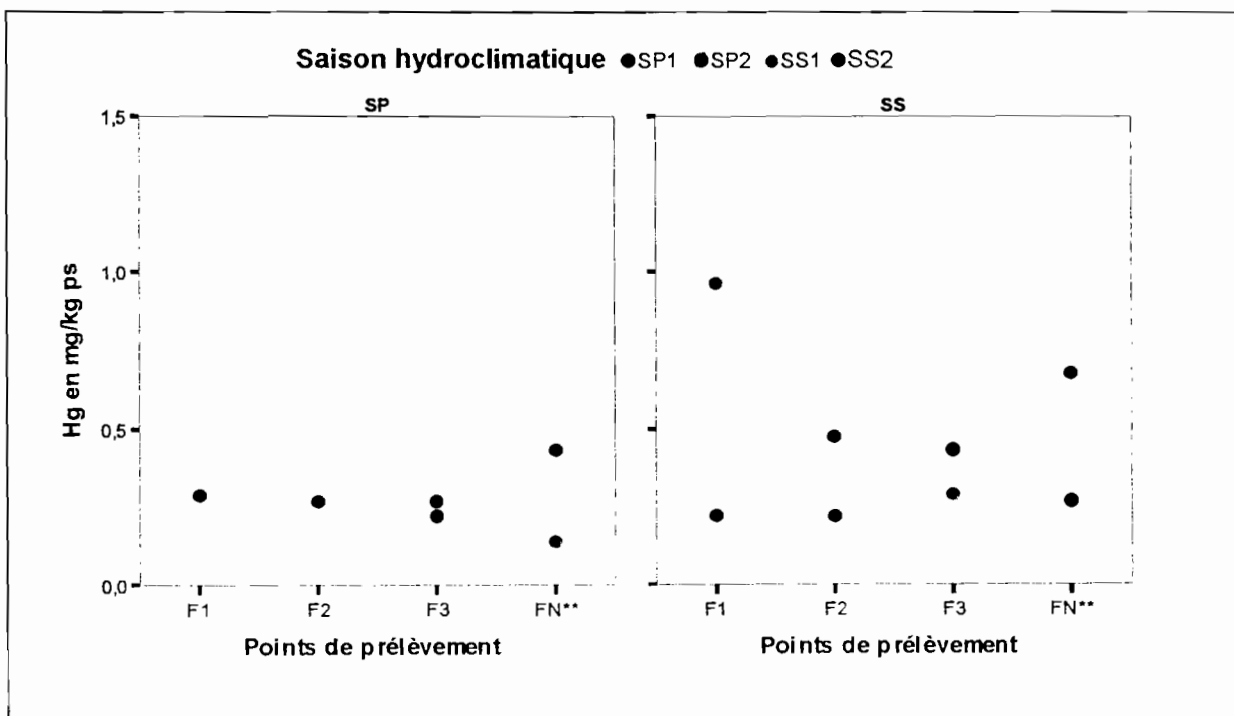


Figure II.17: Concentrations moyennes de Hg à la Sp_{1&2} et à la Ss_{1&2} dans le fleuve Tanoé de l'embouchure (F1 et FN**) à la lagune (F3).

II-2.1.5 Relation entre les paramètres physico-chimiques de l'eau et les concentrations en mercure dans les sédiments

La recherche de corrélation entre les concentrations de mercure dans les sédiments et les paramètres physico-chimiques dans l'eau a donné les résultats suivants.

Dans la lagune AbyN, les concentrations de mercure dans les sédiments sont négativement corrélées avec les MES dans l'eau (tableau II.10). Ces données impliquent que les concentrations de Hg dans les sédiments augmentent quand les concentrations en MES diminuent dans l'eau. Ce phénomène traduit un enrichissement des sédiments en Hg lors de la précipitation des MES. Le Hg adsorbé sur la MES, est alors transféré de l'eau vers les sédiments.

Tableau II.10 : Résultats du test de corrélation de Spearman entre le mercure dans les sédiments et les paramètres physico-chimiques de l'eau

Paramètres eau	Concentrations de Hg dans les sédiments								
	AbyN			Tendo			Ensemble Aby		
	Coeff.	Sig.	N	Coeff.	Sig.	N	Coeff.	Sig.	N
Salinité	0,33	0,25	14	0,18	0,41	22	0,18	0,23	44
MES	-0,49	0,02	21	0,08	0,67	32	-0,12	0,35	65
Transparence	-0,02	0,95	14	0,49	0,02	22	0,25	0,11	44
Conductivité	0,42	0,14	14	0,47	0,03	22	0,41	0,01	44
pH	-0,09	0,68	21	0,39	0,03	32	0,15	0,22	65
Température	0,08	0,73	21	-0,02	0,93	32	0,08	0,52	65

* Corrélation significative au niveau 0,05 (bilatéral)

En lagune Tendo, les concentrations de Hg dans les sédiments augmentent avec la conductivité, la transparence et le pH de l'eau (tableau II.10). Ces paramètres physico-chimiques sont observés dans l'eau à la saison sèche dans le chenal de la lagune Tendo. Il semblerait y avoir une accumulation du Hg dans les sédiments dans les zones proches de la passe en mer à la saison sèche.

Pour l'ensemble des stations de la lagune Aby, la corrélation des concentrations en Hg des sédiments s'établit avec la conductivité.

Les corrélations ci-dessus ne sont pas observées si l'on considère l'influence des saisons qui font varier les paramètres physico-chimiques de l'eau.

II-2.1.6 Résumé des principaux résultats des concentrations en Hg dans les sédiments

La répartition du Hg dans les sédiments de la lagune Aby, est soumise à des variations spatiales et saisonnières. Les valeurs montrent une tendance à l'accumulation du mercure dans les sédiments de la lagune AbyN.

A la saison sèche, les concentrations de Hg des sédiments de la lagune AbyN (1,07 mg Hg/kg ps), des baies (1,38 mg Hg/kg ps) et du chenal (0,60 mg Hg/kg ps) de la lagune Tendo sont plus élevées et significativement différentes de celles observées à la saison des pluies respectivement égales à 0,28, 0,40 et 0,28 mg Hg/kg ps.

Du point de vue spatial, la lagune AbyN a présenté les concentrations moyennes de Hg dans les sédiments plus élevées que la lagune Tendo. Dans la lagune Tendo, la concentration moyenne de Hg des baies (0,89 mg/kg ps) est deux fois supérieure à celle du chenal (0,42 mg/kg ps).

II-2.2 L'ARSENIC DANS LES SÉDIMENTS

II-2.2.1 Rappel des valeurs de référence

Le tableau suivant fait un rappel des différents niveaux seuil de l'arsenic total dans les sédiments. Toutes les valeurs sont exprimées en mg As/kg ps.

Tableau II.11: Valeurs de référence et valeurs toxicologiques de référence d'arsenic dans les sédiments

Auteurs	Paramètres	Valeurs	Références
USEPA SEDIMENT QUALITY GUIDELINES	ER-L (Effect Range Low)	8,2	[US EPA, 2000]
	ER-M (Effect Range Median)	70	
	AET-L (Apparent Effect Threshold Low)	57	[US EPA, 2000]
	AET-H (Apparent Effect Threshold High)	700	
	TEL (Threshold Effect Level)	7,24	[US EPA, 2000]
	PEL (Probable Effect Level)	41,6	
	EPA non cancer hazard quotient=1	3,2	[US EPA, 2000]
	FDA guidance action/tolerance level	68	
	Conc= EPA risk 10 ⁻⁵	0,06	
WASHINGTON STATE DEPARTMENT OF ECOLOGY	Valeurs standard du guide de la qualité des sédiments	57	
	Recommandations de la qualité des sédiments/ Concentrations maximum autorisées pour les zones polluées/ concentrations minimum de réhabilitation	93	[EPA, 1997]
CANADIAN ENVIRONMENTAL QUALITY GUIDELINES	Fresh water ISGQ	5,9	[CCME, 2002]
	Marine ISGQ	7,2	
	Fresh water sediment PEL**	17	
	Marine sediment PEL	70	
AUSTRALIA & NEW ZEALAND	Recommandations pour les eaux douces et marines		[ANZECC, 2000]
	ISQG -Low	20	
	ISQG -High	70	
AUTRES	Concentration ubiquitaire	10	[Mandal et Suzuki, 2002]

** ISGQ (Interim Sediment Quality Guideline)

** PEL (Probable Effect Level)

II-2.2.2 Concentrations d'arsenic dans les sédiments

Les concentrations d'arsenic dans les sédiments de la lagune varient de 0,38 à 195,90 mg As/kg ps. La moyenne générale sur l'ensemble des campagnes était de 19,97 et la médiane de 13,97 mg As/kg ps. Il existe des valeurs extrêmes qui influencent la moyenne. Ainsi la moyenne tronquée de 5% de ses valeurs extrêmes est égale à 16,86 mg/kg ps (tableau II.12).

Tableau II.12 : Concentrations d'arsenic dans les sédiments de la lagune Aby.

Statistique Descriptives	As mg/kg ps
Moyenne (Erreur standard)	19,97 (2,74)
IC à 95% de la moyenne	14,52 – 25,42
Moyenne tronquée à 5%	16,86
Médiane	13,97
Écart - type	24,96
Min - Max	0,38 – 195,90
Intervalle	195,52
Intervalle interquartile	19,29
Asymétrie (Erreur standard)	4,63 (0,26)
Aplatissement (Erreur standard)	29,98 (0,52)

II-2.2.3 Variations spatiales d'arsenic dans les sédiments de la lagune Aby

II-2.2.3.1 Répartition spatiale de l'arsenic dans les sédiments de la Lagune AbyN, du chenal et des baies Tendo et du fleuve Tanoé

Les paramètres statistiques de distribution des concentrations d'arsenic dans les sédiments des baies et du chenal de la lagune Tendo sont présentés dans le tableau II.13. Les concentrations moyennes d'arsenic dans les sédiments sont plus élevées dans le chenal et les baies de la lagune Tendo. Si les moyennes diffèrent peu, la médiane et le 90^{ème} centile des baies sont supérieures aux valeurs rapportées dans le chenal. La moyenne dans le chenal est influencée par la valeur extrême de 195,90 mg As/kg ps puisque la distribution n'est pas normale. La comparaison devient aisée en retirant 5% des valeurs inférieures et supérieures des calculs de moyennes, nous obtenons ainsi les moyennes tronquées à 5% de 26,62 ; 20,22 ; 13,09 mg As/kg ps respectivement pour les baies, le chenal de la lagune Tendo et la lagune AbyN.

Tableau II.13 : Statistiques descriptives des concentrations d'arsenic (mg As/kg ps) dans les sédiments de différents sites de la lagune Aby

Statistiques	AbyN	Chenal Tendo	Baies Tendo	Tanoé
n	26	23	16	14
Moyenne	15,34	27,21	27,16	9,13
IC à 95% de la moyenne	8,16 – 22,52	10,41 – 44,01	19,37 – 34,95	4,97 – 13,29
Moyenne tronquée à 5%	13,09	20,22	26,62	8,34
Médiane	9,88	16,23	26,15	6,69
Écart -type	17,78	38,85	14,62	7,20
90 ^{ème} centile	48,72	49,45	53,11	23,41
Min. – Max.	0,38 – 75,60	2,66 – 195,90	4,70 – 59,45	2,80 – 29,51
Intervalle	75,22	193,24	54,75	26,71

Les baies présentent les concentrations d'arsenic dans les sédiments les plus élevées et l'analyse de variance montre que les moyennes sont significativement différentes ($F= 5,76$, $ddl=3$, $p=0,01$). Les concentrations d'arsenic dans les sédiments des baies sont significativement différentes de celles de la lagune AbyN (test de Tukey, $p= 0,08$) et du fleuve Tanoé (test de Tukey, $p= 0,01$). Par contre, les moyennes des concentrations d'arsenic dans les sédiments des baies et du chenal (test Student, $t=-1,139$, $ddl=37$, $p=0,26$) ne diffèrent pas entre elles.

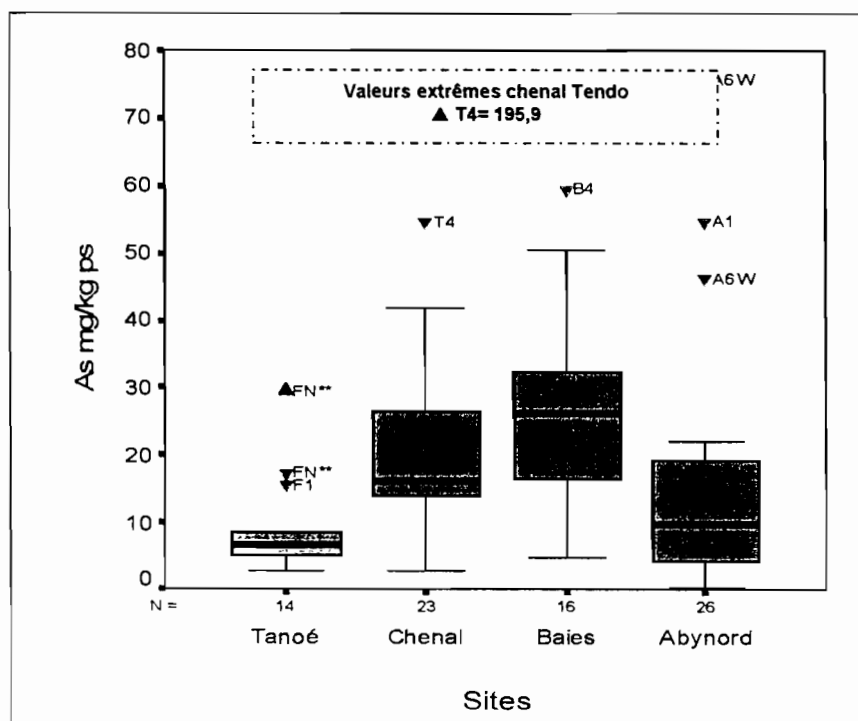


Figure II.18: Boxplots des concentrations d'arsenic dans les sédiments de la lagune : médiane, valeurs éloignées et extrêmes.

II-2.2.4 Variations saisonnières d'arsenic dans les sédiments

Le tableau II.14 présente les concentrations moyennes, les écart-types et les valeurs extrêmes pour chacun des sites aux saisons des pluies et aux saisons sèches.

Tableau II.14 : Médianes et valeurs extrêmes des concentrations de As dans les lagunes Aby, Tendo, le fleuve Tanoé à la Sp_{1&2} et Ss_{1&2}.

Sites	n	Statistiques	Sp 1	Sp 2	Ss 1	Ss 2
Tanoé	4	Médiane.	18,10	6,86	5,25	7,45
		Min - Max	6,69 – 29,51	3,37 – 17,30	4,91 – 8,45	2,80 – 15,60
Chenal Tendo	6	Médiane	16,18	25,39	16,10	17,90 (43,16 ^{**})
		Min - Max	4,71 – 54,57	15,80 – 41,76	2,66 – 27,77	4,60 – 35,60
Baies Tendo	4	Médiane	21,70	23,28	32,35	21,20
		Min - Max	11,26 -30,06	12,87- 50,39	25,19 – 59,45	4,70 – 43,60
AbyN	5	Médiane	8,95	17,43	11,38	7,40
		Min - Max	0,38 – 54,69	0,87 – 46,17	4,29 – 20,17	1,40 – 75,60

^{**} médiane avec la valeur extrême de 195,9 mg As/kg ps

II-2.2.4.1 Variation intra saisonnière de l'As dans les sédiments

La figure II.19 représente les concentrations d'arsenic dans les sédiments à la saison des pluies et à la saison sèche.

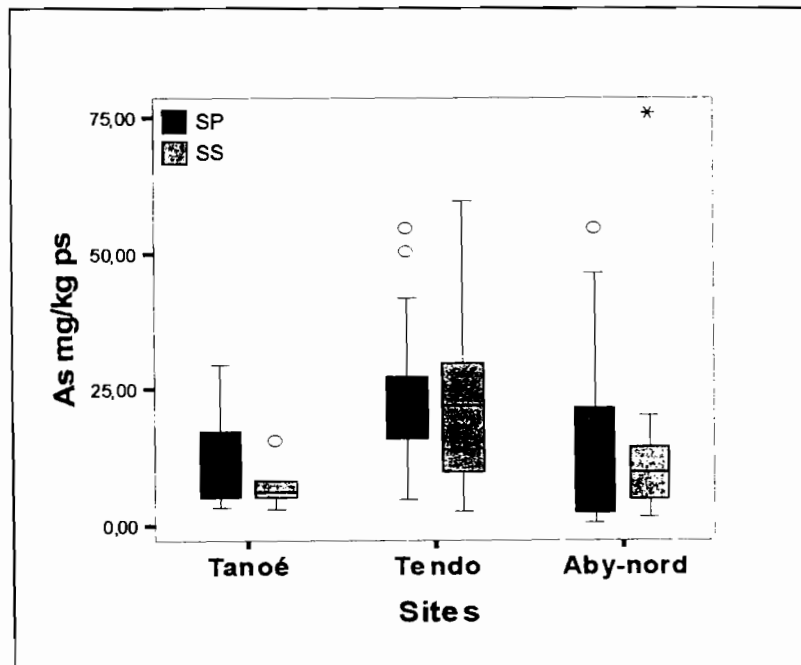


Figure II.19 : Boxplots des concentrations d'arsenic dans les sédiments à la saison des pluies (Sp) et sèche (Ss).

Les résultats du test de Student appliqué à la recherche des différences de concentrations d'arsenic entre les saisons des pluies (Sp₁ – Sp₂) et les saisons sèches (Ss₁ – Ss₂) pour chaque site sont consignés dans le tableau II.15

Tableau II.15 : Comparaison des concentrations intra saisonnières d'arsenic dans les sédiments sur différents sites de la lagune Aby (test de Student).

	Sp1 - Sp2			Ss1 - Ss2		
	t	ddl	p	t	ddl	p
Tanoé	0,975	4	0,38	-,493	6	0,64
Chenal	1,217	7	0,26	-0,54	8	0,60
Baies	-0,542	6	0,60	1,423	6	0,20
AbyN	-0,004	10	0,99	0,808	12	0,43

Aucune différence significative n'existe entre les concentrations en arsenic des sédiments pour l'ensemble des sites indifféremment des saisons étudiées (Sp et Ss) et des périodes de prélèvements (1 & 2). La répartition de l'arsenic dans les sédiments ne présente pas de variation significative pour deux saisons identiques à l'échelle de notre étude.

II-2.2.4.2 Étude de la variabilité de l'arsenic dans les sédiments entre la saison sèche (Ss) et pluvieuse (Sp)

L'homogénéité des données entre les deux saisons nous permet d'effectuer une comparaison à l'échelle des deux saisons hydroclimatiques (figure II.20).

Les variations saisonnières montrent que les concentrations d'As dans les sédiments sont élevées à la saison des pluies dans la lagune AbyN et le fleuve Tanoé. Dans la lagune Tendo (baies et chenel), les maximales sont obtenues à la saison sèche.

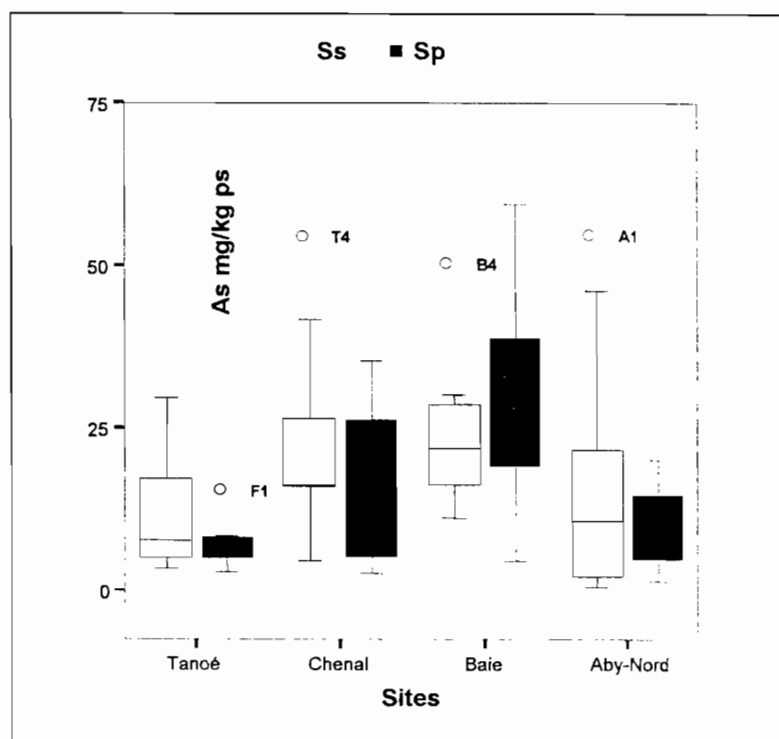


Figure II.20 : Boxplots des concentrations d'arsenic dans les sédiments à la Sp et Ss pour le Fleuve Tanoé, le chenel et les baies de la lagune Tendo et la lagune AbyN.

La comparaison des concentrations d'arsenic dans les sédiments par le test de Student (tableau II.16) montre que les sites ne présentent aucune différence significative entre la saison sèche et la saison des pluies. L'arsenic dans les sédiments ne présente pas de variations significatives en fonction des saisons mais il varie en fonction des sites.

Tableau II.16 : Résultats de la comparaison des concentrations de l'As entre la saison des pluies et la saison sèche pour différents sites de la lagune Aby (test de Student).

	n	Saison pluies	Saison sèche	Test de Student		
				t	ddl	p
Lagune AbyN	26	10,73	9,67	0,479	16,97 ^s	0,63
Fleuve Tanoé	14	7,64	6,04	0,968	12	0,35
Lagune Tendo	38	19,45	22,10	0,405	29,57 ^s	0,68

^sVariance égale au test de Levene

** différence significative

II-2.2.4.3 Évolution spatio-temporelle de l'arsenic dans les sédiments en fonction des sites et des stations de prélèvement

II-2.2.4.3.1 Lagune AbyN

Les sédiments présentent des concentrations croissantes de l'As de l'exutoire du fleuve en lagune (A1) jusqu'au point le plus proche de l'ouverture vers l'océan (figure II.21).

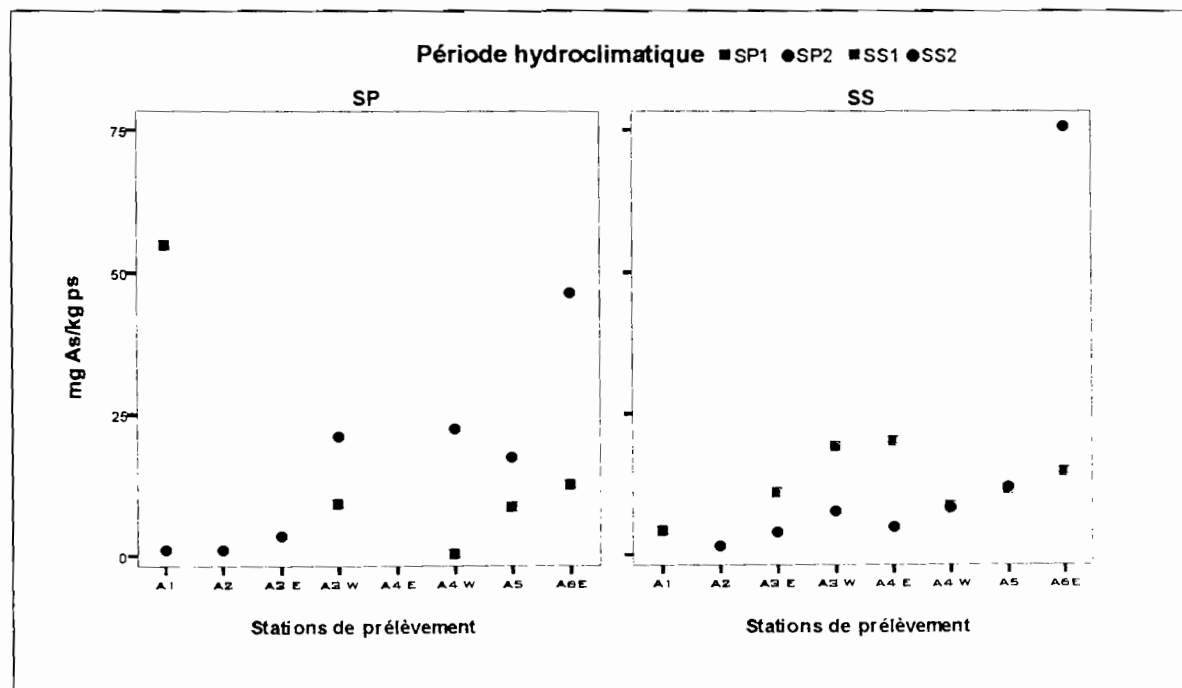


Figure II.21: Concentrations d'arsenic dans les sédiments de AbyN à la Sp et à la Ss de l'embouchure du fleuve Bia (A1) à la passe vers l'océan (A6E).

II-2.2.4.3.2 Baies de la lagune Tendo

Les concentrations en arsenic dans les sédiments des baies, augmentent de l'exutoire du fleuve Tanoé à la passe à la mer à l'exception de la station B3, qui tout comme pour le mercure présente une distribution différente (figure II.22).

II-2.2.4.3.3 Chenal de la lagune Tendo

L'évolution spatiale des concentrations d'arsenic dans les sédiments présentée à la figure II.23 fait apparaître deux zones. La première de T1 à T4 où les concentrations d'As dans les sédiments augmentent de l'exutoire du fleuve au chenal pendant les deux saisons. La deuxième constituée par l'extrémité Ouest de la lagune Tendo avec les stations T5 et T6 qui présentent une baisse des concentrations en As.

II-2.2.4.3.4 Fleuve Tanoé

A la saison des pluies, les concentrations d'As dans les sédiments du fleuve augmentent de l'exutoire en lagune à la différence des valeurs de la saison sèche (figure II.24). Cependant les variations dans le fleuve ne sont pas aussi élevées que celles observées dans le chenal et les baies.

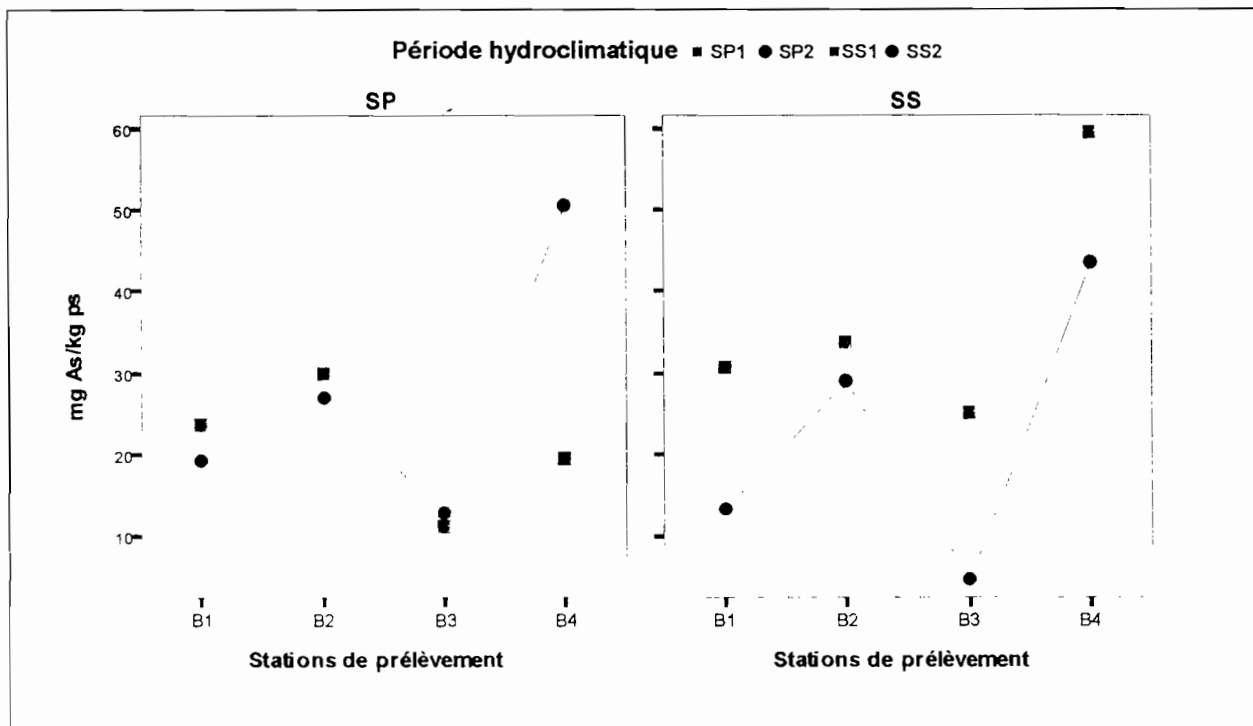


Figure II.22 : Concentrations d'arsenic dans les sédiments des baies de la lagune Tendo du fleuve (B1) vers la passe en mer (B4).

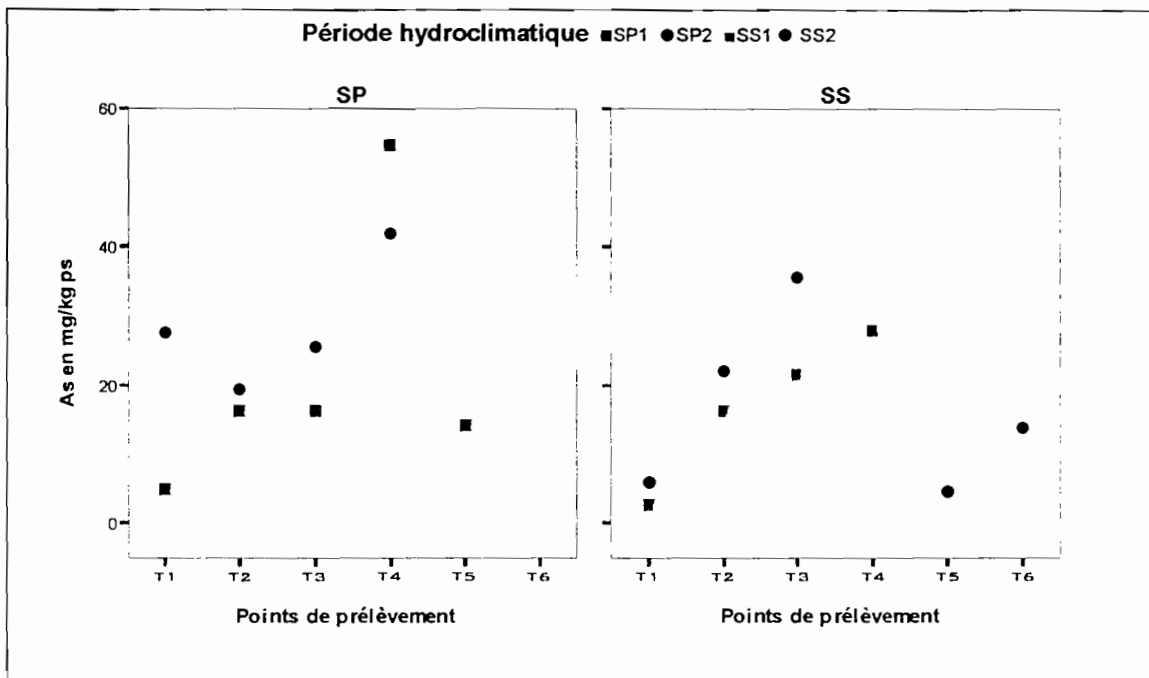


Figure II.23: Concentrations d'arsenic dans les sédiments du chenal de la lagune Tendo de l'exutoire du fleuve (T1) vers la passe en mer (T6)

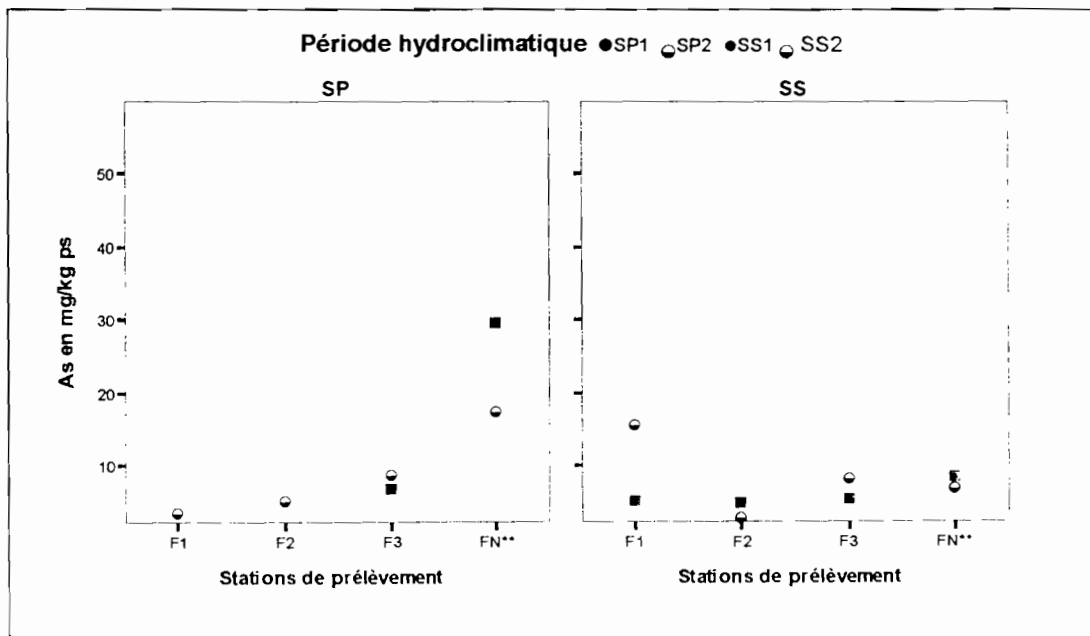


Figure II.24 : Concentrations de As dans les sédiments du Fleuve Tanoé, des stations intérieures à l'exutoire en lagune Tendo. (FN**: exutoire Nord du fleuve Tanoé).

II-2.2.5 Influence des paramètres physico-chimiques sur les concentrations d'arsenic dans les sédiments

Les corrélations significatives entre l'arsenic dans les sédiments et les paramètres physico-chimiques de l'eau montrent une association linéaire positive entre l'arsenic dans la lagune Tendo et la conductivité, le pH et la température ($p < 0,05$). Pour la lagune AbyN aucune corrélation n'est significative. Pour l'ensemble des deux lagunes, l'arsenic est corrélé avec le pH (tableau II.17).

Tableau II.17 : Résultats du test de corrélation de Spearman entre l'arsenic dans les sédiments et les paramètres physico-chimiques de l'eau

	As dans AbyN			As dans TENDO			As Ensemble ABY		
	Coeff.	Sig.	N	Coeff.	Sig.	N	Coeff.	Sig.	N
Salinité	0,393	0,164	14	0,305	0,204	19	0,099	0,521	44
MES	-0,282	0,215	21	-0,264	0,224	23	-0,202	0,107	65
Transparence	0,496	0,072	14	0,289	0,229	19	0,251	0,100	44
Conductivité	0,385	0,175	14	0,519	0,023	19	0,259	0,090	44
pH	0,119	0,608	21	0,420	0,046	23	0,272	0,029	65
Température	-0,035	0,880	21	0,415	0,049	23	-0,032	0,802	65

* Corrélation significative au niveau 0,05 (bilatéral)

Cette corrélation entre les concentrations d'arsenic dans les sédiments et les paramètres physico-chimiques précités, survient à la saison sèche.

II-2.2.6 Résumé des principaux résultats des concentrations en arsenic dans les sédiments

Les concentrations en arsenic dans les sédiments comprises entre 0,38 – 195,9 mg As/kg ps, suivent une variation spatiale. Il est plus élevé dans les baies (27,16 mg As/kg ps) et le chenai (27,21 mg As/kg ps) de la lagune Tendo. Ces deux concentrations sont supérieures et différentes de celles du fleuve Tanoé (9,13 mg As/kg ps) et de la lagune AbyN (15,34 mg As/kg ps). La saison des pluies dans la lagune Tendo s'accompagne de l'élévation des concentrations d'arsenic des sédiments tandis que dans les deux autres sites (AbyN et Tanoé), cette hausse survient à la saison sèche. La dynamique de l'arsenic présente une spécificité en fonction des lagunes. Les variations saisonnières sont perceptibles mais ne sont pas à l'origine de modification importante des concentrations d'arsenic dans les sédiments.

II-2.3 LE SÉLÉNIUM DANS LES SÉDIMENTS

II-2.3.1 Rappel des valeurs de référence

Le tableau II.18 rappelle les différents niveaux seuils du sélénium total dans les sédiments. Toutes les valeurs sont exprimées en mg Se/kg ps.

Tableau II.18 : Valeurs de référence et valeurs toxicologiques de référence du sélénium dans les sédiments

Paramètres	Valeurs mg Se/kg ps	Références
Sédiments non contaminés	2	[Maier et Knight, 1994]
Seuil de contamination pour la préservation du biota aquatique	4	[US EPA, 1998]
Seuil possible de contamination	0,5	[Presser <i>et al.</i> , 1994]
Valeur de référence pour eau douce	0,29	[US EPA]
Sédiment PEL (Probable effect level)	2,5	[Van Derveer et Canton, 1997]
Sédiment LOEL (Low observed effect level)	4	

II-2.3.2 Concentrations du sélénium dans les sédiments

Les concentrations de sélénium dans les sédiments de la lagune Aby varient de 0,02 à 2,96 mg Se/kg ps. La moyenne et la médiane sont respectivement de 0,82 et 0,70 mg Se/kg ps (tableau II.19).

Tableau II.19 : Statistiques descriptives des concentrations de sélénium dans les sédiments de l'ensemble lagunaire Aby.

Statistiques descriptives	Se (mg/kg ps)
Moyenne (Erreur standard)	0,82 (0,09)
IC à 95% de la moyenne	0,64 – 0,99
Moyenne tronquée à 5%	0,77
Médiane	0,70
Écart type	0,69
75 ^{ème} centile	1,29
Min.- Max.	0,02 – 2,96
Intervalle	2,94

II-2.3.3 Variation spatiale du sélénium dans les sédiments

Les concentrations de sélénium dans les sites de la lagune sont présentées dans la fig. II.25.

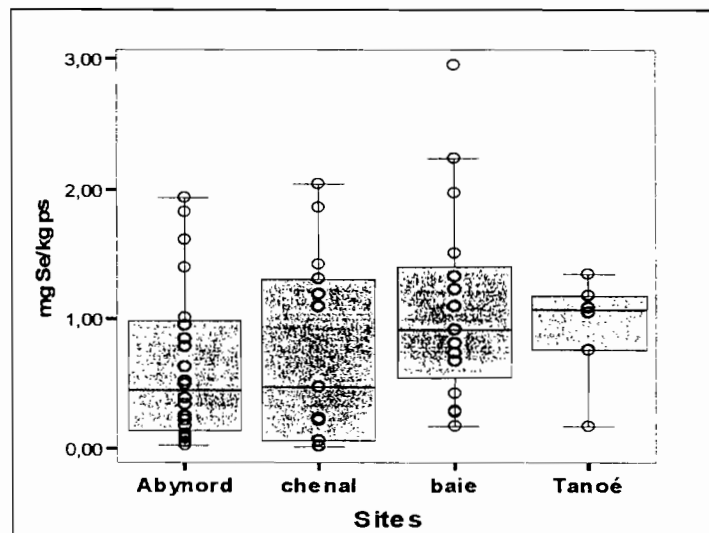
II-2.3.3.1 Fleuve Tanoé, lagunes Tendo (chenal et baies) et AbyN

Les concentrations de sélénium dans les sédiments des différents sites de la lagune sont présentées dans le tableau II.20. Les moyennes sont plus élevées dans les sédiments des baies de la lagune Tendo et du fleuve Tanoé. Toutefois, ces concentrations ne sont pas significativement différentes de celles des autres sites (Anova : ddl=3, F= 1,372, p =0,261).

Tableau II.20: Statistiques descriptives des concentrations de Se en fonction des sites.

Statistiques mg Se/kg ps	Fleuve Tanoé	AbyN	Tendo		
			Chenal	Baies	Ensemble
n	6	24	13	15	28
Moyenne	0,93	0,66	0,76	1,11	0,95
IC à 95% de moyenne	0,49 – 1,37	0,39 – 0,93	0,32 – 1,22	0,66 – 1,55	0,65 – 1,25
Moyenne tronquée à 5%	0,95	0,62	0,74	1,05	0,90
Médiane	1,07	0,44	0,47	0,91	0,86
Écart -type	0,42	0,63	0,75	0,79	0,78
75 ^{ème} centile	1,22	1,00	1,37	1,50	1,39
Min - max	0,17 – 1,35	0,03 – 1,94	0,02 – 2,04	0,17 – 2,96	0,02 – 2,96
Intervalle	1,18	1,91	2,02	2,79	2,94

Figure II.25 : Boxplots et diagramme de dispersion des concentrations de sélénium des sédiments dans le fleuve Tanoé, le chenal et les baies de la lagune Tendo et dans la lagune AbyN.



II-2.3.3.2 Lagunes Tendo et AbyN

En considérant l'ensemble chenal et baies de la lagune Tendo, nous obtenons les concentrations d'arsenic affichées dans le tableau II.20. Il en ressort qu'à l'échelle des lagunes, les concentrations de sélénium des sédiments de Tendo sont plus élevées que celles de AbyN.

II-2.3.4 Variations saisonnières du sélénium dans les sédiments

II-2.3.4.1 Variations intra saisonnières du Se dans les sédiments

Le tableau II.21 présente les concentrations et les valeurs extrêmes pour chacun des sites aux saisons sèche et pluvieuse pour les deux campagnes de prélèvement (1 & 2).

Tableau II.21 : Médianes, concentrations minimales et maximales de Se dans les sédiments des lagunes Tendo et Aby à la Sp_{1&2} et Ss_{1&2}.

		Sp1	Sp2	SP _{1&2}	Ss 1	Ss 2	SS _{1&2}
Tendo	n	7	7	14	4	12	16
	Médiane	0,23	0,28	0,25	0,91	1,37	1,25
	Min - Max	0,02 – 0,91	0,02 – 1,50	0,02 – 1,50	0,28 – 1,32	0,47 – 2,96	0,28 – 2,96
AbyN	n	5	6	11	6	7	13
	Médiane	0,34	0,73	0,39	0,15	1,61	0,50
	Min - Max	0,08 – 0,52	0,03 – 1,01	0,03 – 1,01	0,03 – 0,25	0,50 – 1,94	0,03 – 1,94

Le tableau II.21 montre que comme pour le mercure, la variabilité intra saisonnière est plus importante à la saison sèche. Cependant, pour le sélénium, ce sont les valeurs de la Ss2 qui sont plus élevées que celles de la Ss1. Au niveau des sites, la lagune AbyN présente d'importante variabilité aux saisons sèches et des pluies.

Le test de Student appliqué pour la recherche de différence significative entre les concentrations de Se pour des saisons identiques et par site a donné les résultats consignés dans le tableau II.22.

Tableau II.22 : Comparaisons des concentrations de sélénium des sédiments entre la Sp1-Sp2 et la Ss1-Ss2 sur différents sites de la lagune Aby (test de Student)

	Sp1 - Sp2			Ss1 - Ss2		
	t	ddl	p	t	ddl	p
Chenal Tendo	0,074	3	0,94	**		
Baies Tendo	-0,474	5	0,65	-1,783	6	0,12
AbyN	-0,489	9	0,63	-6,051	11	<0,01
Ensemble lagune	1,388	20,15 [§]	0,18	4,583	26	<0,01

** Valeurs insuffisantes pour effectuer le test sur Tanoé et Chenal à la SP

§ Variance égale au test de Levene

Pour la lagune Aby, les résultats font apparaître une différence significative à la saison sèche entre les campagnes 1 et 2 et pour l'ensemble des données regroupées à la même saison.

II-2.3.4.2 Variations inter saisonnières de Se dans les sédiments

Les variations saisonnières montrent que les concentrations en Se dans les sédiments tout comme pour le mercure sont plus importantes à la saison sèche qu'à la saison des pluies (figure II.26).

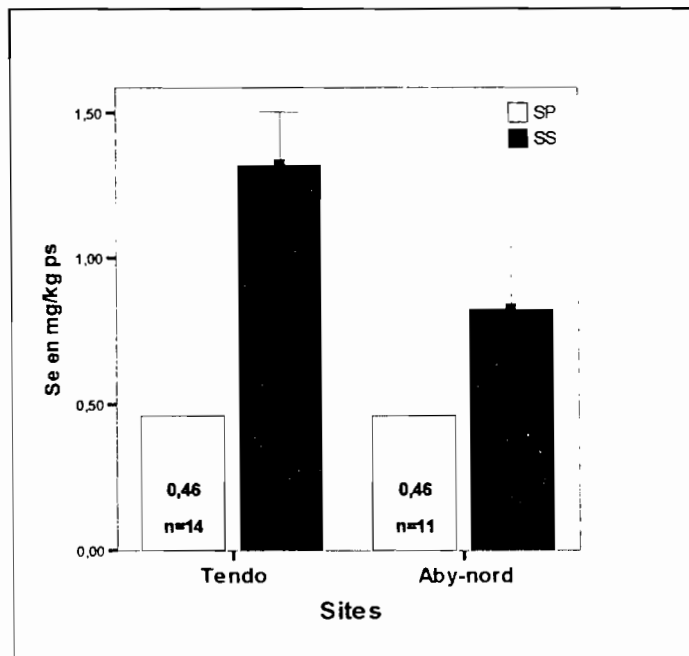


Figure II.26: Moyennes et erreur standards des concentrations de Se dans les sédiments des lagune AbyN et Tendo à la Sp_{1&2} et Ss_{1&2}.

Au premier cycle hydrologique (Sp1 et Ss1), les concentrations moyennes de sélénium dans les sédiments des deux lagunes n'ont pas varié en fonction des saisons. Au deuxième cycle hydrologique et à la saison sèche elles ont atteint le double des valeurs obtenues à la saison des pluies.

Tableau II.23 : Médianes des concentrations de Se dans les sédiments à la saison des pluies (Sp) et à la saison sèche (Ss) de la lagune Aby et comparaison par le test de Student.

Sites	n	Saison Pluies	Saison Sèche	Test de Student		
				t	ddl	p
Lagune AbyN	24	0,39	0,50	-0,06	22	0,55
Fleuve Tanoé	6	0,46	1,13	1,57	1,01 [§]	0,35
Baies Lagune Tendo	15	0,81	1,21	-1,55	13	0,15
Chenal Lagune Tendo	13	0,04	1,31	6,04	6,41 [§]	<0,01**

** différence significative

[§] variance égale au test de Levene

Par comparaison des concentrations moyennes des saisons des pluies et sèches par le test de Student, il apparaît que les valeurs dans le chenal de la lagune Tendo varient significativement d'une saison à l'autre (tableau II.23). C'est dans ces sites que les variations saisonnières sont les plus importantes.

II-2.3.5 Résumé des principaux résultats des concentrations en Se dans les sédiments

Les concentrations de sélénium dans les sédiments de la lagune Aby varient de 0,02 à 2,96 mg Se/kg ps. La moyenne et la médiane sont respectivement de 0,82 et 0,70 mg Se/kg ps. Sur le plan spatial, les teneurs en sélénium dans les sédiments étaient plus élevées dans les baies de la lagune Tendo (0,93 mg Se/kg ps) et dans le fleuve Tanoé (1,11 mg Se/kg ps). Les concentrations de sélénium sont influencées par les variations saisonnières avec une augmentation des valeurs à la saison sèche aussi bien dans la lagune Tendo que dans la lagune AbyN.

II-2.4 ÉTUDE DES RAPPORTS ENTRE MERCURE, ARSENIC ET SÉLÉNIUM DANS LES SÉDIMENTS

Nous présenterons dans cette section l'étude de la corrélation des concentrations des trois éléments dans les sédiments en fonction des variations saisonnières et des sites.

II-2.4.1.1 *Corrélations en fonction des sites*

La recherche de corrélations entre les concentrations de mercure, d'arsenic et de sélénium dans les sédiments ont donné les résultats suivants:

- Pour la lagune Tendo, le mercure est corrélé avec l'arsenic (coeff. de corrélation = 0,37; $p= 0,01$; $n=43$) et avec le sélénium (Spearman : coeff. de corrélation = 0,36; $p= 0,05$; $n=30$) ; cette corrélation n'apparaît qu'avec les valeurs non transformées en logarithme de Hg, As et Se.
- Pour la lagune AbyN, il n'existe aucune relation linéaire entre les polluants.
- Dans l'ensemble de la lagune Aby, le mercure est corrélé avec l'arsenic (coeff. de corrélation = 0,36 ; $p= 0,01$; $n=83$).

II-2.4.1.2 *Influence des variations saisonnières*

II-2.4.1.2.1 *Corrélations à la saison sèche*

- Dans la lagune Tendo, les concentrations de mercure dans les sédiments sont positivement corrélées avec celles de l'arsenic (coeff. de corrélation = 0,62 ; $p= 0,04$; $n=20$). Cette relation disparaît à la saison des pluies (Figure II.27).
- Dans la lagune AbyN, le test de Pearson fait apparaître une corrélation négative entre le Hg et le Se (coeff. de corrélation = - 0,63 ; $p= 0,020$; $n=13$) (figure II.28).

II-2.4.1.2.2 *Corrélations à la saison des pluies*

- Dans la lagune Tendo la corrélation mercure - arsenic disparaît et aucune corrélation n'existe entre les contaminants (figures II.27 à II.29).
- Dans la lagune AbyN, le Hg est positivement corrélé avec l'arsenic (coeff. de corrélation = 0,678 ; $p= 0,015$; $n=12$) (figure II.27) et l'arsenic est positivement corrélé avec le sélénium (coeff. de corrélation = 0,755; $p= 0,07$; $n=11$) (figure II.29).

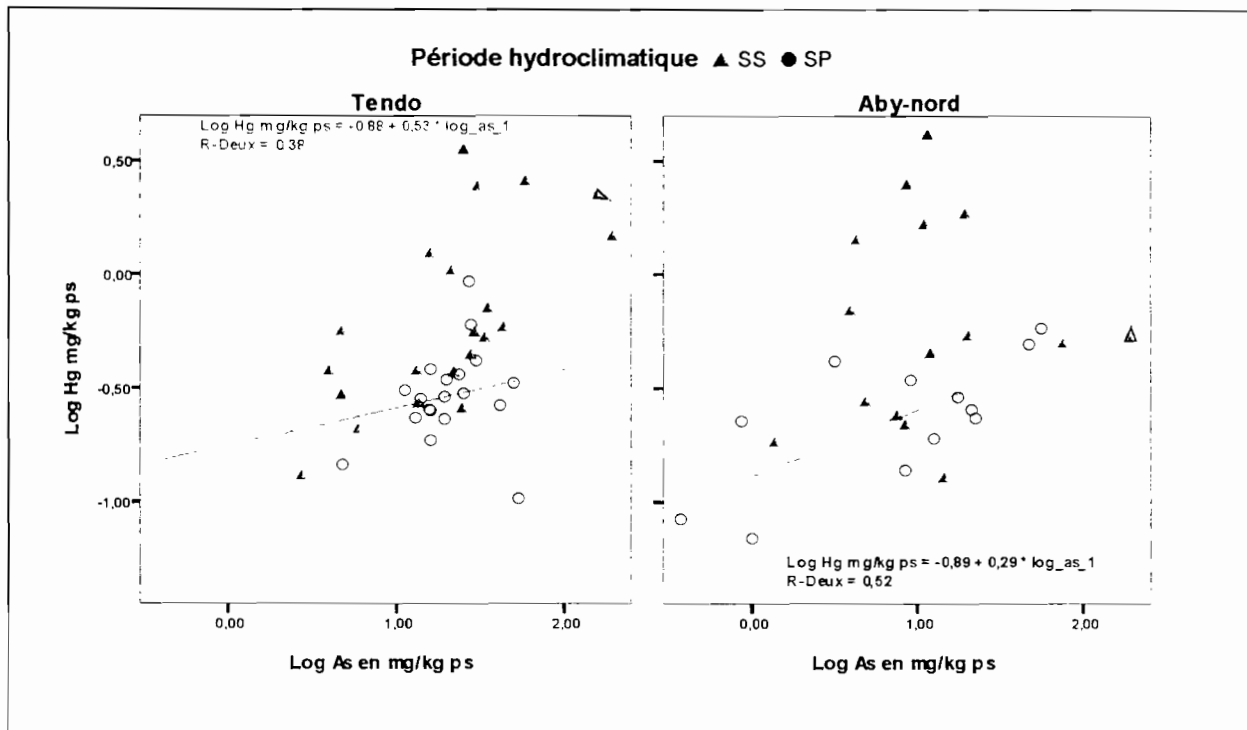


Figure II.27 : Influence des variations saisonnières sur les corrélations Hg - As dans les sédiments

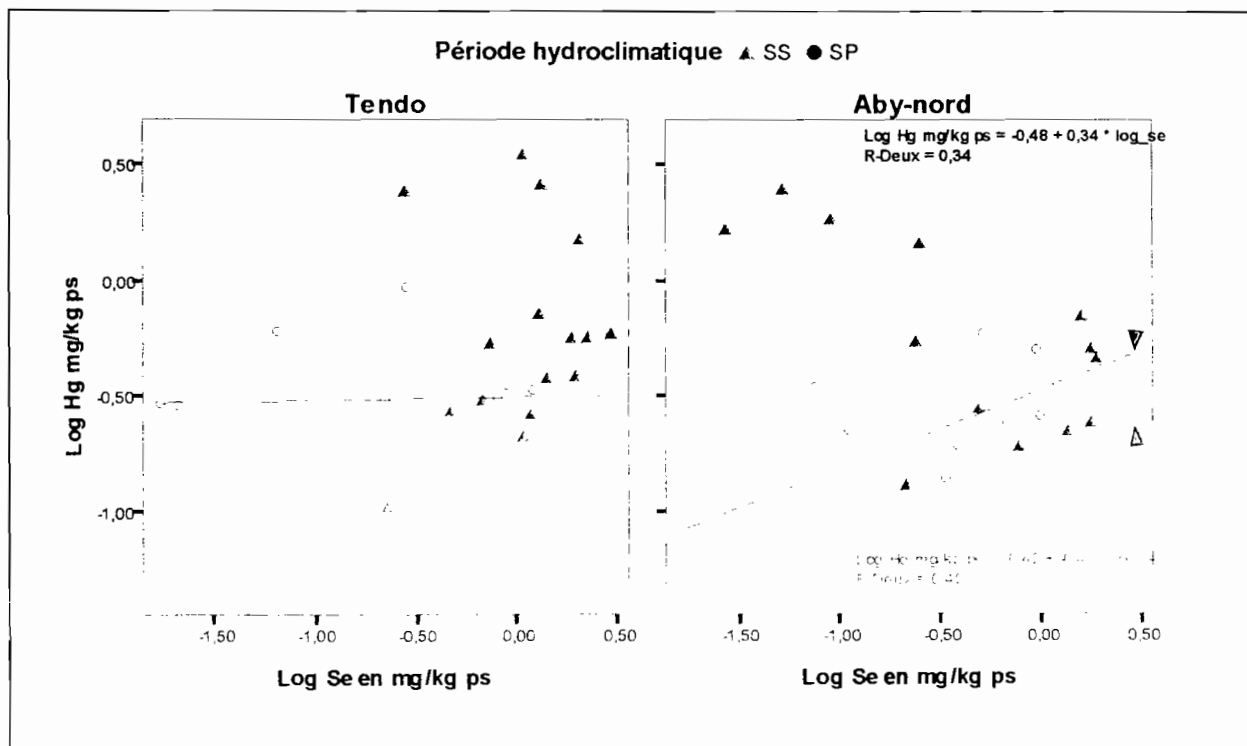


Figure II.28 : Influence des variations saisonnières sur les corrélations Hg - Se dans les sédiments

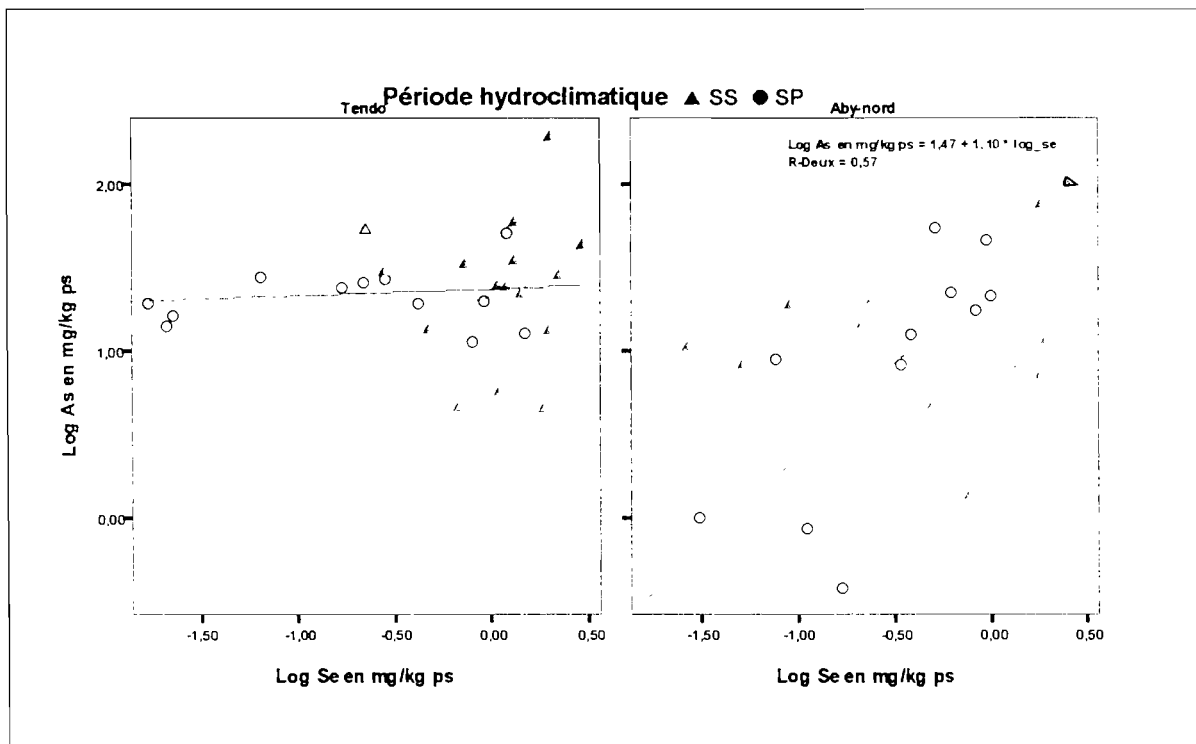


Figure II.29 : Influence des variations saisonnières sur les corrélations As – Se dans les sédiments.

La figure suivante (II.30), permet de résumer les corrélations existant dans les sédiments de la lagune Aby en fonction des saisons et des sites.

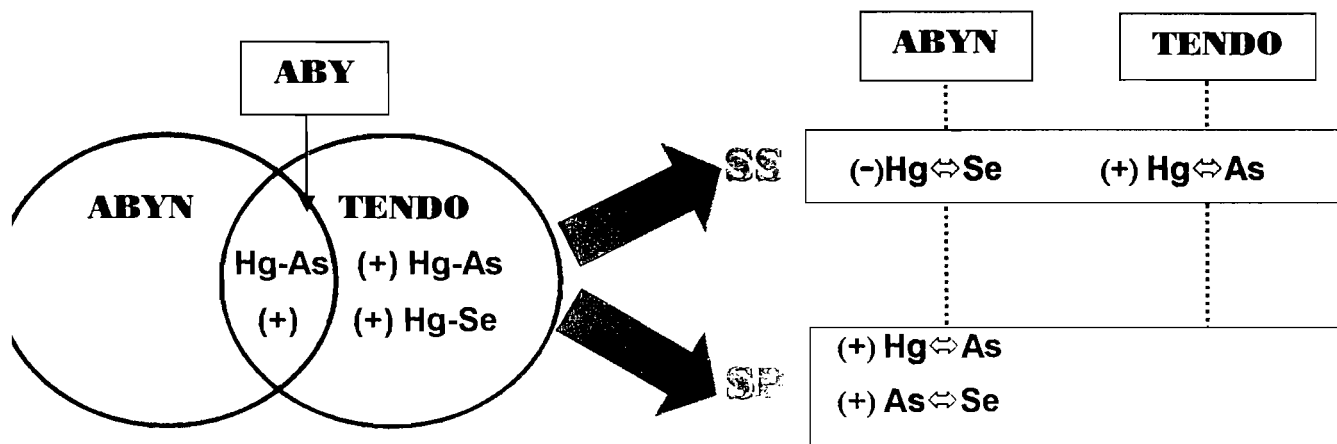


Figure II.30 : Récapitulatif des corrélations entre Hg, As et Se dans la lagune Aby en fonction des saisons

Le mercure et l'arsenic sont corrélés dans les sédiments de l'ensemble Aby et dans la lagune Tendo. En fonction des variations saisonnières, la corrélation s'établit dans les sédiments des lagunes. Dans la lagune Tendo en saison sèche, le mercure et l'arsenic sont à leurs concentrations maximales dans les sédiments et sont positivement corrélés. De même, le sélénium est également à son maximum de concentration dans la lagune Tendo et présente une corrélation avec le mercure (figure II.30).

Dans la lagune Aby, les concentrations d'arsenic sont maximales dans les sédiments à la saison des pluies ; il apparaît une corrélation positive entre l'arsenic et le mercure et entre l'arsenic et le sélénium. Par contre, à la saison sèche, quand les concentrations d'arsenic diminuent, celles du mercure augmentent pour atteindre leur maximum. La corrélation entre ces éléments devient négative. L'arsenic et le mercure ont des distributions différentes en fonction des lagunes. Cette répartition semble plus complexe dans la lagune AbyN où les deux éléments évoluent de manière opposée en fonction des saisons.

II-3 MERCURE, ARSENIC ET SÉLÉNIUM DANS LES VÉGÉTAUX DE LA LAGUNE ABY

II-3.1 RAPPEL DES VALEURS DE RÉFÉRENCE

Le tableau II.24 présente un rappel des valeurs de référence du mercure, de l'arsenic et du sélénium dans les végétaux. Les concentrations sont exprimées en µg/g ps.

Tableau II.24 : Concentrations de référence dans les plantes pour Hg, As et Se

	Sources	Valeurs µg/g ps	Références
Mercure	Concentrations ubiquitaires	0,1	[IPCS, 1990]
	Concentrations moyennes	0,02 – 7	[Fergusson, 1990]
Arsenic	Concentrations ubiquitaires dans les tissus	1	[Eisler, 1994].
	Valeur limite de "Australian food hygiene"	1	[Suner <i>et al.</i> , 1999]
	Concentrations moyennes	0,005 – 0,02	[Fergusson, 1990]
Sélénium	Fruits et végétaux	< 1	[IPCS, 1987]
	Concentrations moyennes	0,01 – 1	[Fergusson, 1990]

Les concentrations de Hg, As et Se dans les différentes espèces végétales sont présentées en annexe D.

II-3.2 LE MERCURE DANS LES MACROPHYTES

Les statistiques descriptives des concentrations de mercure dans les macrophytes sont présentées dans le tableau II.25. Les concentrations sont exprimées en µg Hg/g ps.

Tableau II.25 : Statistiques descriptives des concentrations de Hg dans les macrophytes

Statistiques (µg Hg/g ps)	<i>P. stratiotes</i>	<i>E. crassipes</i>	Deux macrophytes
n	26	22	46
Moyenne	0,19	0,35	0,26
IC 95% de la moyenne	0,13 – 0,24	0,24 – 0,46	0,20 – 0,32
Moyenne tronquée à 5%	0,18	0,32	0,24
Médiane	0,19	0,31	0,21
Écart type	0,12	0,24	0,20
Min - max	0,01 – 0,49	0,01 – 1,02	0,01 – 1,02
Intervalle	0,48	0,93	1,01
Asymétrie	0,67	1,26	1,63
Aplatissement	0,01	1,61	3,59

II-3.2.1 Variations interspécifiques du Hg dans les macrophytes

La figure II.31 (a) montre que les concentrations de Hg des jacinthes d'eau (0,35 µg Hg/g ps) sont plus élevées et significativement différentes de celles des salades d'eau (0,19 µg Hg/g ps) ($t = -2,759$; $ddl = 44$; $p = 0,008$) indifféremment des lagunes considérées. Cependant par le test de Student, la différence est significative pour les végétaux de la lagune AbyN ($t = -2,44$; $ddl = 20$; $p = 0,24$) et ne l'est pas pour ceux de la lagune Tendo ($t = -1,316$; $ddl = 22$; $p = 0,202$) figure II.31(b).

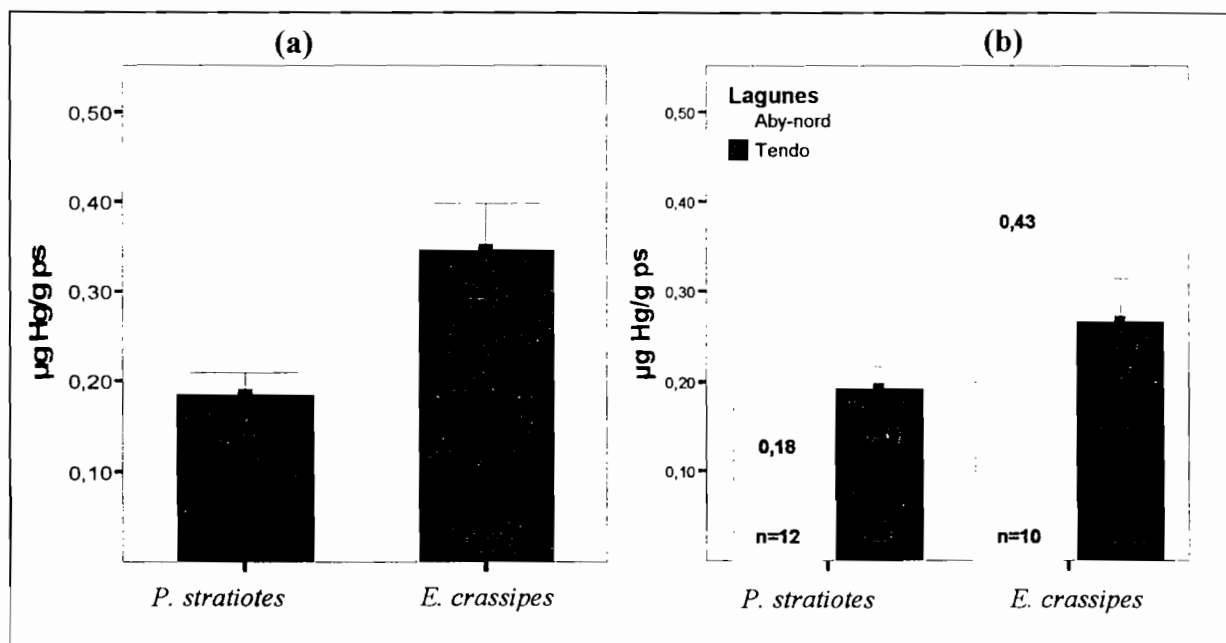


Figure II.31: Moyennes et erreur sur la moyenne des concentrations de Hg dans les macrophytes flottants (a) et en fonction des lagunes AbyN et Tendo (b).

II-3.2.2 Variations spatiales du Hg dans les macrophytes

Les concentrations de Hg dans les macrophytes en fonction de la lagune étudiée sont présentées dans la figure II.32. Les résultats montrent que les concentrations de Hg dans les macrophytes de la lagune AbyN sont supérieures à celle des lagunes Tendo. Cependant cette différence n'est pas significative (Test de Student, $t = -0,263$; $ddl = 30,56$; $p = 0,79$).

La répartition des valeurs en fonction des espèces montre que les concentrations mesurées dans les macrophytes de la lagune AbyN sont supérieures mais non significativement différentes de celles de la lagune Tendo.

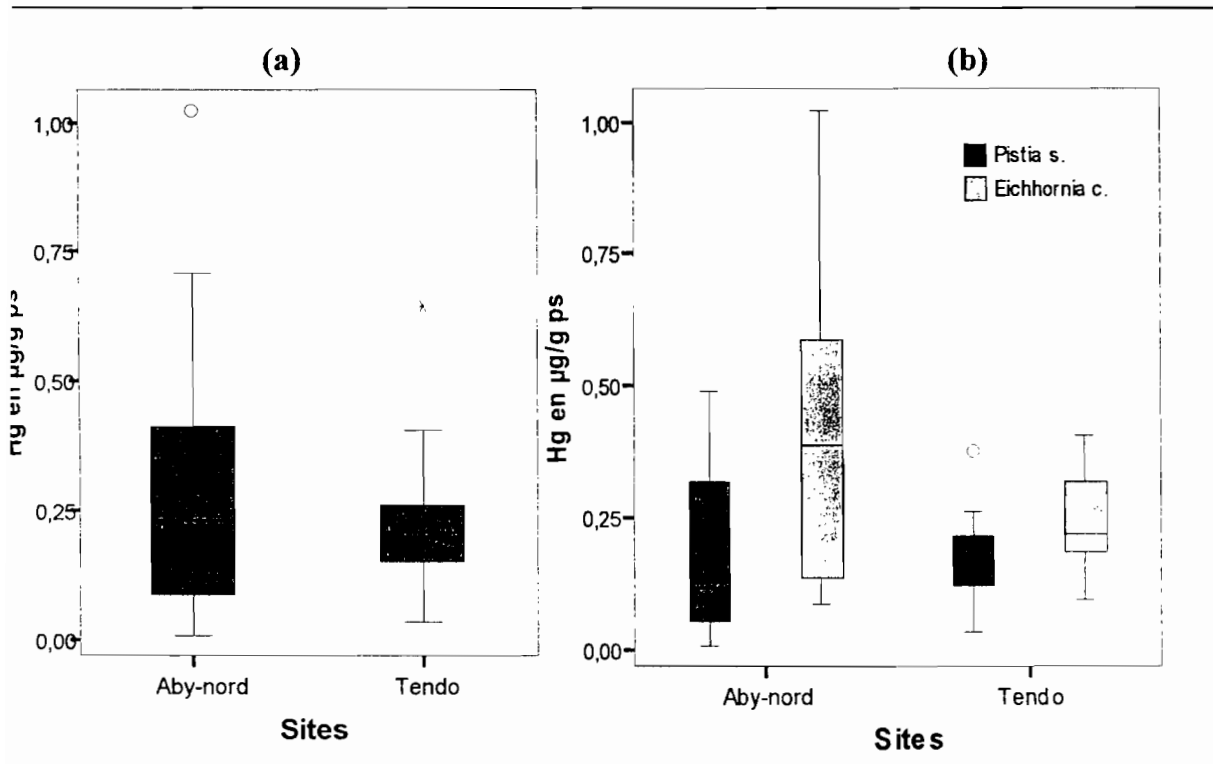


Figure II.32: Boxplots des concentrations de Hg dans les macrophytes en fonction des lagunes AbyN et Tendo.

II-3.2.3 Variations saisonnières du Hg dans les macrophytes

L'influence des saisons sur les concentrations de Hg dans les végétaux est représentée dans la figure II.33(a). Il apparaît que pour les jacinthes d'eau, les concentrations à la saison des pluies (0,36 µg/g ps) sont supérieures à celles de la saison sèche (0,26 µg/g ps); mais cette différence n'est pas significative (Student : $t = 0,748$; $ddl = 19$; $p = 0,464$). Pour la salade d'eau, les concentrations en Hg ne varient pas en fonction des saisons.

L'observation des variations saisonnières du Hg en fonction des lagunes donnée par la figure II.33(b), révèle que les jacinthes d'eau dans la lagune AbyN présentent des variations plus élevées que dans la lagune Tendo. Les concentrations de mercure dans *Pistia stratiotes* sont peu sensibles aux variations saisonnières indifféremment des sites. Les concentrations de Hg ont montré une variation spatiale et temporelle plus marquée chez les jacinthes d'eau (*Eichhornia crassipes*) particulièrement dans la lagune AbyN.

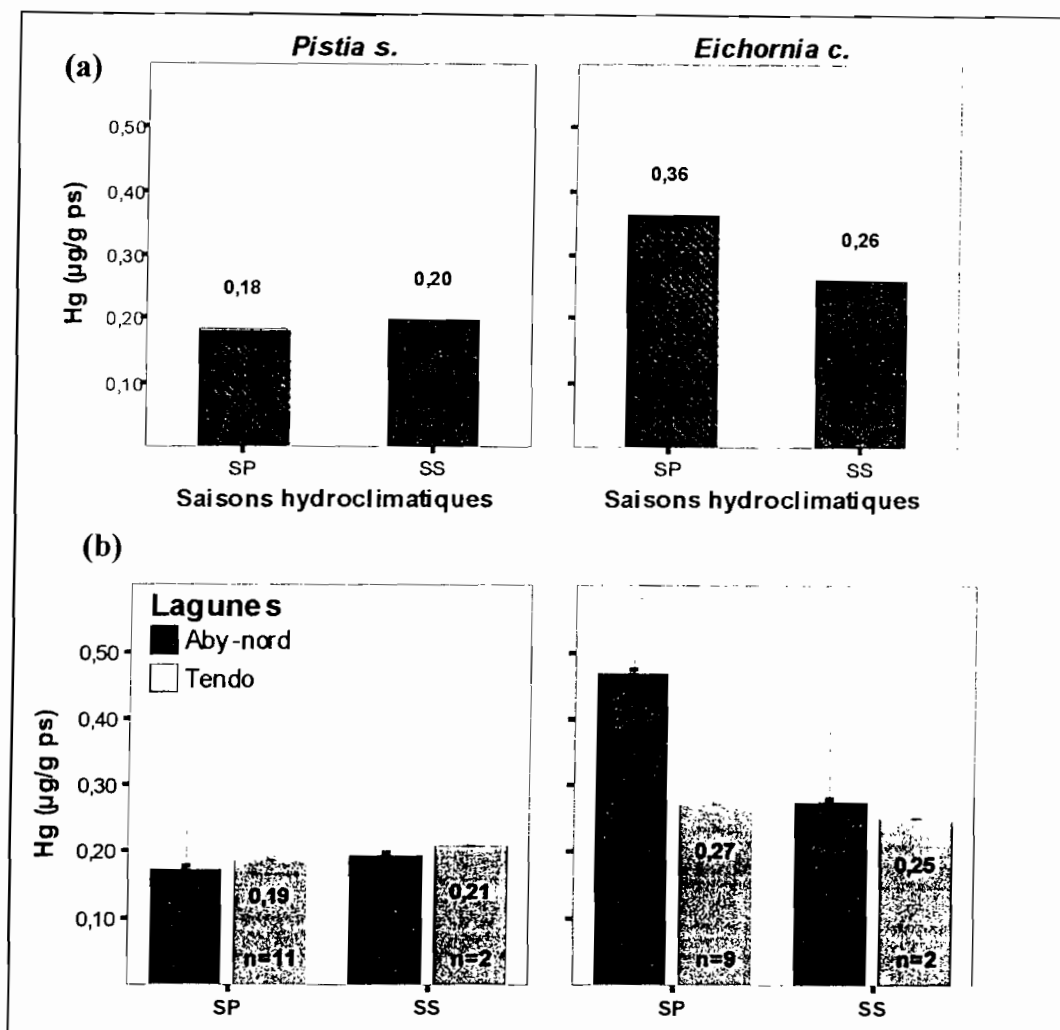


Figure II.33: Concentrations de Hg dans les macrophytes en fonction des saisons : valeurs moyennes (a) et valeurs en fonction des lagunes AbyN et Tendo (b).

II-3.2.4 Résumé des principaux résultats des concentrations en Hg dans les macrophytes

Les deux espèces de macrophytes flottants ont accumulé le mercure dans leurs tissus. L'accumulation dans la jacinthe d'eau *E. crassipes* ($0,35 \mu\text{g Hg/g ps}$) est plus importante et significativement différente de celle de la salade d'eau *P. stratiotes* ($0,19 \mu\text{g Hg/g ps}$). De plus cette dernière espèce a montré des variations saisonnières de ces concentrations en Hg. Les concentrations élevées observées à la saison des pluies pour les jacinthes d'eau ($0,47 \mu\text{g Hg/g ps}$) tendent à prouver que c'est à cette période que l'accumulation de Hg est plus importante dans les macrophytes.

II-3.3 L'ARSENIC DANS LES MACROPHYTES

Les concentrations d'arsenic des deux espèces variaient de 0,09 à 16,09 µg As/g ps (tableau II.26). La moyenne et la médiane sont respectivement de 2,27 et 1,36 µg As/g ps. La différence entre ces deux paramètres témoigne d'une distribution non normale des concentrations d'arsenic. La moyenne est influencée par les valeurs extrêmes et lorsqu'elle est tronquée à 5%, elle est égale à 1,72 µg As/g ps.

Tableau II.26 : Statistiques descriptives des concentrations d'arsenic dans les macrophytes *Pistia stratiotes* et *Eichhornia crassipes* de la lagune Aby.

Statistiques (µg As/g ps)	<i>P. stratiotes</i>	<i>E. crassipes</i>	Deux espèces
Moyenne	3,56	0,75	2,27
IC à 95% pour la moyenne	1,94 - 5,19	0,44 - 1,06	1,32 - 3,23
Moyenne tronquée à 5%	3,06	0,68	1,72
Médiane	2,42	0,50	1,36
Écart-type	4,02	0,71	3,29
Min - Max	0,22 - 16,09	0,09 - 2,67	0,09 - 16,09
Intervalle	15,87	2,58	16,00
Intervalle interquartile	2,19	0,73	2,08
Asymétrie	2,35	1,79	3,13
Aplatissement	5,34	2,95	10,70

II-3.3.1 Variations interspécifiques de l'arsenic des macrophytes

Les concentrations en arsenic des salades d'eau allaient de 1,94 à 15,19 µg As/g ps pour une moyenne de 3,56 µg As/g ps. Celles des jacinthes variaient de 0,44 à 1,06 µg As/g ps avec une moyenne de 0,75 µg As/g ps (tableau II.26). La distribution des concentrations d'arsenic dans les deux espèces de macrophytes est donnée par la figure II.34. Deux valeurs extrêmes de 16,1 et 15,4 µg As/g ps obtenues chez les salades d'eau ont été retirées de la figure.

La figure II.34 montre que les concentrations d'arsenic dans *Pistia stratiotes* sont plus élevées que dans *Eichhornia crassipes*. Les valeurs moyennes de la première plante, sont quatre fois supérieures à celle de la seconde. Le test de Student montre que la différence obtenue entre les deux espèces est très significative ($t = 5,18$, $ddl = 46$, $p < 0,001$).

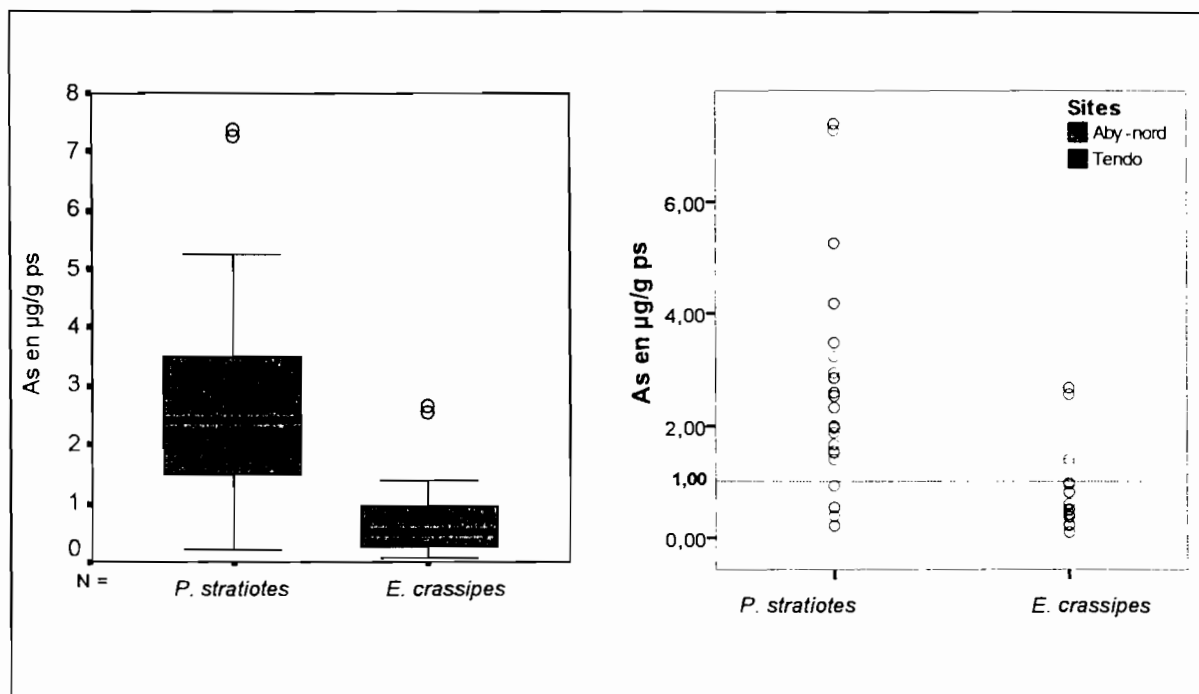


Figure II.34: Boxplot et Diagramme de dispersion des concentrations d'arsenic des macrophytes de la lagune Aby.

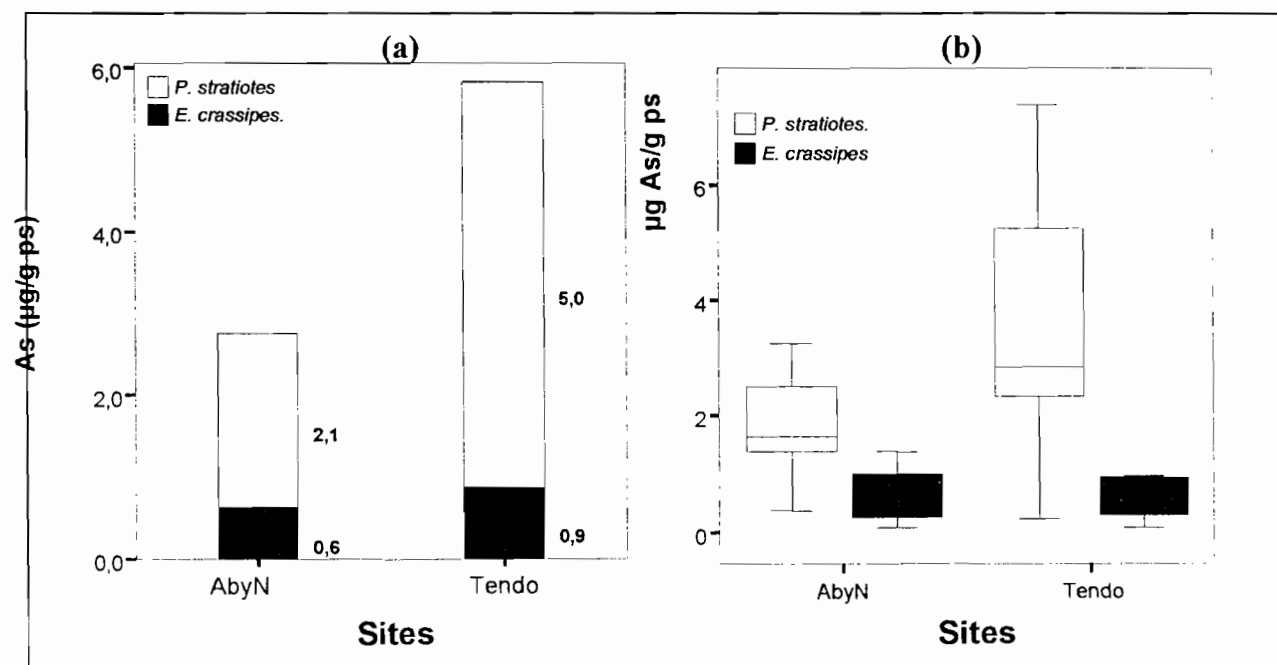


Figure II.35: Moyennes cumulées (a) et boxplot (b) de l'arsenic dans les macrophytes en fonction des lagunes.

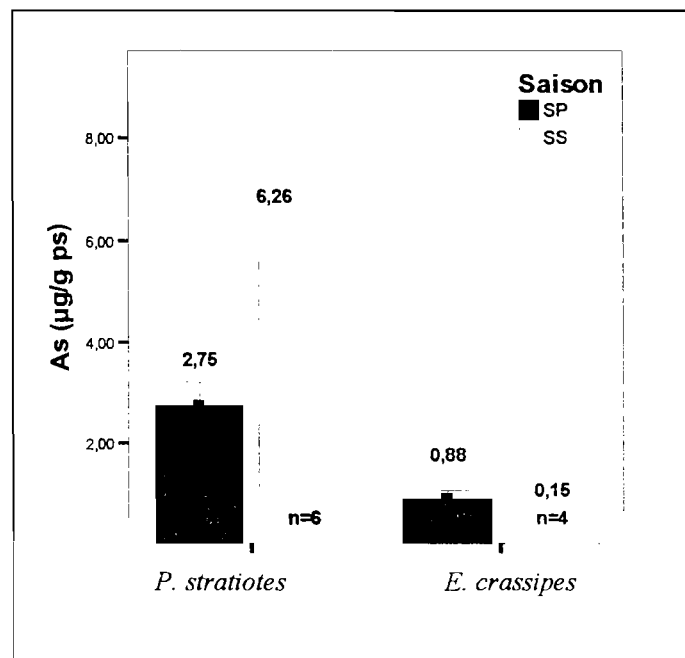
II-3.3.2 Variations spatiales des concentrations d'arsenic dans les macrophytes

Les concentrations moyennes cumulées d'As dans les macrophytes sont deux fois plus élevées dans la lagune Tendo (5,84 $\mu\text{g As/g ps}$) que dans la lagune AbyN (2,76 $\mu\text{g As/g ps}$) (figure II.35(a)). Afin d'apprécier la part de la variabilité des 2 plantes sur cette différence nous avons distingué leurs concentrations respectives dans chacune des lagunes. L'influence des sites est visible entre les lagunes pour *Pistia stratiotes* dans la figure II.35(b). Les concentrations de cette plante dans Tendo sont deux fois supérieures à celles de AbyN. Pour les jacinthes, la variation entre les sites n'est pas visible. Pour ces deux macrophytes, les échantillons collectés dans la lagune Tendo ont présenté des concentrations supérieures mais non significativement différentes de celles de la lagune AbyN au test de Student (*P. stratiotes* : $t = -1,502$, $\text{ddl}=24$, $p=0,14$; *E. crassipes* : $t = -0,438$, $\text{ddl}=20$, $p=0,66$). *P. stratiotes* présente une plus grande sensibilité à l'arsenic que *E. crassipes*.

II-3.3.3 Variations saisonnières des concentrations d'arsenic dans les macrophytes

Les concentrations d'As dans les macrophytes en fonction des saisons sont représentées dans la figure II.36.

Figure II.36: Moyennes et erreurs sur la moyenne des concentration en As dans les macrophytes en fonction des espèces et des saisons.



La figure II.36 permet d'observer que les concentrations en arsenic dans la salade d'eau sont plus élevées à la saison sèche, pour les jacinthes, le contraire est observé. Cette différence est significative chez les jacinthes *E. crassipes* ($t= 4,34$, $ddl=20$, $p<0,001$) et non significative chez les salades d'eau *P. stratiotes* ($t= -1,115$, $ddl=24$, $p=0,27$). La figure II.37 représente la répartition des concentrations d'arsenic en fonction des lagunes et des saisons. Elle permet de voir que les concentrations maximales pour les salades d'eau sont observées dans la lagune Tendo à la saison sèche.

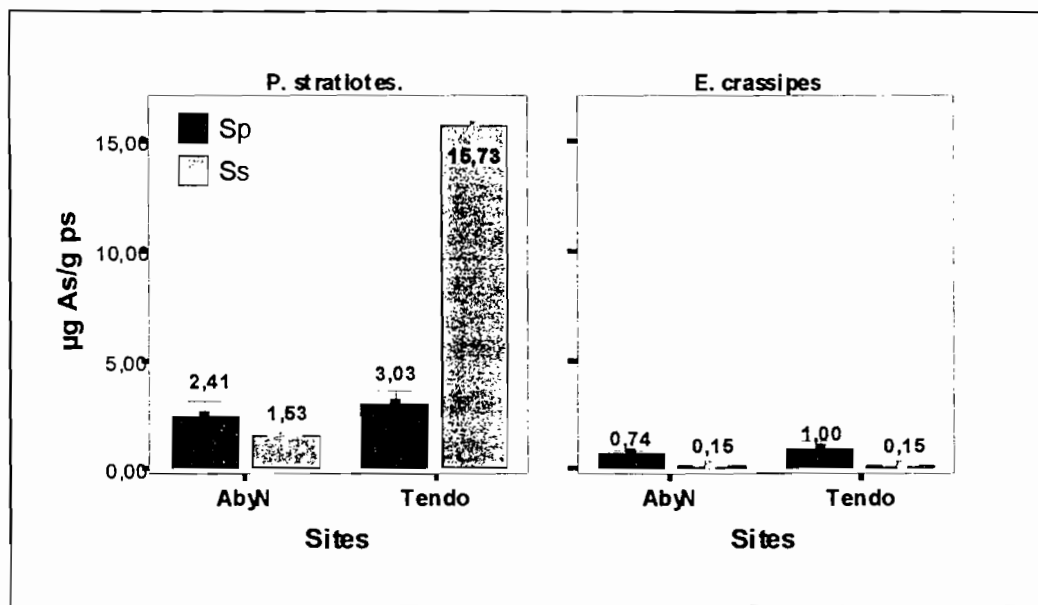


Figure II.37 : Moyennes et erreurs sur la moyenne d'As dans les macrophytes aux saisons sèches et des pluies dans les lagunes Tendo et AbyN

II-3.3.4 Résumé des principaux résultats des concentrations en As des macrophytes

Les macrophytes contiennent des concentrations d'arsenic variant de 0,09 – 16,09 µg As/g ps. La salade d'eau *P. stratiotes* présente une concentration médiane de 2,42 µg As/g ps (1,94 – 15,19) quatre fois plus élevée que celle des jacinthes 0,50 µg As/g ps (0,09 – 2,67). Sur le plan spatial, les concentrations d'arsenic sont supérieures dans les macrophytes à la saison sèche pour la lagune Tendo et à la saison des pluies pour la lagune AbyN.

La salade d'eau *P. stratiotes*, est un excellent accumulateur d'arsenic. De plus, elle présente une meilleure sensibilité aux variations spatiales et saisonnières de l'arsenic dans le milieu.

II-3.4 LE SÉLÉNIUM DANS LES MACROPHYTES

Les concentrations en Se dans les végétaux varient de 0,09 à 23,19 $\mu\text{g Se/g ps}$. La moyenne est de 1,85 et la médiane de 0,52 $\mu\text{g Se/g ps}$ (tableau II.27).

Tableau II.27 : Statistiques descriptives des concentrations de Se ($\mu\text{g Se/g ps}$) dans les macrophytes.

Statistiques	<i>P. stratiotes.</i>	<i>E. crassipes</i>	Ensemble (1)	Ensemble (2)
Moyenne	1,17	0,96	1,08	1,82
IC à 95%	0,52 – 1,81	0,13 – 1,79	0,58 – 1,57	0,64 – 3,01
Moyenne tronquée à 5%	0,91	0,61	0,77	1,04
Médiane	0,56	0,39	1,47	0,52
Écart type	1,60	1,77	1,66-	4,13-
Min. – max.	0,09 – 8,21	0,18 – 7,96	0,09 – 8,21	0,09 – 23,18
Intervalle	8,13	7,77	8,13	23,09

(1) Calculs sans les valeurs extrêmes

Afin de déterminer les concentrations moyennes dans les macrophytes, deux valeurs extrêmes (23,18 et 16,37 $\mu\text{g Se/g pf}$) mesurées chez les jacinthes d'eau, ont été éliminées. Ces deux valeurs ont été de plus exclues des analyses statistiques ultérieures. La moyenne et la médiane de l'ensemble des macrophytes sont alors respectivement égales à 1,08 et 0,47 $\mu\text{g Se/g ps}$.

II-3.4.1 Variations interspécifiques du sélénium dans les macrophytes

Les concentrations moyennes de Se dans les deux plantes sont présentées à la figure II.38.

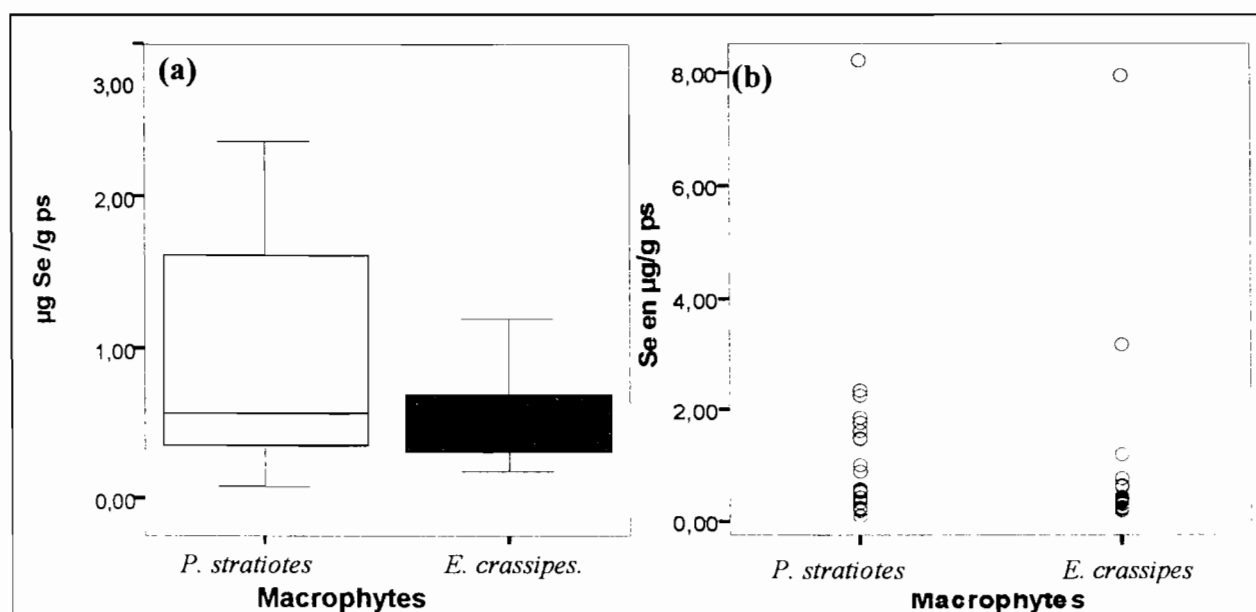


Figure II.38: Boxplots et diagramme de dispersion des concentrations de Se dans les espèces de macrophytes.

La distribution révèle que les salades d'eau présentent des concentrations en Se supérieures à celles des jacinthes d'eau, mais le test de Student ne nous permet pas de conclure que la différence est significative ($t=1,016$, $ddl=44$, $p=0,32$).

II-3.4.2 Variations spatiales du sélénium dans les macrophytes

La moyenne et l'erreur sur la moyenne du Se dans les végétaux de la lagune sont présentées dans la figure II.39. Les concentrations en sélénium sont plus élevées dans les macrophytes de la lagune AbyN. Cette différence est significative au test de Student pour les salades d'eau ($t=2,46$, $ddl=24$, $p=0,03$) et non significative pour les jacinthes ($t=0,44$, $ddl=18$, $p=0,67$).

Aucune différence de concentration en Se n'apparaît entre les deux macrophytes de la lagune Tendo, par contre dans la lagune AbyN, les concentrations en Se dans *P. stratiotes* sont supérieures à celles de *E. crassipes*.

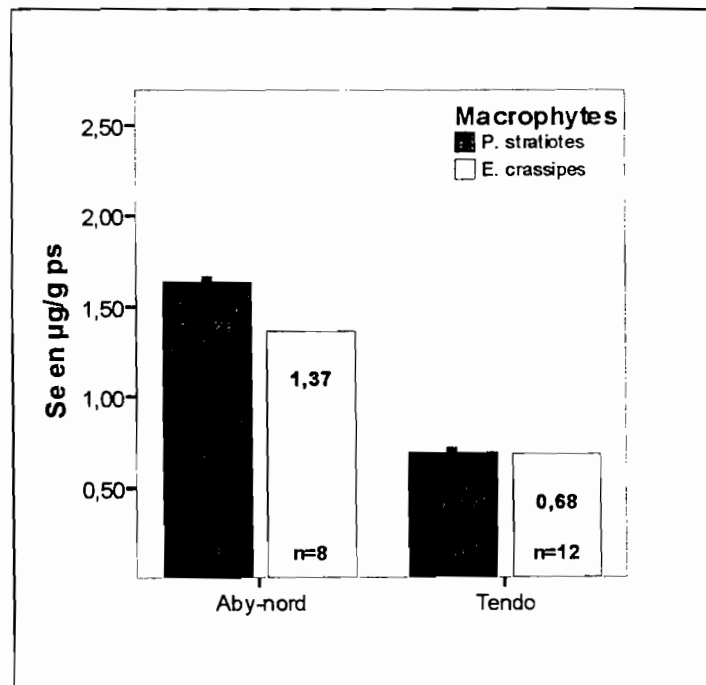


Figure II.39 : Moyennes et erreurs sur la moyenne du sélénium dans les macrophytes en fonction des lagunes

II-3.4.3 Variations saisonnières du sélénium dans les macrophytes

La figure II.40 montre les médianes des concentrations de Se dans les macrophytes selon les plantes, les sites et les saisons. Dans les salades d'eau (*P. stratiotes*), les concentrations en Se augmentent à la saison sèche dans les lagunes AbyN (0,55 – 1,55 µg Se/g ps) et Tendo (0,26 – 2,01 µg Se/g ps). Pour les jacinthes d'eau, les concentrations en Se sont supérieures à la saison sèche dans la lagune Tendo et inversement dans la lagune AbyN. Dans la lagune AbyN, c'est à la saison des pluies que les concentrations maximales ont été obtenues sur les jacinthes (23,2 µg Se/g ps) et sur les salades (8,21 µg Se/g ps).

Le test de Student montre que chez les salades d'eau les concentrations en Se sont significativement différentes d'une saison à l'autre ($t = -2,61$; $ddl=24$; $p=0,015$) tandis que cette variation est non significative chez les jacinthes.

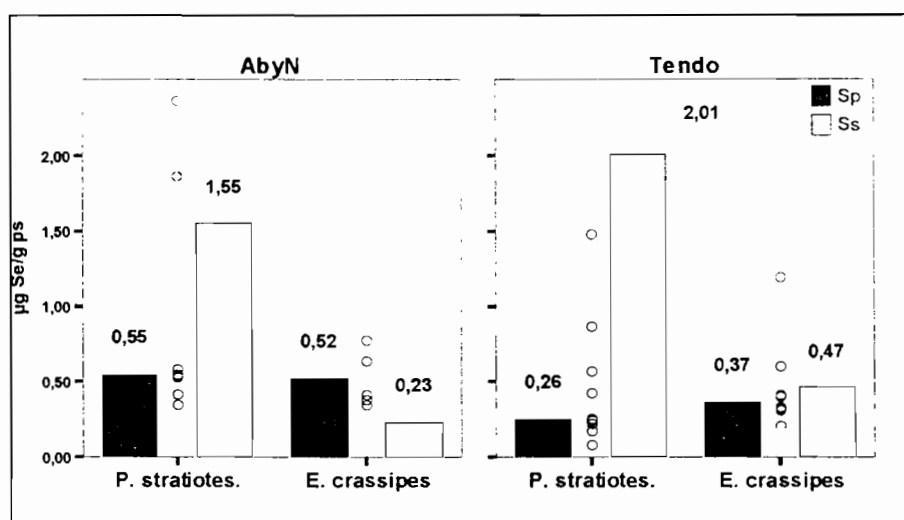


Figure II.40 : Médianes et diagramme de dispersion des concentrations en Se des macrophytes en fonction des saisons et des sites.

De plus à la saison sèche, dans la lagune AbyN, les concentrations en Se dans les salades sont supérieures et significativement différentes de celles des jacinthes ($t=9,183$; $ddl=4$; $p<0,001$). A la saison des pluies, cette différence n'apparaît pas.

II-3.4.4 Résumé des principaux résultats des concentrations en sélénium dans les macrophytes

Les concentrations en Se dans les macrophytes varient de 0,09 à 23,19 µg Se/g ps. Les salades d'eau présentent des concentrations supérieures mais pas statistiquement différentes de celles jacinthes. Les macrophytes présentent des variations spatiales et saisonnières de leurs concentrations. Dans la lagune AbyN, leurs concentrations sont supérieures à celles de la lagune Tendo et cette différence est significative pour les salades d'eau. Cette espèce a également montré une augmentation significative de ces concentrations en Se à la saison sèche dans les deux sites. Au contraire, les concentrations en Se des jacinthes montrent peu de variations saisonnières.

II-4 MERCURE, ARSENIC ET LE SÉLÉNIUM DANS LES POISSONS ET LES MOLLUSQUES DE LA LAGUNE

II-4.1 RAPPEL DES VALEURS DE RÉFÉRENCE

Le tableau suivant constitue un rappel des valeurs ubiquitaires et de référence du Hg, As et Se total dans le faune aquatique. Toutes les concentrations sont données en µg/g de matière fraîche sauf indication contraire.

Tableau II.28 : Valeurs ubiquitaires et de référence du Hg, As et Se dans la faune aquatique

	Sources	Valeurs µg/g pf	Références
Mercure	Valeur guide et seuil de tolérance de FDA, Canada, Brésil	0,5	[IPCS, 1990 ; UNEP, 2002]
	Seuil de contamination WHO/IPCS, EPA	0,5	
	Valeur seuil des poissons d'eau douce	0,3	
	Valeur seuil pour les résidus dans les tissus des espèces piscivores	1	
	Valeur seuil (Finlande, Suède et Japon)	1	
	Valeur guide de MeHg dans les poissons pour la protection des espèces piscivores –US EPA	0,07 -0,3	[Pirrone <i>et al.</i> , 2001]
	Valeur guide de MeHg dans les poissons pour la protection de la faune - Canada	<0,03	
	Concentrations causant des effets adverses reproductifs sur les oiseaux piscivores		
	Concentrations ubiquitaires dans les poissons	0,05 à 0,3	
	Alimentation : Dose journalière tolérable de Hg - OMS, Canada (µg Hg/kg poids corporel) - Canada femme en âge de procréer et enfant - EPA adulte (µg MeHg/kg poids corporel)	0,47 0,2 MeHg 0,1 MeHg	
Arsenic	Concentration maximum autorisée dans les poissons	2	[Eisler, 1994]
	Concentrations dans les tissus provoquant des effets adverses sur le biota aquatique	1,3 – 5	[Eisler, 1994]
	Concentration totale autorisée dans l'alimentation humaine	< 0,5 (ps)	[Eisler, 1994]
	Concentrations autorisées dans les aliments provenant du milieu marin :	6	[Eisler, 1994]
	Hong Kong tissus comestibles des poissons mollusques et crustacés	10	
	Yougoslavie parties comestibles des poissons mollusques et crustacés	2 4	[Eisler, 1994]
	Critère de protection sanitaire en Se pour les poissons dulcicoles	> 1,3 120	[Eisler, 1994]
	Concentrations moyennes dans les poissons dulcicoles	0,54	[Eisler, 1994]
	FAO/WHO Dose journalière tolérable pour un sujet de 68 kg	142,8 µg/j	[UNEP, 2002]
	Conc. = EPA 10 ⁻⁵ risk	0,06	[US EPA, 2000]
	EPA non cancer hazard Quotient=1	3,2	
	FDA guidance action/tolerance level	68	

	Sources	Valeurs µg/g pf	Références
Sélénium	Valeur toxicologique de référence	0,4 - 15	[IPCS, 1987]
	Concentrations dans les tissus provoquant des effets adverses sur la faune aquatique	5 - 15	[Lemly, 1993]
	Valeur limite pour une toxicité chronique par l'alimentation des poissons d'eau douce et des oiseaux aquatiques	3 - 5 µg/g	[US EPA, 1998] [Lemly, 1993].
	WHO DJTP adultes	0,9 µg/kg	[IPCS, 1987]

II-4.2 CARACTÉRISTIQUES DES POISSONS

Les longueurs des poissons et leurs masses en fonction des espèces sont présentées dans le tableau II.29

Tableau II.29 : Statistiques descriptives des longueurs à la fourche et des masses en fonction des tilapias (a), des machoïrons (b) et des autres poissons (c)

Espèces	Statistiques	Longueur à la fourche (cm)			Masse (g)		
		AbyN	Tendo	Total	AbyN	Tendo	Total
Tilapias (a)	N	35	32	67	35	32	67
	Moyenne	17	16	17	172	173	172
	Écart-type	5	3	4	95	134	115
	Médiane	18	16	17	130	194	152
	Min - Max	6 - 27	12,5 - 25	6 - 27	73 - 379	37 - 591	37 - 591
	Test Student	t=0,620, ddl=54,81, p=0,59			t=-0,04, ddl=65, p=0,97		
Machoïrons (b)	N	25	15	40	25	15	40
	Moyenne	24	18	22	243	97	189
	Écart-type	4	4	5	121	74	127
	Médiane	24	18	21	232	80	150
	Min - Max	18 - 32	13 - 27	13 - 32	119 - 580	25 - 310	25 - 580
	Test Student	t=4,816 ; ddl=38 ; p<0,01			t=4,206 ; ddl=38 ; p<0,01		

(c) Statistiques	<i>Trachinotus teraia</i> (n=8)		<i>Elops lacerta</i> (n=2)	
	Longueur (cm)	masse (g)	Longueur (cm)	masse (g)
Moyenne	19	167	32	484
Écart-type	1	9	3	27
Médiane	19	170	32	484
Min - Max.	19 - 20	155 - 174	30 - 34	465 - 503

Les longueurs à la fourche et les masses des tilapias des lagunes AbyN et Tendo ne sont pas différentes par le test de Student (tableau II.29a). La masse et la longueur à la fourche sont faiblement corrélées par le test de corrélation de Spearman ($r=0,27$, $p=0,026$, $n=67$).

Les machoïrons de la lagune AbyN présentent des masses et des longueurs plus importantes que ceux de la lagune Tendo (tableau II.29b). Il existe une grande corrélation entre la masse et la longueur à la fourche par le test de corrélation de Spearman ($r=0,969$, $p<0,01$, $n=40$).

II-4.3 LE MERCURE DANS LES POISSONS ET LES MOLLUSQUES

II-4.3.1 Valeurs générales

Les résultats analytiques de Hg dans les muscles des différents poissons et mollusques sont contenus en annexe D. Les concentrations de Hg présentées dans le tableau II.30 varient de 0,01 à 1,44 $\mu\text{g Hg/g pf}$. La moyenne et la médiane sont respectivement égales à 0,09 et 0,04 $\mu\text{g Hg/g pf}$. La répartition en fonction des divers poissons et mollusques est donnée sur la figure II.41.

Tableau II.30: Statistiques descriptives des concentrations de Hg dans les poissons et les mollusques.

Statistiques	Mercure ($\mu\text{g Hg/g pf}$)
Moyenne	0,09
Borne inférieure	0,06 - 0,13
Moyenne tronquée à 5%	0,06
Médiane	0,04
Écart type	0,20
95 ^{ème} centile	0,44
Min - Max	0,01 - 1,44
Asymétrie	4,38
Aplatissement	21,72

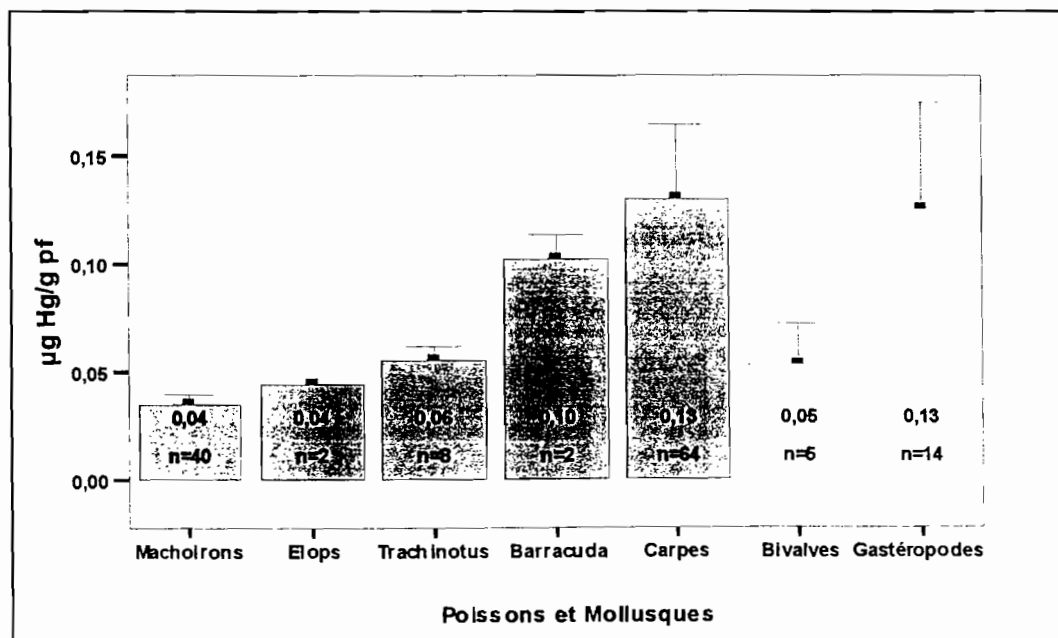


Figure II.41 : Concentrations de Hg en fonction des divers poissons et mollusques.

Parmi les poissons, les concentrations moyennes de Hg étaient plus élevées chez les tilapias et les barracudas. De même, parmi les mollusques, les gastéropodes présentaient les concentrations maximales.

II-4.3.2 Le mercure dans les tilapias (*Tilapia guineensis*)

Les concentrations de Hg chez *Tilapia guineensis* varient de 0,01 à 1,44 µg Hg/g pf. La moyenne est de 0,04 et la médiane de 0,02 µg Hg/g pf. La longueur à la fourche des poissons est corrélée avec la concentration de Hg ($r=0,30$, $p=0,015$, $n=64$).

II-4.3.2.1 Variations spatiales du Hg dans les tilapias

Les paramètres statistiques de distribution du Hg dans les muscles des tilapias sont donnés par le tableau II.31 respectivement pour les lagunes AbyN, Tendo et l'ensemble Aby.

Tableau II.31: Statistiques descriptives des concentrations de Hg des tilapias.

(µg Hg/g pf)	AbyN	Tendo	Ensemble Aby
Moyenne	0,22	0,03	0,13
IC à 95% de la moyenne	0,10 - 0,34	0,02 - 0,04	0,06 - 0,20
Moyenne tronquée à 5%	0,18	0,02	0,08
Médiane	0,07	0,02	0,04
Écart type	0,35	0,02	0,27
95 ^{ème} centile	1,13	0,08	0,90
Min.- max.	0,01 - 1,44	0,01 - 0,11	0,01 - 1,44
Intervalle	1,43	0,10	1,43

Les deux groupes de *tilapia* ne présentent pas de différence entre leur masse et leur longueur à la fourche, ils sont donc comparables. Les concentrations de Hg dans les tilapias de AbyN sont plus élevées et significativement différentes de celles de la lagune Tendo au test de Student ($t= 4,16$, $ddl= 62$, $p<0,001$). La figure II.42 représente le boxplot des concentrations de Hg dans *T. guineensis* dans les lagunes AbyN et Tendo

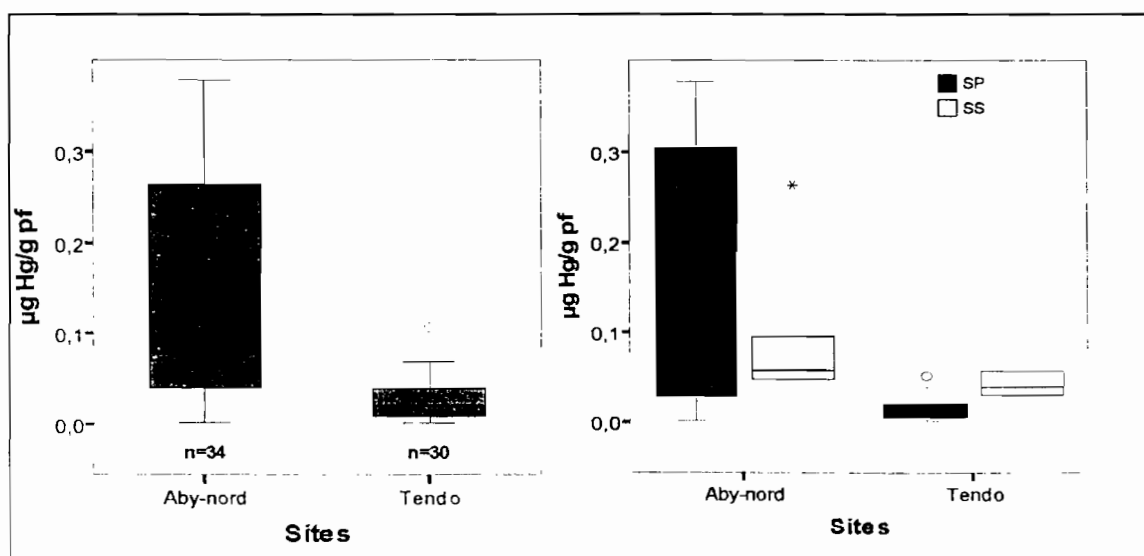


Figure II.42: Boxplot des concentrations de Hg dans les muscles de *T. guineensis* selon les lagunes AbyN et Tendo et en fonction des saisons.

II-4.3.2.2 Variations saisonnières du Hg dans les tilapias

Le tableau II.33 donne les concentrations de Hg dans les *tilapias* à la saison des pluies et à la saison sèche en fonction des lagunes AbyN, Tendo et pour l'ensemble des deux lagunes.

Tableau II.32: Moyenne, écart type et médiane, des concentrations de Hg des tilapias en fonction des lagunes et des saisons.

µg Hg/g pf	Aby		Tendo		Total	
	Sp	Ss	Sp	Ss	Sp	Ss
n	25	9	19	11	44	20
Moyenne	0,27	0,08	0,02	0,05	0,16	0,06
Écart type	0,39	0,07	0,01	0,02	0,03	0,05
Médiane	0,08		0,06		0,03	0,05
Test de Student (Sp/Ss)	t=-0,36, ddl=31,98 p=0,71		t=-5,505, ddl=27,752 p<0,001		t=-1,403, ddl=62, p=0,31	

Les données de la saison des pluies correspondent à la somme des sujets prélevés à la Sp1 et à la Sp2. Ce regroupement a été fait parce que le test de Student n'a pas mis en évidence une différence significative entre les résultats des deux campagnes. L'analyse des données en fonction des sites et des saisons, fait apparaître que dans la lagune Tendo, les concentrations de Hg dans les tilapias sont plus élevées à la saison sèche et significativement différentes ($p < 0,001$) de celles observées à la saison des pluies (tableau II.32). Dans la lagune Aby, les concentrations à la saison des pluies sont plus élevées mais pas différentes au risque de 5%.

II-4.3.3 Le mercure dans les machoirons (*Chrysichthys sp*)

Le Hg dans les muscles des 40 spécimens de machoirons variaient de 0,02 à 0,13 µg/g pf. La concentration de Hg dans les muscles est corrélée avec la longueur à la fourche ($r=0,40$, $p=0,01$, $n=40$) et la masse des poissons ($r=0,41$, $p < 0,001$, $n=40$).

II-4.3.3.1 Variations spatiales du Hg dans les machoirons

La distribution des concentrations de Hg dans les muscles des machoirons est donnée par le tableau II.34 respectivement pour les lagunes AbyN et Tendo.

Tableau II.33: Statistiques descriptives des concentrations de Hg dans les muscles des machoirons.

Statistiques ($\mu\text{g Hg/g pf}$)	AbyN	Tendo	Total
n	25	15	40
Moyenne	0,04	0,03	0,04
IC à 95% de la moyenne	0,03 - 0,05	0,02 - 0,05	0,03 - 0,04
Moyenne tronquée à 5%	0,03	0,03	0,03
Médiane	0,03	0,03	0,03
Écart type	0,03	0,03	0,03
90 ^{ème} centile	0,07	0,08	0,06
Min.- max.	0,01 - 0,13	0,01 - 0,13	0,01 - 0,13
Intervalle	0,12	0,12	0,12

Les concentrations moyennes de Hg dans les muscles des machoirons sont sensiblement égales dans les lagunes AbyN (0,04 $\mu\text{g Hg/g pf}$) et Tendo (0,03 $\mu\text{g Hg/g pf}$). En effet, aucune différence significative n'a été observée à l'issu du test de Student ($t=0,835$, $ddl=38$, $p=0,40$).

II-4.3.3.2 Variations saisonnières du Hg dans les machoirons

La figure II.43 révèle que dans *Chrysichthys sp*, les concentrations de Hg dans les muscles à la saison sèche (0,04 $\mu\text{g Hg/g pf}$) sont supérieures et significativement différentes de celles mesurées à la saison des pluies (0,03 $\mu\text{g Hg/g pf}$) au test de Student ($t=-2,849$, $ddl=20,59$, $p=0,01$).

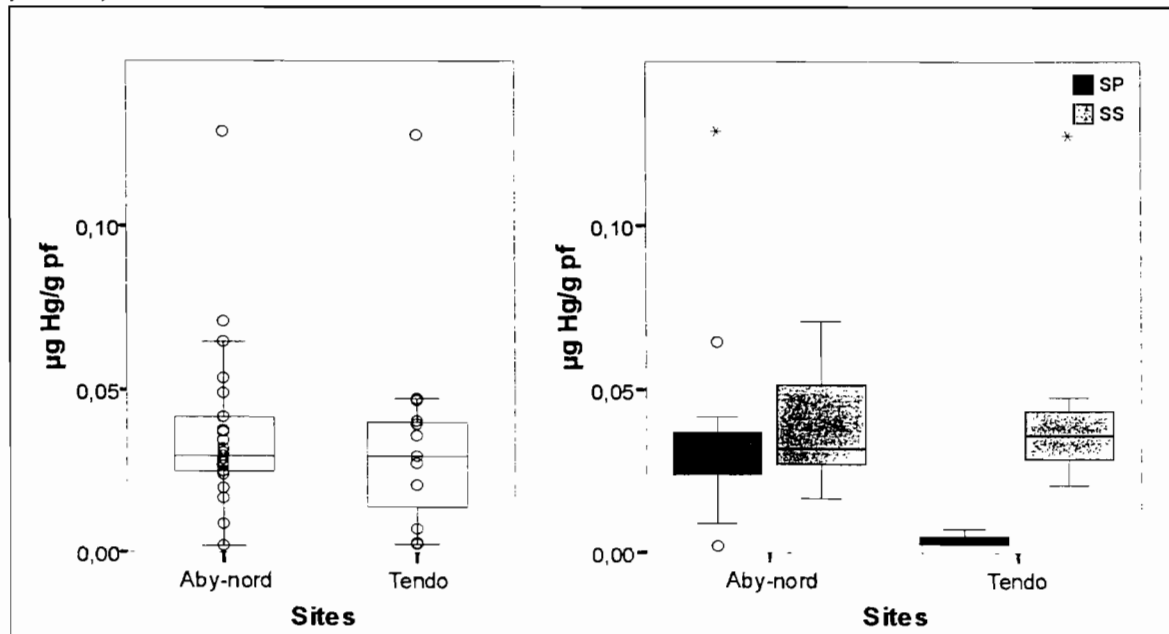


Figure II.43 : Concentrations de Hg des machoirons en fonction des sites et des saisons

II-4.3.4 Le mercure dans les autres poissons (*Trachinotus teraia*, *Elops lacerta*, *Sphyraena sp*)

Les concentrations des trois poissons recueillis dans la lagune AbyN sont présentées dans le tableau II.34.

Tableau II.34: Statistiques descriptives des concentrations de Hg selon les espèces de poissons.

Statistiques ($\mu\text{g/g ps}$)	Mademoiselle <i>Trachinotus teraia</i>	Elops <i>Elops lacerta</i>	Barracuda <i>Sphyraena sp</i>
n	8	2	2
Moyenne	0,06	0,04	0,10
IC à 95% de la moyenne	0,04 - 0,07	0,04 - 0,05	0,04 - 0,25
Médiane	0,05	0,04	0,10
Min.-max.	0,04 - 0,09	0,04 - 0,05	0,09 - 0,11

Les barracudas (*Sphyraena sp.*) présentent des concentrations plus importantes que les deux autres poissons, sans toutefois excéder la valeur seuil de $0,5 \mu\text{g Hg/g pf}$ recommandée par l'OMS (figure II.44).

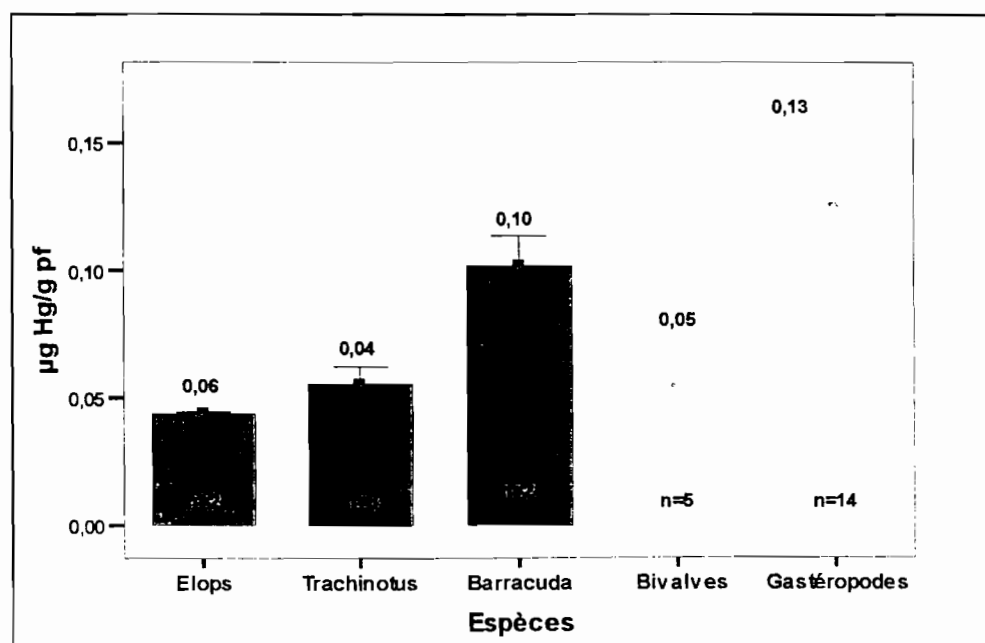


Figure II.44: Moyennes et erreurs standard des concentrations de Hg des poissons et des mollusques de la lagune AbyN.

II-4.3.5 Le mercure dans les bivalves et gastéropodes

Les 5 échantillons de bivalves *Corbula trigona* et les 14 de gastéropodes *Pachymelania fusca* présentent des concentrations en Hg consignées dans le tableau II.35.

Tableau II.35: Statistiques descriptives des concentrations de Hg des mollusques (bivalves et gastéropodes)

Statistiques ($\mu\text{g Hg/g pf}$)	Bivalves		Gastéropodes	
	AbyN	AbyN	Tendo	
Sites	AbyN	AbyN	Tendo	
n	5	11	3	
Moyenne (sd)	0,05 (0,04)	0,05 (0,13)	0,39 (0,10)	
Médiane	0,03	0,02	0,43	
Min. - Max	0,02 – 0,11	0,01 – 0,44	0,27 – 0,45	
Intervalle	0,09	0,43	0,18	

La figure II.44 représente les concentrations de Hg dans les mollusques des lagunes AbyN et Tendo. Les gastéropodes de la lagune AbyN ($0,39 \mu\text{g Hg/g pf}$) présentent des concentrations en Hg quatre fois supérieures à celles des gastéropodes prélevés dans la lagune Tendo ($0,02 \mu\text{g Hg/g pf}$).

II-4.3.6 Résumé des principaux résultats des concentrations en mercure dans les poissons et les mollusques

Parmi les organismes recueillis dans l'ensemble lagunaire Aby, les tilapias parmi les poissons et les gastéropodes parmi les mollusques apparaissent comme les plus contaminés en Hg.

Les concentrations en mercure dans les muscles des tilapias (*Tilapia guineensis*) de la lagune AbyN sont plus élevées ($0,22 \mu\text{g Hg/g pf}$) et différentes de celles des tilapias de Tendo ($0,03 \mu\text{g Hg/g pf}$). Ces concentrations en Hg sont influencées par les saisons, les augmentations surviennent pour la lagune AbyN à la saison des pluies ($0,08$ à $0,27 \mu\text{g Hg/g pf}$) et pour la lagune Tendo à la saison sèche ($0,02$ à $0,05 \mu\text{g Hg/g pf}$).

Les machoirons (*Chrysichthys sp*) présentent des concentrations plus faibles que les tilapias. À la saison sèche, leurs concentrations en Hg présentent des variations positives et significativement différentes ($0,03$ à $0,04 \mu\text{g Hg/g pf}$). Par contre, aucune différence n'a été observée entre les échantillons des deux lagunes.

Les gastéropodes benthiques (*Pachymelania fusca*) de la lagune Tendo ont des concentrations de Hg supérieures (0,39 µg Hg/g pf) à ceux prélevés dans la lagune AbyN (0,05 µg Hg/g pf). Les gastéropodes présentent des concentrations plus élevées que les bivalves benthiques (*Corbula trigona*).

II-4.4 L'ARSENIC DANS LES POISSONS ET MOLLUSQUES

Les concentrations moyennes d'As dans les muscles des 139 échantillons d'organismes lagunaires varient de 0,01 à 1,26 $\mu\text{g As/g pf}$. La moyenne et la médiane sont égales à 0,17 et 0,06 $\mu\text{g As/g pf}$. La répartition des concentrations d'arsenic dans les tissus en fonction des organismes est représentée à la figure II.45. Les valeurs sont exprimées en $\mu\text{g As/g pf}$.

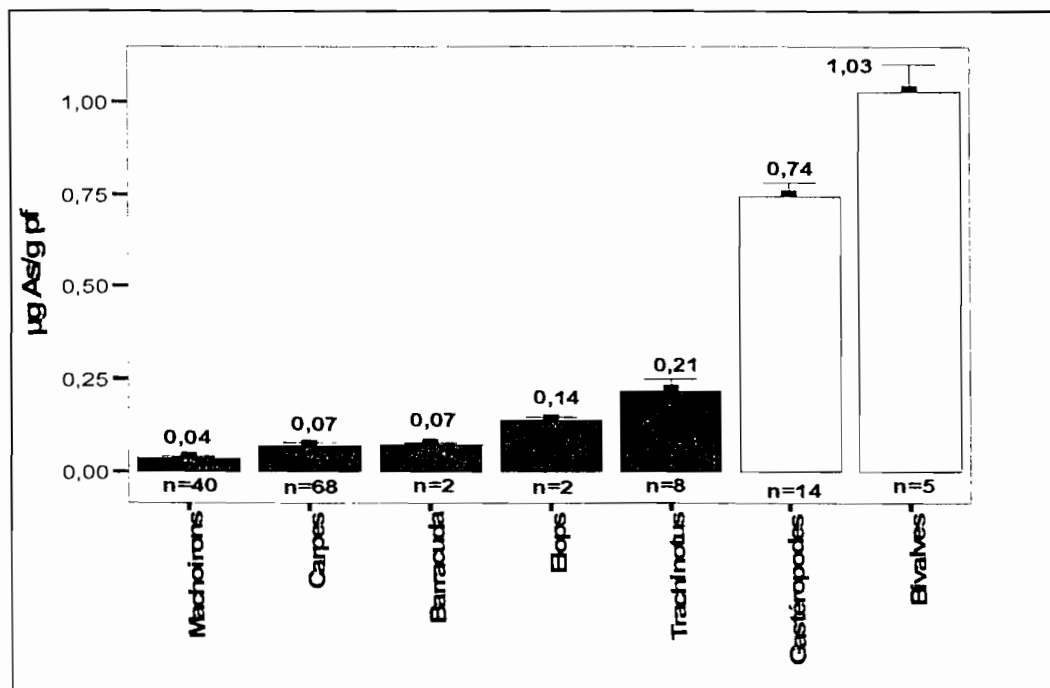


Figure II.45 : Moyennes et erreurs standards des concentrations d'As dans les organismes de la lagune Aby.

Les mollusques bivalves et les gastéropodes présentaient des concentrations d'arsenic plus élevées et significativement différentes de celles des poissons (ANOVA : $F=5,97$, $ddl=6$, $p < 0,01$). Parmi les poissons, *Trachinotus teraia* (Mademoiselle) et *Elops lacerta* possédaient les concentrations d'As les plus élevées.

II-4.4.1 L'arsenic dans les tilapias (*Tilapia guineensis*)

Dans les tilapias, les concentrations moyennes d'As sont égales à de 0,07 µg As/g pf et la valeur maximale de 0,31 µg As/g pf d'As total (tableau II.37).

II-4.4.1.1 Variations spatiales d'arsenic dans les tilapias

La répartition des concentrations d'As dans les muscles des poissons en fonction des lagunes est détaillée dans le tableau II.36. Le test de Student ($t=-3,870$, $ddl=43,24$, $p<0,01$) sur les deux échantillons fait apparaître que les concentrations dans la lagune Tendo (0,08 µg As/g pf) sont significativement plus élevées que celles de la lagune AbyN (0,06 µg As/g pf) (figure II.46).

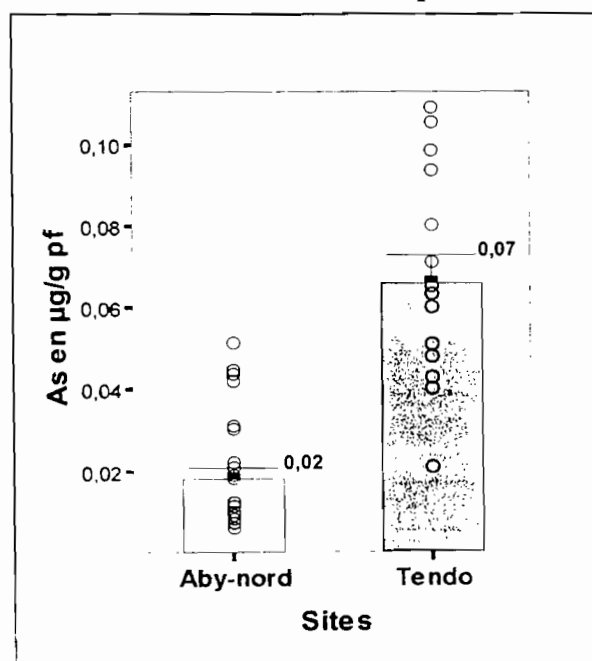
Tableau II.36: Statistiques descriptives des concentrations d'As dans *T. guineensis*

Statistiques (µg As/g pf)	AbyN	Tendo	Total
n	35	33	68
Moyenne	0,06	0,08	0,07
IC à 95% de la moyenne	0,03 - 0,08	0,05 - 0,10	0,05 - 0,08
Moyenne tronquée à 5%	0,05	0,07	0,06
Médiane	0,03	0,06	0,05
Écart type	0,07	0,07	0,07
90 ^{ème} centile	0,19	0,20	0,19
Min - max.	0,01 - 0,24	0,03 - 0,31	0,01 - 0,31
Intervalle	0,23	0,28	0,30
Intervalle interquartile	0,06	0,03	0,05

II-4.4.1.2 Variations saisonnières d'arsenic dans les tilapias

Les concentrations moyennes d'As dans les tilapias en fonction des saisons et des sites sont représentées à la figure II.47. Dans la lagune AbyN, les concentrations d'As dans les tilapias à la saison des pluies (0,27 µg As/g pf) sont plus élevées et différentes de celles de la saison sèche (0,08 µg As/g pf) ($t=4,61$, $ddl=33$, $p<0,01$).

Figure II.46 : Moyennes et erreurs sur la moyenne des concentrations d'As dans les muscles de *T. guineensis* des lagunes AbyN et Tendo



Pour les tilapias de la lagune Tendo, l'évolution est contraire et les concentrations ne varient pas significativement entre les saisons. L'arsenic est plus élevé dans les muscles des tilapias de la lagune AbyN et augmente de façon significative à la faveur de la saison des pluies. Les spécimens de la lagune Tendo présentent des concentrations plus faibles.

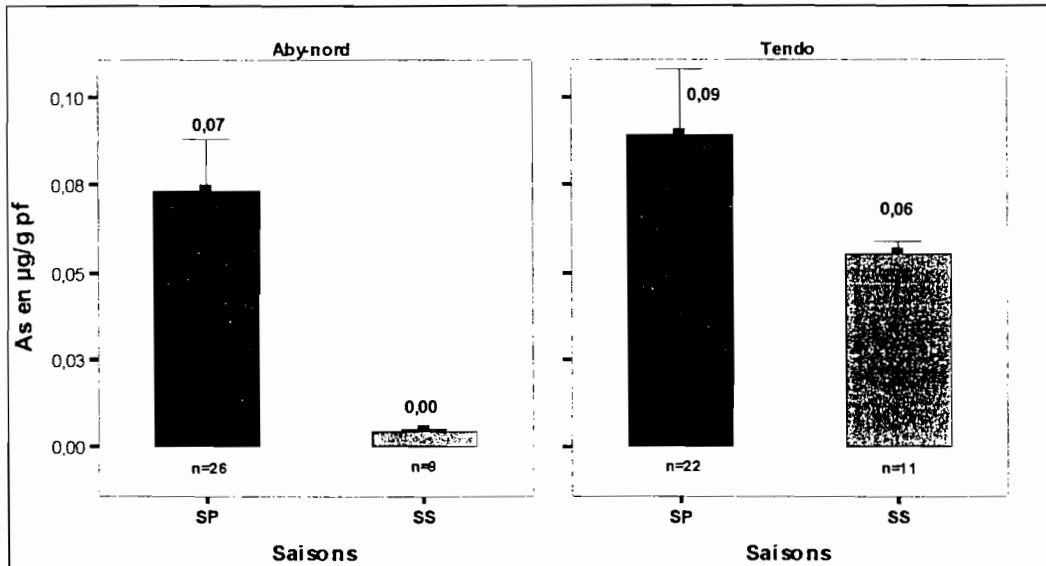


Figure II.47 : Moyennes et erreurs sur la moyenne d'As dans *T. guineensis* dans les lagunes AbyN et Tendo en fonction des saisons.

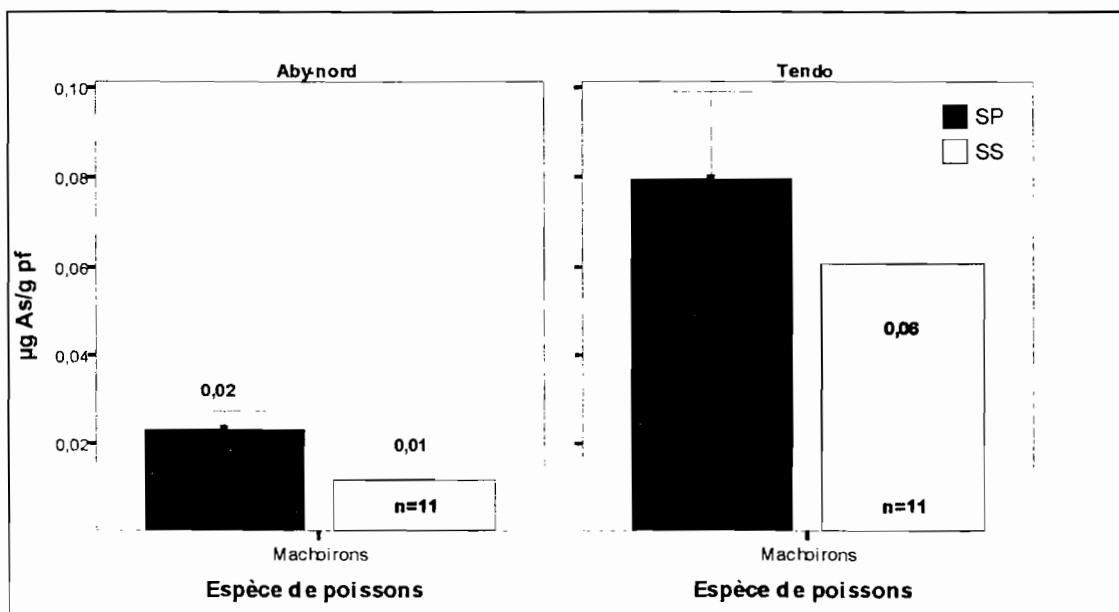


Figure II.48: Moyennes et erreurs sur la moyenne des concentrations d'arsenic dans les muscles de *Chrysichthys sp* en fonction des saisons et des lagunes AbyN et Tendo.

II-4.4.2 Arsenic dans les machoiron (Chrysichthys sp)

Dans les muscles des machoiron, la moyenne, la médiane et la valeur maximale des concentrations d'arsenic étaient respectivement de 0,07, 0,03 et 0,11 µg As/g pf (tableau II.37). L'arsenic dans les muscles est négativement corrélé avec la longueur à la fourche ($r = -0,471$, $p = 0,02$, $n = 40$) et la masse des poissons ($r = -0,53$, $p < 0,01$, $n = 40$).

II-4.4.2.1 Variations spatiales d'arsenic dans les machoiron

Tableau II.37: Concentrations d'As dans les muscles de *Chrysichthys sp* des lagunes AbyN et Tendo

Statistiques (µg As/g pf)	AbyN	Tendo	Total
n	25	15	40
Moyenne	0,02	0,07	0,04
IC à 95% de la moyenne	0,01 – 0,02	0,05 – 0,08	0,03 – 0,05
Moyenne tronquée à 5%	0,02	0,07	0,03
Médiane	0,01	0,06	0,03
Écart type	0,01	0,03	0,03
90 ^{ème} centile	0,04	0,11	0,09
Min. – max.	0,01 – 0,05	0,02 – 0,11	0,01 – 0,11
Intervalle	0,05	0,05	0,10

Les concentrations d'arsenic des poissons dans la lagune Tendo sont plus élevées et significativement différentes de celles des poissons de la lagune AbyN (Test de Student $t = -7,966$, $ddl = 37,83$, $p < 0,001$).

II-4.4.2.2 Variations saisonnières d'arsenic dans les machoiron

Les concentrations d'arsenic à la saison des pluies et à la saison sèche sont représentées dans la figure II.48.

Le passage de la saison pluvieuse à la saison sèche est marqué par la baisse des concentrations d'arsenic dans les machoiron. La comparaison des deux valeurs par le test de Student montre qu'elles sont significativement différentes dans la lagune AbyN (test de Student $t = 2,593$, $ddl = 23$, $p = 0,01$) et non significatives dans la lagune Tendo. En considérant ces variations saisonnières pour l'ensemble de la lagune Aby elles ne sont pas différentes ($t = 0,165$, $ddl = 38$, $p = 0,87$).

Les concentrations d'As dans les muscles des machoirons de la lagune Tendo sont plus élevées et différentes de celles des spécimens de la lagune AbyN. A la saison des pluies, les concentrations d'arsenic des poissons augmentent, cette variation saisonnière est faible dans la lagune Tendo où les concentrations restent élevées dans les poissons tandis qu'elle est significativement différente dans la lagune AbyN.

II-4.4.3 L'arsenic dans les autres poissons

Tableau II.38 : Statistiques descriptives des concentrations d'arsenic dans les autres poissons.

Statistiques ($\mu\text{g As/g pf}$)	Mademoiselle (<i>Trachinotus teraia</i>)	Elops (<i>Elops lacerta</i>)	Barracuda (<i>Sphyraena sp</i>)
n	8	2	2
Moyenne	0,21	0,14	0,07
IC de la moyenne 95%	0,13 - 0,30	0,02 - 0,26	0,03 - 0,12
Médiane	0,19	0,14	0,07
Écart type	0,10	0,01	0,00
Min - max	0,13 - 0,46	0,13 - 0,15	0,07 - 0,08

Les *T. teraia* présentent la concentration moyenne en arsenic la plus élevée des trois espèces de poissons étudiées (tableau II.38 et figure II.49), mais cette différence n'est pas significative au seuil de 5%.

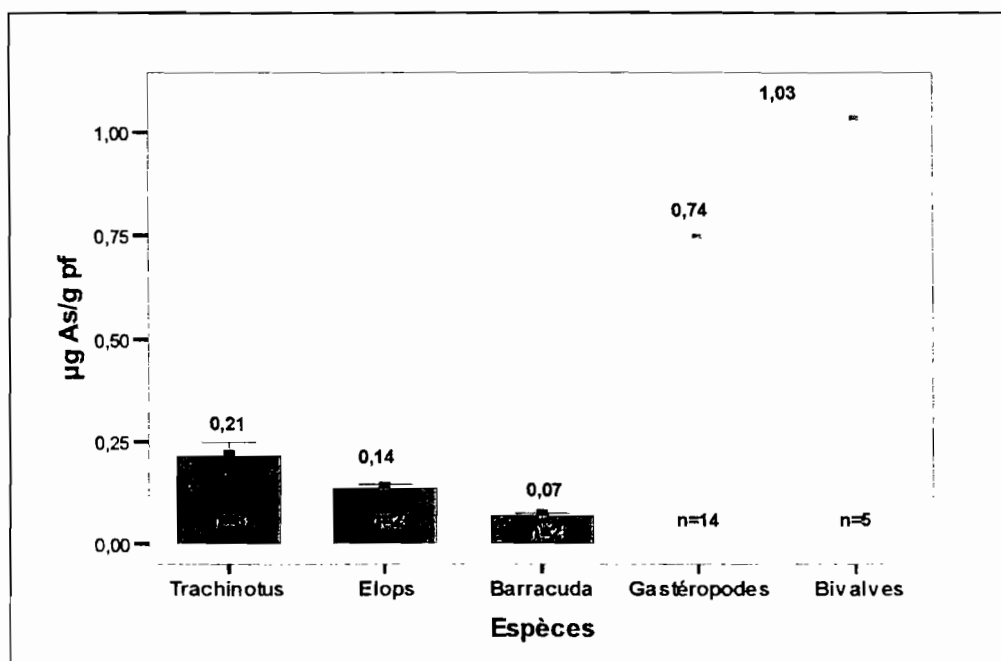


Figure II.49 : Moyennes et erreurs standards des concentrations d'As dans les poissons et les mollusques

II-4.4.4 L'arsenic dans les mollusques

Les concentrations d'arsenic dans les bivalves (1,03 µg As/g pf) sont supérieures à celles des gastéropodes ($t=-3,215$, $ddl=17$, $p<0,01$) (figure II.49).

Tableau II.39 : Statistiques descriptives des concentrations d'arsenic dans les mollusques en fonction des lagunes.

Paramètres µg As/g pf	Gastéropodes AbyN	Gastéropodes Tendo	Bivalves AbyN
n	11	3	5
Moyenne	0,75	0,70	1,03
Médiane	0,76	0,71	1,03
Écart type	0,14	0,21	0,17
Min - max	0,56 - 1,00	0,48 - 0,91	0,80 - 1,27

Les concentrations d'arsenic des gastéropodes de la lagune AbyN (tableau II.39) sont plus élevées mais pas différentes de celles des gastéropodes de la lagune Tendo (Test de Student, $t=0,70$, $ddl=12$, $p=0,49$).

II-4.4.5 Rappel des principaux résultats des concentrations en arsenic dans les poissons et les mollusques

Les mollusques présentent les concentrations en arsenic (0,48 -1,27 µg As/g pf) les plus élevées et sont significativement différentes de celles des poissons. Parmi ceux-ci, les bivalves *Corbula trigona* présentent les concentrations d'arsenic maximales (1,03 µg As/g pf) pour l'ensemble des poissons et mollusques étudiés lors de cette étude.

Parmi les poissons, les espèces *Trachinotus teraia* et *Elops lacerta* possèdent les concentrations moyennes maximales respectivement de 0,21 et 0,14 µg As/g pf. Les tilapias de la lagune Tendo (0,08 µg As/g pf) ont plus d'arsenic dans leurs tissus que celles de AbyN (0,06 µg As/g pf) ($t=-3,870$, $ddl=43,238$, $p<0,01$). Par ailleurs, à la saison des pluies, les concentrations d'arsenic dans les muscles des tilapias de la lagune AbyN (0,27 µg/g pf) sont plus élevées que celles observées à la saison sèche (0,08 µg As/g pf) et cette variation saisonnière est significative dans la lagune AbyN ($t=4,61$, $ddl=33$, $p<0,01$).

Les concentrations d'arsenic dans les muscles des machoirons présentent les mêmes variations spatiales et saisonnières que celles des tilapias (Tendo > AbyN) et (saison des pluies > à saison sèche) mais ces variations ne sont pas significatives.

II-4.5 LE SÉLÉNIUM DANS LES POISSONS

Les concentrations en Se dans les organismes recueillis dans les lagunes varient de 0,14 – 37,27 $\mu\text{g Se/g pf}$. La valeur de la moyenne est de 1,82 $\mu\text{g Se/g pf}$ pour l'ensemble des valeurs et de 0,64 $\mu\text{g Se/g pf}$ lorsqu'elle est tronquée à 5%. Enfin la médiane est égale à 0,37 $\mu\text{g Se/g pf}$ (tableau II.40).

Les concentrations en Se dans les différents organismes lagunaires sont présentées dans la figure II.50.

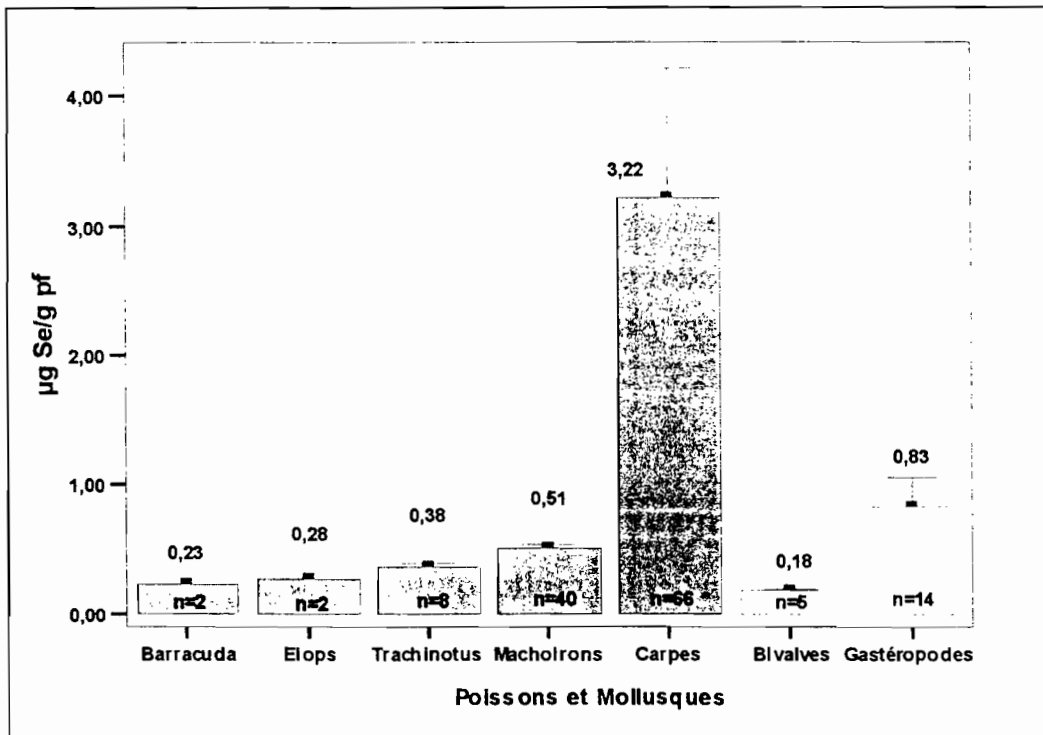


Figure II.50 : Moyennes, erreurs standards des concentrations de Se dans les poissons et mollusques lagunaires.

Les tilapias et les gastéropodes présentent les concentrations en Se les plus élevées mais ne sont pas significativement différentes de celles mesurées dans les autres organismes.

II-4.5.1 Le sélénium dans les tilapias.

Les concentrations en sélénium dans les tilapias sont négativement corrélées avec les poids des poissons (test de corrélation de Spearman $r=0,574$, $p<0,01$, $n=65$).

II-4.5.1.1 Variations spatiales du sélénium dans les tilapias

Les moyennes de sélénium dans les tilapias en fonction des lagunes sont données dans le tableau II.40. Les résultats font apparaître que les concentrations en Se dans les tilapias de la lagune AbyN (3,65 $\mu\text{g Se/g pf}$) sont plus élevées mais pas différentes de celles des poissons dans la lagune Tendo (2,79 $\mu\text{g Se/g pf}$) (figure II.51).

Tableau II.40 : Statistiques descriptives des concentrations de Se dans *T. guineensis* en fonction des lagunes AbyN, Tendo et dans l'ensemble Aby

Statistiques ($\mu\text{g Se/g pf}$).	AbyN	Tendo	Total
n	33	33	66
Moyenne	3,65	2,79	3,22
IC à 95% de la moyenne	0,48 – 6,83	0,25 – 5,33	1,24 – 5,20
Moyenne tronquée à 5%	2,08	1,48	1,71
Médiane	0,32	0,36	0,35
Écart type	8,96	7,16	8,06
90 ^{ème} centile	16,34	11,50	13,30
Min. – max.	0,15 – 37,27	0,20 – 34,20	0,15 – 37,27
Intervalle	37,12	33,99	37,12
Intervalle interquartile	0,54	0,36	0,38

II-4.5.1.2 Variations saisonnières du sélénium dans les tilapias

L'étude de l'influence de l'alternance des saisons sur les concentrations en Se (figure II.52) dans les muscles des tilapias révèle que les concentrations en Se à la saison des pluies (4,49 $\mu\text{g Se/g pf}$) étaient 10 fois supérieures à celles de la saison sèche (0,30 $\mu\text{g Se/g pf}$) (test de Student : $t=3,03$, $ddl=45,01$, $p<0,01$).

Figure II.51 :
Concentrations en Se dans les muscles des tilapias et des machoiron dans les lagunes AbyN et Tendo.

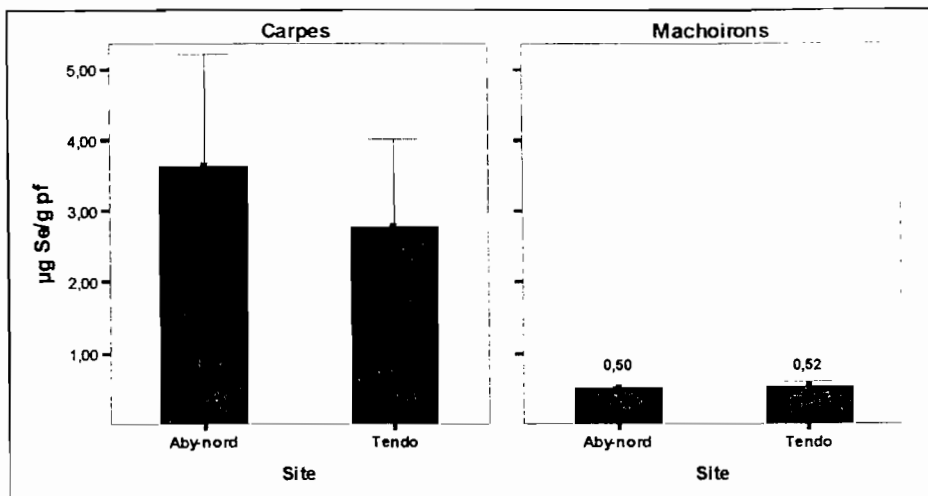


Figure II.52 :
Concentrations en Se dans les muscles des tilapias et des machoiron en fonction des saisons dans les lagunes AbyN et Tendo.

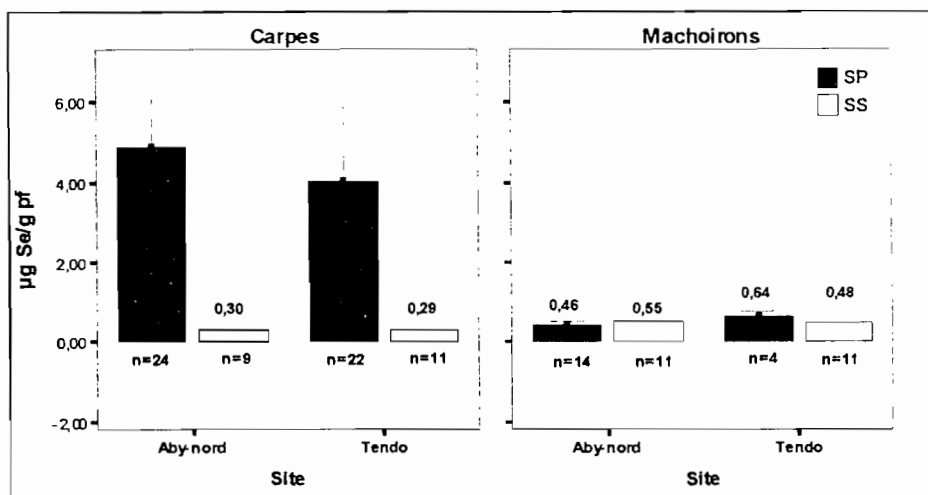
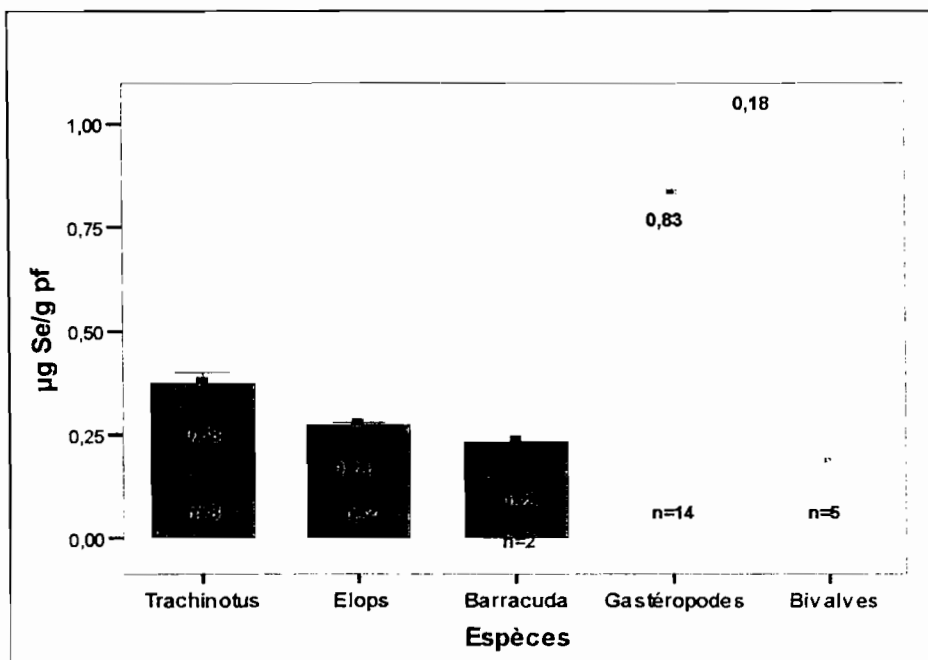


Figure II.53 :
Concentrations en Se dans les muscles des autres espèces de poissons et des mollusques des lagunes AbyN et Tendo



II-4.5.2 Le sélénium dans les muscles des machoiron

II-4.5.2.1 Variations spatiales du sélénium dans les machoiron

Les concentrations de sélénium dans les machoiron n'ont pas présenté de variations en fonction des sites (figure II.51).

Tableau II.41 : Étude des variations spatiales des concentrations de Se dans les muscles de *Chrysichthys sp.*

Statistiques (µg Se/g pf)	AbyN	Tendo	Total
n	25	15	40
Moyenne	0,50	0,52	0,51
IC à 95% de la moyenne	0,44 – 0,56	0,36 – 0,68	0,44 – 0,58
Moyenne tronquée à 5%	0,50	0,51	0,49
Médiane	0,46	0,43	0,45
Écart-type	0,15	0,29	0,21
90 ^{ème} centile	0,74	1,10	0,79
Minimum - maximum	0,24 – 0,86	0,14 – 1,19	1,19 – 1,05
Intervalle	0,62	1,05	1,05
Intervalle interquartile	0,23	0,37	0,24

II-4.5.2.2 Variations saisonnières du sélénium dans les machoiron

Les concentrations moyennes de sélénium dans les muscles des machoiron à la saison sèche et à la saison des pluies sont respectivement de 0,50 et de 0,52 µg Se/g pf. Elles ne sont pas significativement différentes. Le sélénium dans les muscles des machoiron n'est pas soumis aux variations saisonnières (figure II.52).

II-4.5.3 Le sélénium dans les autres poissons.

Les concentrations de Se des trois poissons sont présentées au tableau suivant.

Tableau II.42 : Statistiques descriptives des concentrations en Se dans les muscles des poissons de la lagune AbyN

Statistiques (µg Se/g pf)	Mademoiselle (<i>Trachinotus teraia</i>)	Elops (<i>Elops lacerta</i>)	Barracuda (<i>Sphyraena sp</i>)
n	8	2	2
Moyenne	0,38	0,28	0,23
IC de la moyenne 95%	0,32 – 0,43	0,24 – 0,32	0,20 – 0,27
Médiane	0,38	0,28	0,23
Écart type	0,07	0,01	0,01
Min - max	0,27 – 0,52	0,27 – 0,281	0,23 – 0,24

Les concentrations en sélénium dans les muscles des trois autres poissons (tableau II.42), sont inférieures à ceux des précédents. Parmi eux, *T. teraia* présente la valeur moyenne la plus élevée (0,38 µg Se/g pf).

II-4.5.4 Le sélénium dans les mollusques.

Le tableau II.43 présente les concentrations en sélénium dans les différents mollusques. Les résultats montrent que les concentrations dans les gastéropodes sont plus élevées et différentes de celles mesurées dans les mollusques ($t=4,323$, $ddl=15,053$, $p<0,01$).

Tableau II.43 : Statistiques descriptives des concentrations de Se dans les mollusques

Statistiques (µg Se/g pf)	Gastéropodes AbyN	Gastéropodes Tendo	Bivalves AbyN	Total
n	11	3	5	19
Moyenne	0,56	1,82	0,18	0,66
Médiane	0,28	2,34	0,17	0,26
Écart- type	0,58	1,04	0,03	0,78
Min - Max	0,23 – 2,13	0,62 – 2,50	0,15 – 0,23	0,15 – 2,50

Parmi les mollusques, les gastéropodes de la lagune Tendo présentaient les concentrations en sélénium les plus élevées (1,82 µg Se/g pf) ; cette différence est significative au test de Student ($t= 4,323$, $ddl=15,05$, $p<0,01$). De plus, les mollusques de la lagune Tendo (figure II.54) présentait des concentrations de sélénium significativement plus élevées que celles de la lagune AbyN ($t=-3,418$, $ddl=17$, $p<0,01$). Aucune variation n'a été observée avec les saisons.

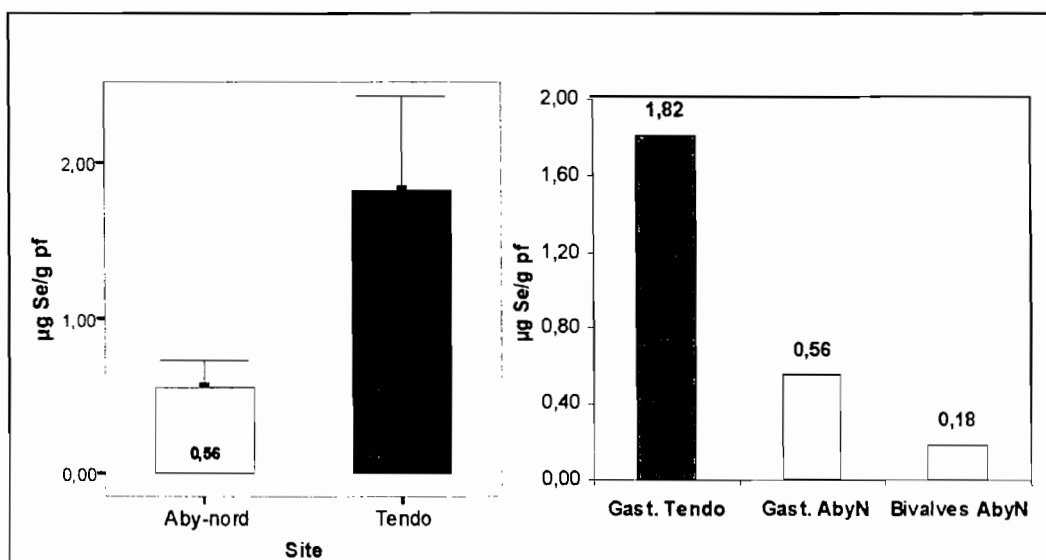


Figure II.54 : Concentrations en Se dans les mollusques des lagunes Tendo et AbyN

II-4.5.5 Résumé des principaux résultats des concentrations en Se dans les poissons et les mollusques

Les poissons et mollusques présentent des concentrations en sélénium variant de 0,14 à 37,27 µg Se/g pf. La valeur moyenne la plus élevée de 3,65 µg Se/g pf (0,15 - 37,27) a été obtenue dans les tilapias (*T. guineensis*), à la saison des pluies et dans les deux lagunes. Les teneurs en Se dans leurs muscles sont dix fois supérieures (4,49 µg Se/g pf) à celles enregistrées à la saison sèche (0,30 µg Se/g pf).

Les concentrations en sélénium des machoirons sont égales dans les deux lagunes tout comme celles mesurées lors des saisons des pluies et sèche. Les gastéropodes de la lagune Tendo présentent les valeurs les plus élevées parmi les mollusques.

Les espèces de poissons classées par ordre décroissant de concentrations en sélénium se présentent comme suit : *T. guineensis* > *Chrysichthys sp* > *T. teraia* > *E.lacerta* > *Sphyraena sp*.

II-4.6 RAPPORTS ENTRE MERCURE, ARSENIC ET SÉLÉNIUM DANS LA FAUNE DU SYSTÈME LAGUNAIRE ABY

II-4.6.1 Hg, As et Se dans les macrophytes

Tableau II.44 : Relations entre Hg, As Se dans les salades d'eau (*P. stratiotes*) et jacinthes d'eau (*E. crassipes*) de la lagune Aby par les tests de Pearson.

Sites	Espèce de macrophytes	Éléments corrélés	Coeff. de corrélation	Signification bilatérale	n
AbyN	Salades	Aucun			9
	Jacinthes	As & Hg	0,71	0,021	10
Tendo	Salades	As & Se	0,86	< 0,01	13
	Jacinthes	Aucun			15
Ensemble Aby	Salades	Aucun			
	Jacinthes	Hg & Se	0,59	< 0,01	21
	2 espèces Saison sèche	As & Se	0,67	0,033	10
	2 espèces Saison des pluies	Hg & Se	0,51	0,002	35
	2 espèces	Hg & Se	0,49	< 0,01	45

** la corrélation est significative à 0,01

Dans la lagune Tendo, l'arsenic présente une corrélation positive avec le mercure dans les jacinthes d'eau. Dans la lagune AbyN, la corrélation existe entre l'arsenic et le sélénium dans les salades d'eau.

Dans l'ensemble de la lagune, Le mercure et le sélénium sont corrélés dans les deux macrophytes et dans les jacinthes, pour laquelle la corrélation est plus forte.

II-4.6.2 Hg, As et Se dans les poissons et mollusques

Tableau II.45 : Relations entre Hg, As Se dans les muscles des tilapias (*T. guineensis*) et des machoironns (*Chrysichthys sp*) et des mollusques de la lagune Aby par les tests de Pearson.

Critères	Espèces	Éléments corrélés	Coeff. de corrélation	Signification bilatérale	n
AbyN	Tilapias	As & Se	0,571	< 0,01	33
	Machoirons	As & Hg	- 0,500	0,01	25
Tendo	Tilapias	As & Se	0,750	< 0,01	33
		As & Hg	- 0,417	0,02	30
	Machoirons	Aucun			15
Ensemble Aby	Tilapias	As & Se	0,513	< 0,01	66
	Machoirons	As & Hg	- 0,370	0,01	40
	Gastéropodes	Se & Hg	0,558	0,03	14
	Bivalves	Se & Hg	0,886	0,04	5
		As & Se	0,892	0,04	5
Ensemble Aby & Saison des pluies	Tilapias	As & Se	0,560	< 0,01	46
	Machoirons	As & Hg	- 0,747	< 0,01	18
Ensemble Aby & Saison sèche	Tilapias	As & Hg	- 0,457	0,04	20
	Machoirons	Aucun			22

** la corrélation est significative à 0,01

Le tableau II.45 montre que dans les muscles des tilapias, l'arsenic et le sélénium sont corrélés dans toutes les parties de la lagune Aby. A la saison des pluies, la corrélation est plus forte dans la lagune Tendo ($r= 0,75$). De plus l'arsenic est corrélé négativement avec le mercure dans la lagune Tendo et dans l'ensemble Aby à la saison sèche.

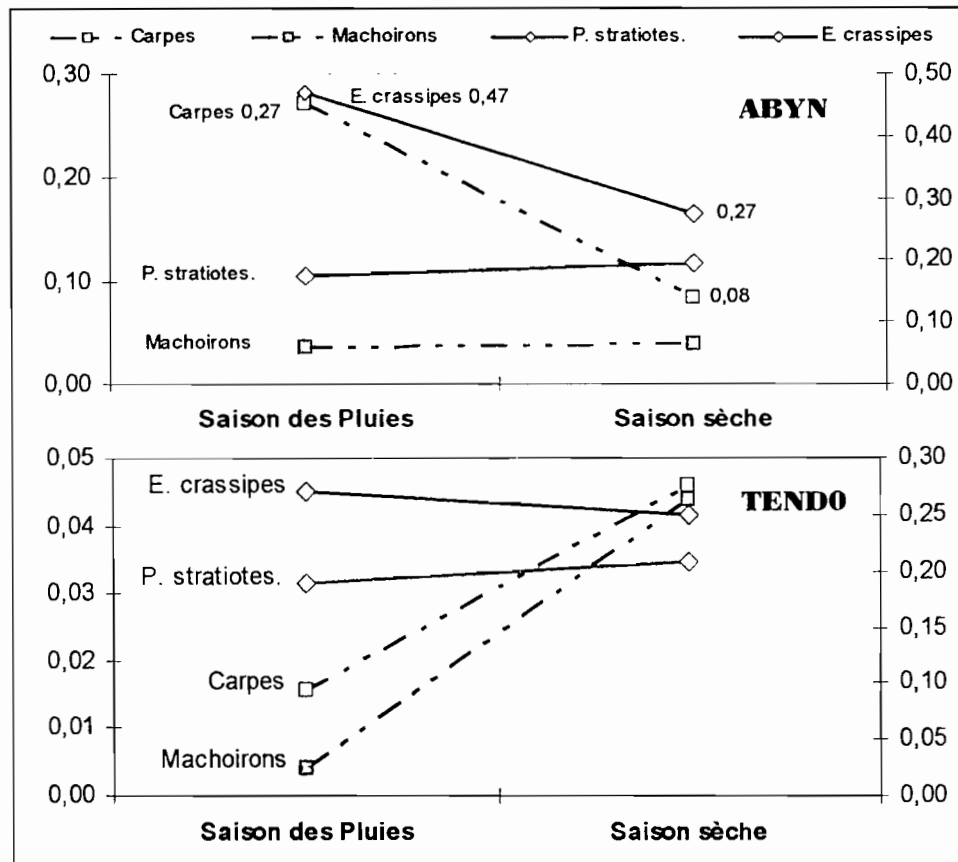
Dans les muscles des machoironns, l'arsenic et le mercure sont négativement corrélés dans la lagune AbyN. Cette corrélation diminue pour l'ensemble de la lagune mais est à son maximum à la saison des pluies ($r= -0,75$).

Dans les organismes benthiques que sont les mollusques, nous observons une corrélation du sélénium et du mercure dans les gastéropodes et bivalves. Par ailleurs, le sélénium est associé à l'arsenic dans les bivalves.

Dans les muscles des poissons de la lagune Aby, l'arsenic et le sélénium sont positivement liés tandis que l'arsenic et le mercure sont négativement associés. L'augmentation des concentrations du mercure s'accompagne de la baisse de celles de l'arsenic et par conséquent du sélénium.

II-4.6.3 Rapports entre Hg, As, et Se dans les poissons et les macrophytes de la lagune Aby

Figure II.55: Évolution comparée des concentrations moyennes de mercure des macrophytes et des poissons de AbyN et Tendo de la saison des pluies à la saison sèche



La figure II.55 montre que dans la lagune AbyN, les jacinthes d'eau (*E. crassipes*) et les tilapias (*T. guineensis*) ont une évolution de leurs concentrations similaires tandis que celles des salades d'eau (*P. stratiotes*) et des machoirons (*Chrysichthys sp*) sont semblables. Dans la lagune Tendo, cette association poissons- macrophytes n'apparaît pas et les deux espèces de poissons suivent les mêmes tendances saisonnières tout comme celles des macrophytes.

II-5 EXPOSITION AU MERCURE DES POPULATIONS RIVERAINES DE LA LAGUNE ABY

II-5.1 MERCURE DANS LES CHEVEUX

Le tableau II.46 présente les valeurs de référence du Hg dans les cheveux.

Tableau II.46 : Valeurs de référence, valeurs toxicologiques de référence (VTR) et Dose hebdomadaire (DHTP) ou journalière (DJTP) tolérable provisoire du Hg pour les populations.

		Sources	Valeurs	Références
Cheveux	Population non exposée		1 - 2 µg/g	[EPA, 1997]
	Population à exposition modérée		2 - 5 µg/g	[IPCS, 1990]
	Population exposée		5 -10 µg/g	
	Seuil d'effet toxique par exposition in utero pour femme enceinte		10 - 20 µg/g	[EPA, 1997]
	NOAEL dans les cheveux		10 µg/g	
	LOAEL		11,1 µg/g	[EPA, 1997]
Autres	Sang		5 - 10 µg/l	[IPCS, 1990;
	Urine		4 µg/l	INERIS, 2003]
Échantillons	US FDA	VTR	0,4 µg MeHg /kg pc/j	[UNEP, 2002]
	EPA	VTR	0,1 µg MeHg/kg pc/j	[EPA, 2002]
Alimentation	FAO & WHO	DHTP/ DJTP FAO/WHO comité d'experts (1989)	5 µg Hg /kg pc /sem.	[IPCS, 1990] UNEP, 2002].
			200 µg MeHg/sem.	
			3,3 µg MeHg /kg pc/ sem.	
		0,47 µg MeHg /kg pc/j		
		DHTP comité d'expert (2003)	1,6 µg MeHg /kg pc/sem.	[WHO, 2000]
Health Canada	DJTP Adulte		0,47 µg MeHg/kg pc/j	[UNEP, 2002]
	DHTP/DJTP Femme en âge de procréer et enfant		1,4 µg Me Hg/kg pc/sem.	
			0,2 µg Me Hg/kg pc/j	

Les concentrations de Hg dans les cheveux des sujets sont présentées en annexe E.

II-5.1.1 Caractéristiques de l'échantillon de personnes

Les 150 sujets sélectionnés sont repartis comme suit :

► Dans le village Aby (AbyN), l'échantillon est constitué de 96 personnes dont 38 enfants et 57 adultes repartis en 44 hommes et 51 femmes. Le sexe ratio est de 0,88.

► Dans le village de Frambo (Tendo), l'échantillon de 33 sujets est constitué par 10 enfants et 23 adultes (20 femmes et 13 hommes). Le sexe ratio est de 0,81.

La figure II.56 donne la répartition selon le sexe et l'âge des deux populations.

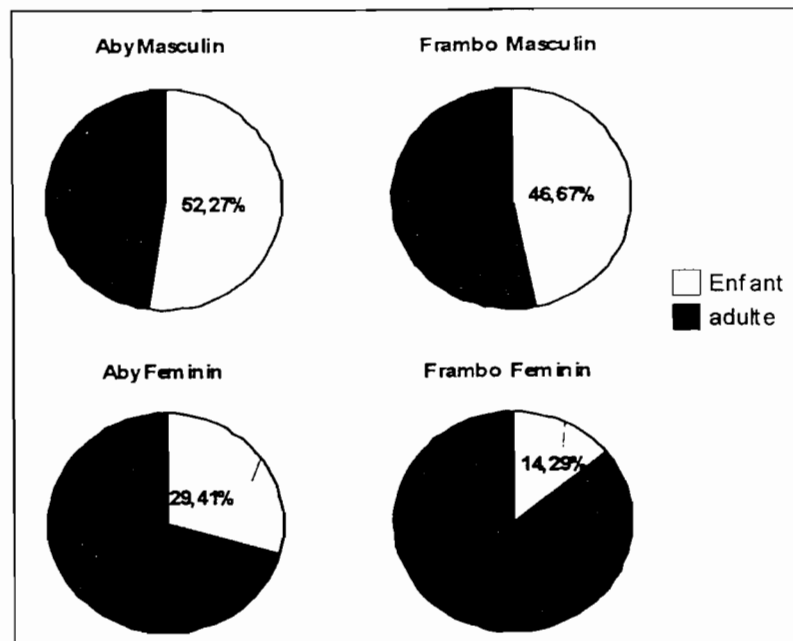


Figure II.56: Répartition de l'échantillon selon le sexe et l'âge.

Les paramètres démographiques des 150 sujets issus des villages de Aby et Frambo situés respectivement sur les lagunes AbyN et Tendo sont donnés par le tableau II.47.

Tableau II.47 : Paramètres démographiques des sujets dans les villages de Aby (AbyN) et Frambo (Tendo).

Paramètres	Age moyen (an)		Taille (m)		Poids kg	
	Enf.	Ad.	Enf.	Ad.	Enf.	Ad.
AbyN	8	34	1,20	1,60	21	58
Tendo	8	30	1,20	1,60	24	62
Total	8	33	1,20	1,60	22	60

II-5.1.2 Concentrations de mercure dans les cheveux

La concentration maximale de 233,1 $\mu\text{g Hg/g}$ qui représente la seule valeur supérieure à 10 $\mu\text{g Hg/g}$ a été exclue des calculs ultérieurs. Les concentrations de Hg dans les cheveux varient de 0,15 à 8,53 $\mu\text{g Hg/g}$. La moyenne de l'ensemble de l'échantillon est de 2,24 $\mu\text{g Hg/g}$ et son intervalle de confiance (1,99 - 2,39 $\mu\text{g Hg/g}$). Les autres statistiques descriptives des concentrations sont présentées au tableau II.48. Les valeurs sont exprimées en $\mu\text{g Hg/g}$.

Tableau II.48 : Statistiques descriptives des concentrations de Hg dans les cheveux des populations.

Statistiques $\mu\text{g Hg/g}$	Village Aby	Village Frambo	Total
Moyenne	2,62	1,41	2,19
IC à 95% de la moyenne	2,39 - 2,84	1,12 - 1,70	1,99 - 2,39
Moyenne tronquée à 5%	2,56	1,32	2,13
Médiane	2,50	1,27	2,09
Écart -type	1,11	1,05	1,23
Min. - Max	0,40 - 8,53	0,15 - 6,01	0,15 - 8,53
Intervalle	8,13	5,86	8,38
Intervalle interquartile	1,42	1,39	1,39
Asymétrie	1,69	1,80	1,16
Aplatissement	7,45	5,92	4,11

II-5.1.2.1 Répartition des concentrations en Hg en fonction des sites

La répartition des concentrations de Hg dans les cheveux en fonction des villages est représentée par la figure II.57.

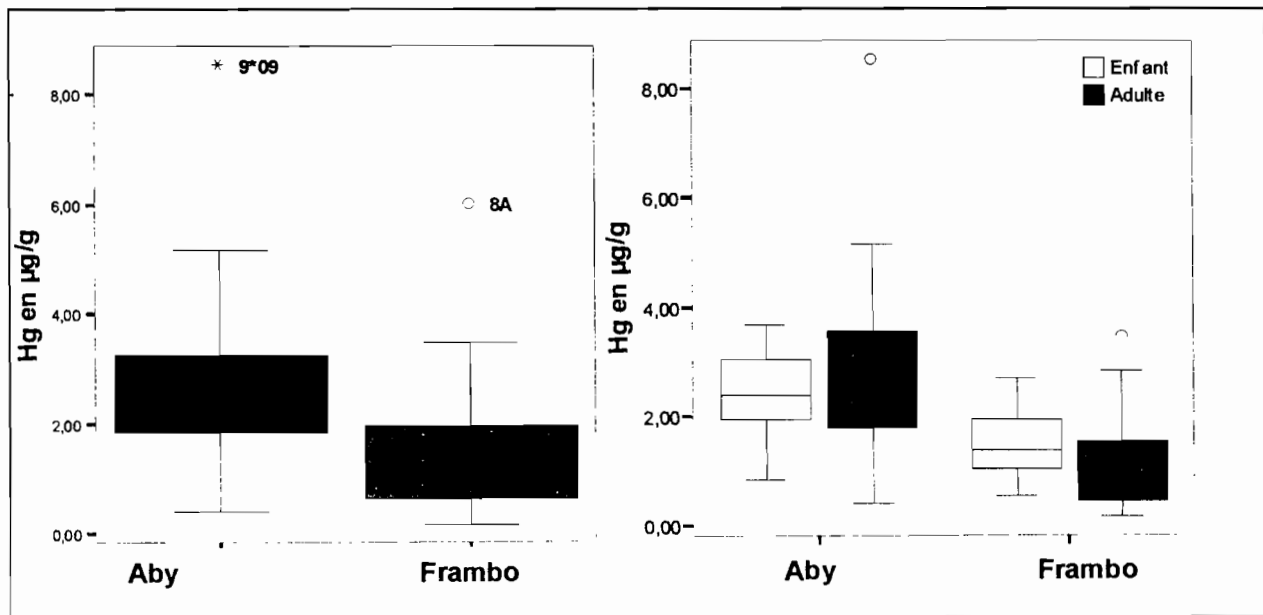


Figure II.57 : Boxplots des concentrations de Hg dans les cheveux des populations de villages de Aby (AbyN) et Frambo (Tendo).

Les concentrations moyennes de Hg dans les cheveux des populations de la lagune AbyN (2,61 $\mu\text{g Hg/g}$) sont plus élevées que celles du village de la lagune Tendo (1,41 $\mu\text{g Hg/g}$). Les deux échantillons présentent des concentrations significativement différentes ($t=6,477$, $\text{ddl}=146$, $p<0,01$).

II-5.1.2.2 Variations des concentrations en Hg dans les cheveux en fonction du sexe

La concentration moyenne de Hg dans les cheveux en fonction des lagunes et du sexe est présentée dans la figure II.58.

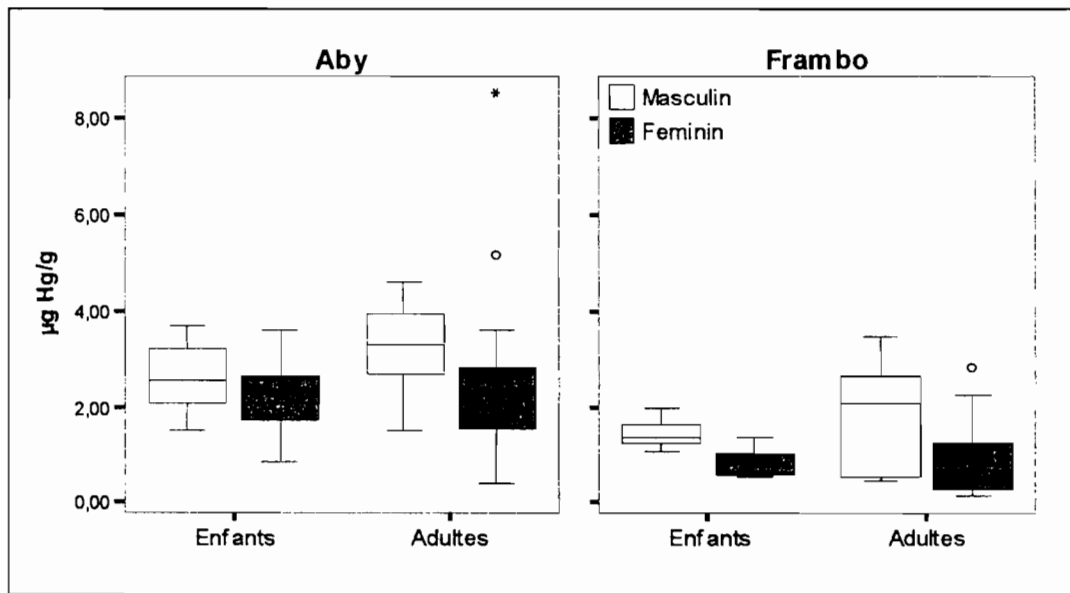


Figure II.58: Boxplots des concentrations de Hg dans les cheveux en fonction de l'âge, du sexe et des villages.

Pour le village de Aby sur la lagune AbyN à tout âge confondu, les hommes (2,95 $\mu\text{g Hg/g}$) possèdent plus de mercure dans leurs cheveux que les femmes (2,45 $\mu\text{g Hg/g}$) (Student : $t=3,398$, $\text{ddl}=94$, $p<0,01$). De même dans le village de Frambo sur la lagune Tendo, les hommes ont des concentrations en Hg dans les cheveux supérieures (1,65 $\mu\text{g Hg/g}$) et différentes de celles des femmes (0,91 $\mu\text{g Hg/g}$) au test de Student ($t=2,738$, $\text{ddl}=33$, $p=0,01$). En considérant l'ensemble de l'échantillon, la différence associée au sexe persiste.

II-5.1.2.3 Variations des concentrations en Hg dans les cheveux en fonction de l'âge

Dans le village de Frambo, sur la lagune Tendo, les enfants présentent dans leurs cheveux plus de Hg que les adultes et cette différence est significative ($t=2,44$, $ddl=36,89$, $p=0,02$). Au contraire, dans l'échantillon de population du village Aby, les concentrations de Hg dans les cheveux des adultes ($2,75 \mu\text{g Hg/g}$) sont supérieures mais non différentes de celles des enfants ($2,45 \mu\text{g Hg/g}$) ($t=1,56$; $ddl=1$; $p=0,22$). Sur l'ensemble de l'échantillon, les moyennes des concentrations en Hg dans les cheveux des adultes et des enfants sont respectivement de $2,18$ et $2,25 \mu\text{g Hg/g}$. Il n'existe aucune différence liée à l'âge.

En examinant ces données en fonction des deux lagunes, nous obtenons les résultats reportés dans la figure II.59.

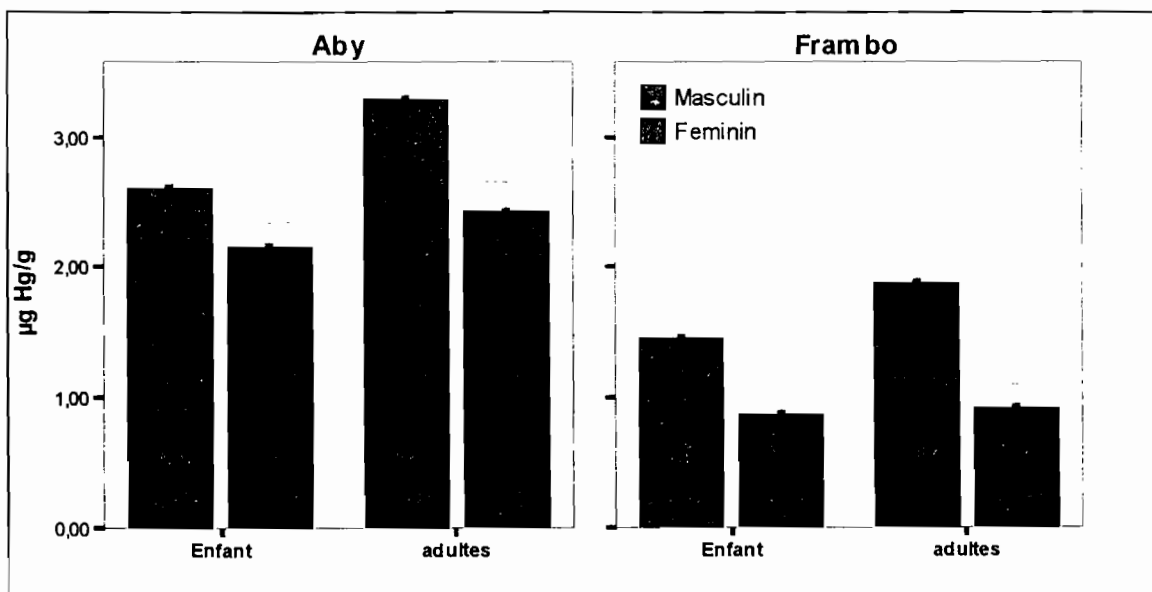


Figure II.59: Moyenne, erreurs standards des concentrations moyennes de Hg chez les adultes et les enfants des villages Aby et Frambo.

Les enfants du village de Aby ont des concentrations en Hg des cheveux plus élevées ($2,43 \mu\text{g Hg/g}$) que celles observées dans le village de Frambo ($1,48 \mu\text{g Hg/g}$) et significativement différentes (Student : $t=0,86$, $ddl=51$, $p<0,001$). De même parmi les adultes, les concentrations en Hg dans les cheveux observées dans le village Aby sont supérieures et différentes de celles du village de Frambo. Les concentrations respectives sont de $2,74$ et $1,12 \mu\text{g Hg/g}$ (test de Student : $t=5,878$, $ddl=30,468$ et $p<0,001$).

Les femmes du village de Aby sont plus exposées que les femmes de Tendo ($t=4,156$, $ddl=51$, $p<0,01$) de même que les hommes ($t=3,09$, $ddl=25$, $p<0,01$) à partir de valeurs non logarithmiques.

II-5.1.3 Résumé des principaux résultats des concentrations en Hg dans les cheveux des populations riveraines

Les concentrations en Hg dans les cheveux des populations des villages de Aby et Frambo respectivement sur les lagunes AbyN et Tendo varient de 0,15 à 8,53 $\mu\text{g Hg/g}$ hormis la valeur extrême unique de 233,09 $\mu\text{g Hg/g}$.

Les concentrations en Hg sont différentes en fonction des sites, du sexe et de l'âge. L'échantillon de population de la lagune AbyN ($2,62 \pm 1,11 \mu\text{g Hg/g}$) présente des concentrations de Hg supérieures et significativement différentes de celles de Tendo ($1,41 \pm 1,05 \mu\text{g Hg/g}$). Ces différences s'observent aussi bien chez les enfants que chez les adultes.

De plus, les concentrations en Hg dans les cheveux des hommes des deux villages sont supérieures et significativement différentes de celles des femmes.

Les concentrations en Hg des cheveux des enfants sont supérieures et significativement différentes de celles des adultes dans le village Frambo de la lagune Tendo; par contre elles restent inférieures et non statistiquement différentes dans le village Aby.

III- DISCUSSION

III-1 MERCURE DANS L'ÉCOSYSTÈME ABY

III-1.1 MERCURE DANS LES SÉDIMENTS

Les concentrations en Hg des sédiments de la lagune Aby varient de 0,07 à 4,16 mg Hg/kg ps. Les concentrations en Hg total dans les sédiments de la lagune sont comparables à celles rapportées par Kehrig *et al.* (2003) dans un estuaire côtier tropical (0,5 à 2,38 mg Hg/kg ps). De même Van Straaten (2000b) a rapporté en Tanzanie des concentrations de 0,17 - 5,35 mg Hg/kg. Babut *et al* (2003) ont rapporté des concentrations de 0,64 à 8,5 mg Hg/kg ps dans les sédiments d'une rivière du Ghana pollués par l'amalgamation de l'or au mercure.

Cependant les concentrations en Hg rapportées sur d'autres estuaires exposés à des pollutions industrielle ou minière sont supérieures à celles de la lagune Aby. Ainsi Mirlean *et al.* (2003) ont rapporté des concentrations de 0,02 à 17,84 mg Hg/kg ps dans les sédiments de la lagune estuarienne Patos au sud du Brésil pollué par l'extraction de l'or. Horvat *et al.* (2003) ont noté des concentrations de 30 à 115 mg Hg /kg ps dans les sédiments d'une rivière de la province de Guizhou en Chine.

Les pourcentages des valeurs excédant les seuils limites de contamination sont données dans le tableau suivant.

Tableau III.1: Pourcentage des concentrations de Hg dans les sédiments excédant les valeurs seuils de différentes organisations.

Valeurs de référence** (mg Hg/kg ps)		Lagune Tendo		Lagune AbyN		Ensemble Aby
		Sp	Ss	Sp	Ss	
ISGQ (a)	0,17	85%	93%	82%	93%	88%
PEL CANADA	0,49	7%	47%	18%	57%	33%
PEL USEPA	0,69	4%	27%	0	43%	18%
IPCS/WHO	1	0%	20%	0	36%	12%
N		27	30	11	14	82

(**abréviations p 98)

Le risque pour la préservation de l'écosystème lagunaire Aby lié à la présence de Hg dans les sédiments n'est pas négligeable sans toutefois atteindre les valeurs citées ci-dessous. De plus, il augmente à la faveur de la saison sèche, particulièrement dans la lagune AbyN (1,07 mg Hg /kg ps) et dans les baies (1,38 mg Hg /kg ps) de la lagune Tendo. Cette différence de répartition du Hg pourrait être due à une différence d'hydrodynamique entraînant une sédimentation plus importante dans les baies que dans le chenal central où la remise en suspension est plus importante.

Les variations saisonnières sont associées à des modifications physico-chimiques du milieu, notamment l'augmentation de la salinité, de la température de la transparence de l'eau et l'enrichissement des sédiments en Hg. En effet, les apports de Hg dans les sédiments ont montré une corrélation négative avec les MES dans l'eau (tableau II.10 ; $r=0,49$ $p<0,05$) signalant l'importance des particules en suspension dans la mobilité des contaminants. Plusieurs auteurs ont rapporté que dans les régions tropicales, le Hg est adsorbé sur les oxyhydroxydes de fer et d'aluminium ou complexé avec la matière organique (acides humiques et fulviques) [Roulet *et al.*, 1998; Roulet *et al.*, 1999; Roulet et Grimaldi, 2001]. Cette adsorption limite la dispersion des polluants des sols vers l'écosystème aquatique comme l'a montré Van Straaten (2000b) dans les sites miniers de Tanzanie. Cependant, à la saison des pluies, la pluviométrie importante de cette région (>2000 mm) contribue à lessiver les sols des zones minières et des zones déboisées avec comme conséquence, la mobilisation des contaminants vers le réseau hydrographique. Selon Roulet *et al.* (1998, 1999), l'érosion peut mobiliser 0,02 à 4,6 μg de Hg par m^2 . Dans la lagune Aby, les MES et la matière organique dissoute transportées par le fleuve peuvent précipiter à la faveur des changements physico-chimiques survenant à la saison sèche. Le Hg est reconnu comme une particule très réactive en milieu aquatique [Ram *et al.*, 2003]. Le complexe formé par le Hg et les acides humiques et fulviques est sensible au pH, aux conditions d'oxydoréduction, aux chlorures et sulfures. Les sédiments de la lagune Aby serviraient de puits pour le Hg apporté par les fleuves et la distribution serait fonction de l'hydrodynamique complexe du site.

III-1.2 MERCURE DANS LE BIOTA

III-1.2.1 Le mercure dans les macrophytes

Les concentrations en Hg des macrophytes flottants varient de 0,01 –1,02 $\mu\text{g/g}$ ps. *Pistia stratiotes* (salade d'eau) et *Eichhornia crassipes* (Jacinthe d'eau) ont présenté des concentrations élevées de Hg dans leurs tissus (0,20 - 0,32 $\mu\text{g Hg/g}$ ps). Ainsi, 80% des valeurs étaient supérieures au seuil de 0,1 $\mu\text{g Hg/g}$ ps délimitant une contamination possible [IPCS, 1989]. Les concentrations des macrophytes flottants de la lagune Aby, sont supérieures à celles rapportées par Aula *et al.* (1994) dans la réserve de Tucuruí au Brésil. Ces auteurs ont trouvé des concentrations moyennes de 0,032 à 0,066 μg et de 0,038 $\mu\text{g Hg/g}$ ps respectivement dans *E. crassipes* et *Salvinia auriculata* espèce voisine de *Pistia stratiotes* [Aula *et al.*, 1994]. Olivero et Solano (1998) ont rapporté pour *E. crassipes* des

concentrations de 0,12 à 0,43 $\mu\text{g Hg/g ps}$ qui sont comparables aux nôtres [Olivero et Solano, 1998].

Les deux végétaux ont montré une bioaccumulation importante du Hg. En effet les analyses effectuées dans le cadre d'une étude exploratrice avaient permis de déterminer des concentrations en Hg dans l'eau variant de 0,15 – 3 $\mu\text{g Hg/l}$ [Claon, 1999]. Ces valeurs correspondent à des facteurs de bioconcentration moyens de 63 - 1200 (max. 3200) pour les salades d'eau et de 100 – 2000 (max. 6800) pour les jacinthes d'eau. Le ratio des concentrations de Hg entre les deux espèces (*E. crassipes*/ *P. stratiotes*) est de 1,8. Les capacités de bioaccumulation du Hg de la jacinthe d'eau sont près de 2 fois supérieures à celles de la salade d'eau. En effet, cette propriété à accumuler le Hg est bien connue pour ce macrophyte [Mauro *et al.*, 1999]. En effet, certains auteurs ont prouvé que l'accumulation du Hg dans les jacinthes d'eau est proportionnelle à la concentration dans le milieu et qu'un faible pourcentage (20%) du Hg accumulé par la plante est excrété [De *et al.*, 1985 ; Lenka *et al.*, 1990].

Les concentrations en Hg des macrophytes semblent refléter la contamination du milieu. Ainsi, les concentrations maximales sont observées pour la jacinthe d'eau à la saison des pluies et dans la lagune Tendo. Le ratio des concentrations de Hg entre les deux espèces est alors égal à 2,8. Pour la jacinthe d'eau, les concentrations dans la lagune AbyN sont 1,6 fois plus élevées que dans la lagune Tendo et le ratio des concentrations entre les saisons sèches et des pluies (Sp/Ss) est de 1,7. Ces données prouveraient que le Hg est biodisponible dans l'eau des deux lagunes. A la saison des pluies, cette biodisponibilité augmente significativement dans la lagune AbyN. Dans la lagune Tendo, la variation est présente mais peu significative.

L'enrichissement de *E. crassipes* en Hg à la saison des pluies a été également rapporté par Olivero et Solano (1998) dans un cours d'eau exposé aux contaminants issus de l'extraction aurifère (0,22 - 0,27 $\mu\text{g Hg/g ps}$). Par contre, Aula *et al.* (1994) ont noté une baisse des concentrations de Hg à la saison des pluies pour *Salivina auriculata*. Ces variations saisonnières seraient dues à la modification de la composition chimique de l'eau. La compétition entre le Hg fixé à la matière organique et d'autres cations associés à la modification des paramètres physico-chimiques de l'eau est susceptible de le rendre biodisponible par désorption [Aula *et al.*, 1994]. Par ailleurs les concentrations élevées de Hg dans la jacinthe d'eau pourraient être liées à une plus grande capacité à méthyler le Hg, ce qui permettrait une meilleure absorption du Hg dans la plante. En effet, chez cette espèce,

les racines immergées sont des sites de forte production de méthylmercure. Cette méthylation est attribuée à l'environnement favorable suscité par les larges racines du macrophyte, et la température élevée idéale pour favoriser le développement de bactéries sulfuro-réductrices qui sont les principaux micro-organismes méthylant le Hg [Mauro *et al.*, 1999; Melamed et Villas Bôas, 2001]. La méthylation des macrophytes s'accroît entre 10 - 35°C, à un potentiel redox faible et à pH 6 - 7. Lorsque la valeur du pH augmente à 8, la méthylation subit une décroissance significative. Ces données sont en accord avec celles obtenues lors de notre étude puisque la saison sèche, où les concentrations dans les macrophytes sont minimales, est associée à une élévation de la température et du pH. A la différence les concentrations maximales de Hg sont obtenues à la saison des pluies.

La jacinthe d'eau apparaît comme un excellent bioindicateur de la concentration du mercure dans l'écosystème lagunaire Aby.

III-1.2.2 Le mercure dans les poissons et les mollusques

Les concentrations de Hg dans les muscles des poissons de l'ensemble lagunaire Aby (0,01 à 1,44 µg Hg/g pf) sont faibles comparativement aux valeurs seuils de différents pays. Ainsi, 10% des spécimens dépassaient la valeur seuil de 0,2 µg Hg/g pf recommandée par le Canada pour les populations consommant de grandes quantités de poissons [UNEP, 2002]. Seuls 5 spécimens de *T. guineensis* (7,8% des valeurs) tous issus de la lagune AbyN ont présenté une concentration supérieure au seuil de 0,5 µg Hg/g recommandé par l'Union Européenne. Deux tilapias (1,44 et 1,02 µg Hg/g pf) ont excédé la valeur seuil de contamination de 1 µg Hg/g pf fixée par l'OMS.

Cependant, les concentrations de Hg des poissons et mollusques de la lagune Aby, sont supérieures à celles publiées pour les mêmes poissons ou pour le même site. Dans son étude sur les teneurs en métaux lourds des poissons de la lagune Aby, Metongo (1986) a rapporté des concentrations de Hg variant entre 0,05 - 0,07 µg Hg/g pf. Le même auteur rapportait des concentrations de Hg sur des spécimens de *T. guineensis* la lagune Ebrié, de 0,01 à 0,13 µg Hg/g pf. Les concentrations observées dans les tilapias de la lagune AbyN ($0,22 \pm 0,07$ µg Hg/g pf) sont comparables à celles des espèces prédatrices comme le Thon (*Thunus albacares*) pêché dans l'Océan Atlantique dans zone d'Abidjan ($0,29 \pm 0,02$ µg Hg/g pf) [Metongo, 1986]. Ces valeurs montrent que les concentrations de Hg dans la lagune Aby ont augmentées pendant les 20 dernières années.

Babut *et al.* (2003) ont publiés sur les sites miniers aurifères du Ghana, des concentrations de Hg de plusieurs espèces dont *T. guineensis* de 0,13 - 1,59 µg Hg/g pf. Chez l'espèce détritivore *Heterobranchus bidorsalis* des concentrations de 0,2 - 2 µg Hg/g pf ont été notées [Amonoo-Neizer *et al.*, 1996]. L'étude de Bannerman (2002) sur les teneurs en Hg des poissons du fleuve Ankobrah a montré des valeurs comparables aux nôtres de 0,55 - 1,59 µg Hg/g pf. En Amazonie, les concentrations en Hg des poissons omnivores et planctonivores du barrage hydroélectrique de Tucuruí contaminé par l'exploitation aurifère ont été publiées. Aula *et al.* ont rapporté des concentrations de $0,22 \pm 0,15$ µg Hg/g pf ; Porvari (1995) a donné des concentrations de $0,32 \pm 0,2$ µg Hg/g pf. Ces valeurs sont comparables à celles des tilapias qui présentent le même régime alimentaire [Aula *et al.*, 1994; Porvari, 1995]. Par contre les concentrations de Hg des tilapias et des poissons chats (*Arius felius*) du Lac Mississippi respectivement égales à 0,35 - 1,22 et 0,43 - 1,66 µg Hg/g pf sont supérieures à celles de la lagune Aby [Huggett *et al.*, 2001].

Ces données montrent une accumulation du Hg dans les tilapias de la lagune Aby. Les autres genres ont des concentrations de Hg comparables à celles des poissons non contaminés (0,01 - 0,2 µg Hg/g pf). Comme plusieurs auteurs l'ont souligné, la distribution du Hg dans les poissons est fonction de leur mode d'alimentation. Les tilapias et les machoirons ont des régimes alimentaires comparables, composés de détritrus, de plantes, de mollusques benthiques. Les tilapias se nourrissent également de plancton et de crevettes ; les machoirons à taille adulte sont prédateurs de petits poissons. Bien qu'il n'existe pas de différences entre la longueur et la masse des tilapias des deux lagunes, les concentrations de Hg sont significativement différentes. De plus, les maximales de concentrations de Hg des tilapias sont observées à la saison des pluies dans AbyN tandis qu'elles le sont à la saison sèche dans la lagune Tendo. Cependant, les machoirons n'ont pas présenté cette différence entre les sites; bien qu'il existe une corrélation entre la taille et la masse des poissons avec les concentrations de Hg.

La consommation du plancton par les *tilapias* peut alors expliquer cette différence. Cette hypothèse semble confirmée par l'évolution similaire des concentrations des *tilapias* et celles du macrophytes *E. crassipes* dans la lagune AbyN (figure II.56). Ces données sont corroborées par l'étude de Olivero et Solano (1998) qui a montré que les concentrations de Hg des espèces planctonivores étaient faibles à la saison sèche tandis que celles des détritivores étaient élevées tout comme celles des sédiments. De plus Aula *et al.* (1994) ont

associé les concentrations de Hg élevées dans une espèce planctonivore à un transfert important à partir de la chaîne trophique provenant du plancton.

D'autres auteurs ont affirmé que ce phénomène pourrait être à l'origine de l'accumulation du Hg chez certains poissons [Zhou et Wong, 2000]. Le mécanisme serait une accumulation rapide et passive dans le phytoplancton des ions mercuriques et du MeHg contenu dans l'eau. Les ions se fixent sur la membrane tandis que le MeHg est accumulé dans le cytoplasme [Mason *et al.*, 1994]. Le phytoplancton est consommé par le zooplancton qui absorbe une plus grande quantité de MeHg. Le zooplancton peut également ingérer les particules en suspension riche en Hg [Tremblay *et al.*, 1998].

L'absorption du Hg par les *tilapias* doit être fonction des concentrations en Hg du plancton. Par ailleurs, l'influence des sites dans le transfert du Hg chez les poissons semble importante dans la mesure où la biodisponibilité du Hg dans le phytoplancton est présente uniquement dans la lagune AbyN. Dans la lagune Tendo, ces phénomènes sont absents et la dynamique du mercure est différente.

L'étude des concentrations de Hg dans le plancton permettrait de comprendre leur importance dans le transfert du Hg à travers la chaîne trophique du système lagunaire Aby. Le Hg dans les tilapias de la lagune Tendo semble faire l'objet d'une biomagnification au bas de l'échelle trophique tandis que machoirons, organismes benthiques semblent refléter la bioaccumulation à partir des sédiments.

Dans les mollusques benthiques *Corbula trigona* et *Pachymelania fusca*, les concentrations en Hg (0,01 - 0,45 µg Hg/g pf) étaient toutes inférieures au seuil de 0,5 µg Hg/g pf. Les gastéropodes de la lagune Tendo présentaient des valeurs proches de ce seuil. Cependant, les mollusques de la lagune Aby, présentaient des concentrations supérieures à celles rapportées dans d'autres publications ivoiriennes. Dans la lagune Ebrié, Metongo a rapporté des concentrations de 0,03 - 0,05 µg Hg/g pf dans le bivalve *Anadara (Senilia) senilis* et de 0,06 - 0,19 µg Hg/g pf sur l'huître des mangroves *Crassostrea gasar* [Metongo, 1986; Metongo, 1989; Scheren *et al.*, 2002]. Les mollusques de la lagune Aby, sembleraient subir une exposition croissante au Hg par rapport à ces valeurs antérieures.

Les autres études ont présenté des concentrations plus importantes. Ainsi, dans des lagunes du Ghana et du Nigeria, Joiris *et al.* (1998) ont rapporté des concentrations de 0,02 - 0,82 µg Hg/g poids sec dans le bivalve *Anadara (Senilia) senilis* [Joiris *et al.*, 1998].

Joiris *et al.* (2000) ont trouvé sur l'huître *Crassostrea tulipa* et sur les moules *Perna perna* des concentrations maximales respectives de 0,1 - 0,47 et 0,17 - 0,70 µg Hg/g de poids sec [Joiris *et al.*, 2000]. Les travaux de Costa *et al.* (2000) sur les moules *Perna perna* dans la baie de Guanabara (Brésil) donnent des concentrations de 0,017 - 0,074 µg Hg/g pf. Ces auteurs ont confirmé le grand potentiel de ce bivalve comme indicateur de suivi de la qualité de l'eau [Costa *et al.*, 2000].

Les mollusques benthiques sélectionnés dans nos travaux ont été peu étudiés dans d'autres études publiées. Cependant, ils ont montré des capacités à bioaccumuler le Hg dans leurs tissus. Ils pourraient constituer de bons indicateurs de la pollution environnementale du fait de leur mobilité réduite, de leur localisation dans le benthos et de leur abondance dans les sédiments de la lagune Aby. De plus, puisqu'ils sont la proie des espèces de poissons malacophages comme les *tilapias* ou les *Chrysichthys*. Ils permettraient d'apprécier le transfert à travers la chaîne trophique.

III-2 ARSENIC DANS L'ÉCOSYSTÈME ABY

III-2.1 ARSENIC DANS LES SÉDIMENTS

Les sédiments de la lagune Aby contiennent des quantités importantes d'arsenic (0,38 - 195,9 mg As/kg ps). Ces valeurs sont à 60% supérieures aux concentrations dans les sédiments non contaminés de 10 mg As/kg ps.

Les comparaisons en pourcentage des concentrations d'arsenic observées dans les sédiments et supérieures aux valeurs de référence sont données dans le tableau suivant (III.2) en fonction des sites et des saisons.

Tableau III.2: Pourcentage des concentrations de As dans les sédiments excédant les valeurs seuils de différentes organisations.

Valeurs de référence** (mg As/kg ps)	Lagune Tendo		Lagune AbyN		Ensemble Aby
	Sp	Ss	Sp	Ss	
ISQG Eau douce 5,9	89%	67%	71%	67%	71%
PEL Canada 17	52%	40%	21%	42%	40%
PEL USEPA 41,6	15%	10%	7%	17%	11%
US FDA 68	0%	3%	0%	7%	2%
N	27	30	12	14	85

** abréviations p 110

Seules deux valeurs sont supérieures à la valeur de 70 mg As/kg ps correspondant à ISQG australien (niveau guide élevé provisoire de la qualité des sédiments) [ANZECC, 2000].

Les concentrations en As dans les sédiments de la lagune Aby sont supérieures à celles rapportées par Shumilin *et al.* (2001) dans les sédiments de la lagune de La Paz (Mexique) 0,83 – 44,4 [Shumilin *et al.*, 2001]. Whaley *et al.* ont rapporté dans l'estuaire de Humber des concentrations similaires à celles de cette étude (0,15 - 135 mg/kg ps).

Les concentrations d'arsenic varient considérablement dans les deux parties de la lagune Aby. Cette différence spatiale est doublée d'une différence de répartition saisonnière. Les concentrations maximales d'As dans les sédiments sont observées à la saison des pluies dans la lagune Tendo. Mais les différences saisonnières ne sont pas significatives, les sédiments contiennent une teneur élevée d'arsenic pendant tout le cycle hydrologique.

Ces données traduisent une prépondérance du phénomène de précipitation de l'arsenic du compartiment "eau" vers les sédiments. Ce mécanisme peut avoir plusieurs causes telles que la précipitation vers les sédiments de la matière en suspension avec laquelle l'arsenic

est transporté par les fleuves dans la lagune. Mok et Wai affirment que les concentrations d'arsenic dans les MES et les sédiments sont 2000 fois supérieures à celles de l'eau. Ces auteurs confirment que les MES sont d'excellents agents piégeant l'arsenic vers les sédiments qui eux constituent un puits [Mok et Wai, 1994]. Le mécanisme de cette précipitation est lié de façon prépondérante à l'adsorption avec les oxydes et fer et de manganèse [Mok et Wai, 1994 ; IPCS, 2001] [Sanders, 1980; Knox et al., 1984]. D'autres facteurs interfèrent avec ce mécanisme. Ainsi selon Mok et Wai (1990) l'augmentation du pH des sédiments accroît l'absorption de l'arsenic dans les sédiments [Mok et Wai, 1990]. Tremblay et Gobeil (1990) ont, quant à eux, démontré une corrélation positive entre la solubilité de l'arsenic et la salinité. L'adsorption de l'arsenic sur la matière organique et les acides humiques suivi de sa précipitation contribue également à ce transfert. L'arsenic dissous est associé à la matière organique de faible poids moléculaire, ce qui évite son adsorption et sa précipitation [IPCS, 2001].

Cependant, celui-ci peut subir une désorption par compétition avec les ions phosphates (apportés par les engrais ou les détergents) qui ont une plus grande affinité pour la MO que l'arsenic. Cet arsenic dissous est à nouveau disponible pour être complexé par le fer ou le manganèse et précipité dans les sédiments. Il peut être également intégré dans la chaîne alimentaire par les algues ou le plancton par méthylation. Les études menées antérieurement de mai à août 1999 avaient relevées une baisse de la concentration du fer dans l'eau simultanée à une hausse de l'arsenic dans les sédiments confirmant le rôle majeur des oxydes de fer dans la précipitation de l'arsenic [Claon, 1999]. Ces données sont en accord avec celles de obtenues dans la littérature qui affirment que la rétention de l'arsenic en solution est liée à sa précipitation avec des éléments tels que le fer, le plomb, le zinc [Thornton et Farago, 1997].

Dans la lagune AbyN, les concentrations d'arsenic dans les sédiments sont minimales à la saison des pluies, la salinité est plus faible et les MES sont maximales. Aucune relation n'a pu être établie entre les concentrations d'arsenic dans les sédiments et l'augmentation de la salinité comme l'ont rapporté plusieurs auteurs dans les estuaires. Ainsi, Tremblay et Gobeil (1990) ont démontré une corrélation positive entre la solubilité de l'arsenic et la salinité.

L'hydrologie de la lagune AbyN est dominée par le fleuve Bia et les rivières tributaires. Ces cours d'eau évoluent sous un couvert végétal important et sont riches en acides humiques et fulviques (eau sombre). Ils ont dans leurs bassins versants, le complexe agro-industriel

d'Ehania dont le lessivage des sols devrait apporter une quantité considérable de phosphates dans la lagune AbyN, auquel s'ajoute le phosphate remobilisé des organismes en décomposition dans les sédiments vers la colonne d'eau [Metongo, 1989]. Le cycle des phosphates étant proche de celui de l'arsenic, ces deux éléments vont entrer en compétition particulièrement à la saison des pluies où le lessivage est élevé. L'arsenic associé à la matière organique et aux oxydes de fer ou de manganèse peut subir une désorption par les ions phosphates et être biodisponible. Plusieurs auteurs ont rapporté la propriété des phosphates à déplacer l'arsenic fixé sur les acides humiques. L'arsenic libéré est biodisponible et du fait de la forte production primaire, peut être incorporé dans la chaîne alimentaire et ne pas précipiter dans les sédiments.

Ainsi, Andrea (1980) a démontré une bonne corrélation entre l'activité photosynthétique et les concentrations d'arsenic méthylé [Maeda, 1994]. Elbaz-Poulichet *et al.* ont attribué la baisse de l'As inorganique dissous dans l'estuaire du fleuve Tinto (Espagne) à la production de phytoplancton [Elbaz-Poulichet *et al.*, 2000]. A la saison sèche, du fait de l'apport limité des phosphates, l'arsenic peut précipiter avec les oxydes de fer dans les sédiments. A cela s'ajoute le transfert vers les sédiments de l'arsenic accumulé par le phytoplancton en décomposition [Andreae et Froelich, 1984; Sadiq, 1990; IPCS, 2001]. Bien que dans notre étude, nous n'ayons pas mesuré les concentrations de phosphates dans l'eau, les données rapportées par le RNO (Réseau National d'Observation de la qualité de l'eau) et l'étude de Metongo sur la production primaire en lagune Aby, corroborent l'augmentation des phosphates à la saison des pluies [Metongo, 1989].

L'As accumulé dans les sédiments peut être remobilisé dans la colonne d'eau en fonction du potentiel redox, des concentrations de sulfures et d'ions ferreux [Maeda, 1994]. Dans les sédiments anoxiques des zones profondes de la lagune Aby, la réduction des ions de fer ou de manganèse complexés avec l'arsenic peut favoriser sa redissolution dans la colonne d'eau. Selon Mok et Wai, la redissolution de l'As en conditions anaérobies est 10 à 13 fois supérieure à celle observée en condition d'aérobiose [Mok et Wai, 1994]. La présence d'organismes benthiques enfouis accroît la surface d'échange et le flux d'arsenic des sédiments d'un facteur 5. Ainsi Riedel *et al.* (1989) ont rapporté que les invertébrés enfouis (*Nereis succinea*, *Macoma balthica* et *Micura leidy*) provoquaient un flux d'As hors des sédiments inexistant en l'absence de faune [ATSDR, 2000].

Dans la lagune Aby, la distribution de l'arsenic est influencée par autant de paramètres qui contrôlent la biogéochimie de l'arsenic en milieu aquatique tels que les concentrations des oxydes fer, d'aluminium, de manganèse et de phosphates, le potentiel redox et le pH [Maeda, 1994; Goh et Lim, 2004].

Le risque associé à cette présence est favorisé par le déboisement, l'agriculture et l'eutrophisation du milieu est peu connu. La répartition des polluants et leur spéciation, la matière organique, le fer et les phosphates sont des paramètres qu'il faudra évaluer pour mieux comprendre l'issue de l'arsenic dans la lagune.

III-2.2 ARSENIC DANS LE BIOTA

III-2.2.1 L'arsenic dans les macrophytes

Les concentrations d'arsenic dans les macrophytes flottants (0,09 - 16,09 µg As/g ps) attestent d'une faible accumulation de l'élément dans les végétaux. En effet, seules 4% des valeurs observées sont supérieures à 10 µg As/g ps, valeur correspondant à la concentration ubiquitaire chez les végétaux de [IPCS, 2001]. Les plantes d'eau douce, sont reconnues pour accumuler l'As dans leurs tissus. Des concentrations de 1200 µg As/g ps ont été rapportées par Mudroch et Capobianco (1979) dans des macrophytes aquatiques du bassin versant du lac d'Ontario (Canada) contaminé par les effluents d'une mine d'or [IPCS, 2001]. Fourqurean et Cai (2001) ont évalué des concentrations d'arsenic de 0,07 - 3,4 ppm dans les macrophyte *Thalassia testudinum* de six estuaires du Golf du Mexique.

La salade d'eau présente des capacités d'accumulation de l'arsenic plus importante que la jacinthe d'eau. Pour ce macrophyte, l'évolution des variations saisonnières dans les lagunes est inverse à celle des sédiments. Lorsque les concentrations dans les sédiments sont faibles, celles de la salade d'eau sont maximales. Ainsi, pour la lagune Tendo, les concentrations maximales d'arsenic s'observent à la saison sèche pour les macrophytes et à la saison des pluies pour les sédiments ; il en est de même pour les concentrations minimales. Les capacités des macrophytes à bioaccumuler les polluants à des concentrations étant proportionnelles à celles du milieu sont bien connues. Nous pouvons dire que c'est à la saison sèche que l'arsenic est biodisponible pour les macrophytes dans la lagune Tendo. Dans la lagune AbyN, cette disponibilité intervient à la saison des pluies.

L'arsenic qui est bioaccumulé, l'est principalement sous forme méthylé et donc faiblement toxique. Cependant, certains auteurs ont rapporté jusqu'à 41% de forme inorganique dans le biota. Par ailleurs l'arsenic accumulé par les macrophytes, peut être remobilisé lorsque ces végétaux se décomposent. L'ensemble de ces réactions est fonction des conditions physico-chimiques et biologiques du milieu.

P. stratiotes pourrait être un bon bioindicateur des concentrations d'arsenic dans cet écosystème.

III-2.2.2 L'arsenic dans les poissons et mollusques

Les concentrations d'arsenic dans les poissons et mollusques de la lagune Aby sont faibles comparativement à celles rapportées par d'autres études.

Aucun spécimen n'a présenté de valeurs supérieures au seuil de 1,3 µg As/g pf provoquant un effet adverse sur les poissons [Eisler, 1994]. 2% des mollusques de la lagune AbyN, *Corbula trigona* et *Pachymelania fusca* ont excédé le seuil de 1 µg As/g pf correspondant à la concentration observée dans les tissus non contaminés du biota. La bioaccumulation de l'arsenic est plus importante chez les mollusques.

Dans la région minière du Ghana, Amonoo-Neizer *et al.* (1993) ont rapporté des concentrations de 3,3 et 2,6 µg As/g ps dans les *tilapias* de deux villes minières [Amonoo-Neizer et Amekor, 1993]. Cohen *et al.* (2001) ont mesuré dans trois écosystèmes lagunaires californiens des concentrations d'arsenic sur des poissons benthiques (*Leptocottus armatus*) de 1,2 - 3,1 µg As/g ps et de 2,8 - 8,5 µg As/g ps sur des mollusques bivalves (*Mytilus galloprovincialis* et *Tagellus californianus*). Dans l'estuaire Guadalquivir (Espagne) pollué par les effluents d'une mine, Suner *et al.* (1999) ont mesuré l'arsenic total des mollusques, crustacés et poissons. Les concentrations suivantes ont été observées chez le bivalve benthique *Scrobucularia plana* ($2,50 \pm 0,73$ µg/g pf); dans les crevettes *Melicertus kerathurus* ($3,60 \pm 1,92$ µg/g pf) et dans les poissons *Liza ramada* ($0,65 \pm 0,38$ µg/g pf). Elles étaient toutes supérieures à celles observées dans la lagune Aby [Suner *et al.*, 1999]. Dans le bassin versant du fleuve Coeur d'Alene (Nord de Idaho - USA), les concentrations des macro-invertébrés benthiques étaient de 2,2 - 97 µg As/g ps [Frag *et al.* 1998; ATSDR, 2000]

La répartition spatiale de l'arsenic dans les tilapias et les machoirons est similaire à celle des sédiments ; les concentrations les plus élevées d'arsenic sont obtenues dans la lagune Tendo et à la saison des pluies les concentrations augmentent, en rapport avec la biodisponibilité de l'élément. Les poissons qui appartiennent à un niveau trophique supérieur

à celui des tilapias et machoïrons montrent des concentrations plus élevées que celles des poissons semi-benthiques et benthiques (tilapias et machoïrons). Les poissons ont montré des concentrations plus faibles que celles des mollusques. Les valeurs maximales enregistrées chez *T. teraia* peuvent s'expliquer par son régime alimentaire malacophage. Les mollusques présentant des concentrations supérieures que les poissons constituent la part essentielle de son alimentation. Ces données suggèrent que l'arsenic est faiblement bioaccumulé dans les organismes aquatiques supérieurs dans la chaîne trophique de la lagune Aby. Ces observations sont confirmées par les données de la littérature qui montrent que l'arsenic est plus accumulé dans les producteurs primaires et le zoobenthos que chez les organismes aquatiques supérieurs [Mason *et al.*, 2000]. De plus ces auteurs, ont rapporté des concentrations d'arsenic chez les espèces pélagiques plus importantes que chez les benthiques. Suhendrayatna *et al.*, (2002) ont montré chez *Tilapia mossambica* que la bioaccumulation d'arsenic était proportionnelle aux concentrations de l'élément dans l'eau.

Les risques liés à l'arsenic accumulé dans les poissons sont faibles puisqu'il est principalement sous forme organique (arsenobétaïne) de faible toxicité. Les pourcentages d'arsenic inorganique varient selon les auteurs. Vaessen et Van Ooik (1989) l'ont évalué à 0,1 – 41% de l'arsenic total dans les aliments d'origine marine ; MacIntosh *et al.* (1997) ont estimé la forme inorganique à 1,5% de l'arsenic total dans les poissons et à 20% de l'arsenic total dans les crustacés [ATSDR, 2000]. Suner *et al.* (1999) ont évalué les pourcentages d'arsenic inorganique dans les mollusques, crustacés et poissons de l'estuaire de Guadalquivir à 49 et 39% respectivement chez le crabe *Uca tangeri* et le bivalve benthique *S. plana*. Les faibles concentrations d'arsenic dans le biota signifient qu'il est peu biodisponible et préférentiellement piégé dans les sédiments.

III-3 SÉLÉNIUM DANS L'ÉCOSYSTÈME LAGUNAIRE

ABY

III-3.1 SÉLÉNIUM DANS LES SÉDIMENTS

La présence du sélénium dépend de la géologie du site. Dans la lagune Aby, les concentrations en sélénium dans les sédiments (0,02 – 2,96 mg Se/kg) sont peu élevées comparativement à la valeur de référence pour les sédiments non contaminés de 2 mg Se/kg ps proposée par Maier et Knight [Maier et Knight, 1994]. En effet trois valeurs (5%) excèdent ce seuil qui présente une faible différence avec le seuil de toxicité pour le biota du fait de la bioaccumulation du Se dans les écosystèmes aquatiques. Ainsi, Van Derveer et Canton (1997) proposent comme seuil d'effets probables sur le biota, la valeur de 2,5 mg Se/kg ps dans les sédiments ; seule une concentration dans une baie de la lagune Tendo est supérieure à cette valeur.

Nos concentrations restent comparables à celles du sélénium dans les sédiments de la lagune La Paz au Mexique (0,1 - 0,3 mg Se/kg ps) [Shumilin *et al.*, 2001]. De même, des concentrations semblables de 0,1 à 2,3 mg Se/kg ps ont été rapportées dans les sédiments de trois fleuves (Animas, La Plata et Mancos (Colorado et Nouveau Mexique)) recevant les eaux de drainage de sols riches en sélénium [Lemly, 1997b]. Par contre dans l'écosystème estuarien Macquarie (Australie), des concentrations en Se dans les sédiments variant de 0,12 à 12 mg Se/kg ps et supérieures à celles de notre étude ont été observées [Peters *et al.*, 1999].

Les concentrations plus élevées de Se dans les sédiments, prouvent qu'il est préférentiellement retenu dans ce compartiment de l'écosystème. Dans les sédiments, le Se est lié aux MES, cependant à la suite de réactions biologiques, chimiques et physiques influencées par le pH, le potentiel redox et l'activité biologique, il peut être à nouveau biodisponible par suite de changement de degré d'oxydation [Goh et Lim, 2004]. Une fois soluble, il peut remonter dans la colonne d'eau ou être incorporé dans la chaîne alimentaire des organismes benthiques pour subir une bioaccumulation voire une biomagnification. Ainsi selon Lemly, les concentrations de sélénium peuvent devenir ou rester élevées plusieurs années après son introduction dans l'écosystème [Lemly, 1997a]. Les écosystèmes aquatiques à faible débit produisant des sédiments riches en matière organique sont particulièrement propices à la remobilisation du Se par la chaîne alimentaire benthique ou les racines des plantes [Maier et Knight, 1994; Van Derveer et Canton, 1997].

Les risques d'effets adverses sur la faune lagunaire sont réels particulièrement à la saison sèche où les concentrations sont plus importantes. Néanmoins la toxicité du sélénium est compensée par le Hg dont il est antagoniste.

III-3.2 SÉLÉNIUM DANS LE BIOTA

III-3.2.1 Le sélénium dans les macrophytes

Les concentrations de sélénium dans les macrophytes (0,09 à 23,19 $\mu\text{g Se/g ps}$) sont supérieures dans 31% à la valeur observée de 1 $\mu\text{g Se/g ps}$ dans les plantes non contaminées [IPCS, 1987], les travaux de Bhattacharya *et al.* (2003) dans le Golfe du Bengale sur l'algue *E. intestinalis* ont montré des concentrations moyennes de 2,04 - 2,33 $\mu\text{g Se/g ps}$.

Les concentrations en Se dans l'eau de la lagune Aby au cours de l'année 1999 variaient de 0,28 – 2,1 $\mu\text{g/l}$ [Claon, 1999]. En considérant ces valeurs pour le calcul des facteurs de bioaccumulation, nous obtenons une valeur moyenne de 500 - 3500 et des valeurs extrêmes comprises entre 40 – 82 000. Ces facteurs de bioaccumulation sont similaires à ceux rapportés par Maier *et al.* (1994) et par Besser *et al.* (1993) sur des algues respectivement égaux à 100 – 2600 et 16000. Ces données attestent une bioaccumulation de Se dans les macrophytes.

Les concentrations de Se observées dans les macrophytes sont différentes ; *P. stratiotes* montre une plus grande capacité à accumuler que *E. crassipos*. De plus, les concentrations en Se des salades évoluent de façon identique à celles observées dans les sédiments. En effet les concentrations en Se des sédiments de la lagune Tendo sont supérieures à celles de la lagune AbyN et les maximales sont observées à la saison sèche. Ces résultats montrent que le Se est biodisponible pour les salades d'eau dans les deux lagunes particulièrement à la saison sèche. L'accumulation du Se est influencée par les paramètres physico-chimiques de l'eau comme l'ont confirmé Bhattacharya *et al.* (2003). Ces auteurs ont montré la corrélation positive entre les concentrations en sélénium des macrophytes et la température du milieu. Les autres paramètres tels que le pH, la salinité, les formes chimiques du sélénium et les facteurs intrinsèques à la plante ont une importance majeure dans ce processus d'accumulation [Fergusson, 1990; Eisler, 1994]

La salade d'eau apparaît comme présentant les plus grandes capacités d'accumulation en Se et de ce fait pourrait être utilisée comme bioindicateur.

III-3.2.2 Le sélénium dans les poissons

Le sélénium se retrouve dans les poissons à des concentrations faiblement élevées (0,14 – 32,27 µg Se/g pf. Le passage depuis les autres compartiments de l'environnement au biota est avéré. Les concentrations des poissons en lagune Aby sont supérieures à la valeur seuil de 5 µg/g pf provoquant des effets adverses sur les poissons d'eaux douce et les oiseaux aquatiques. Parmi les poissons, la carpe (*T. guineensis*) est l'espèce la plus contaminée. Huit tilapias (6%) présentent des concentrations au dessus de la valeur limite précédemment citée. Ces valeurs, toutes observées à la saison des pluies, montrent que c'est à cette période que l'accumulation du Se est maximale dans les poissons. Les autres poissons présentent des concentrations similaires à celles observées dans les sites non contaminés. Le sélénium contenu dans les mollusques est supérieur à celui des poissons à l'exception des tilapias. Cependant, aucun spécimen n'a excédé la limite de 3 µg Se/g pf proposée par Lemly comme valeur seuil des effets adverses [Lemly, 1993].

Les concentrations en sélénium rapportées dans les poissons et les mollusques par d'autres auteurs sur des sites différents sont données au tableau III.3.

Tableau III.3 : Concentrations de Se dans les muscles des poissons et mollusques dans d'autres publications

Sites et spécimens biologiques	Concentrations en Se	Références
Poissons du Lac Pigeon - Michigan	0,3 - 1,1 µg Se/g pf	[Besser <i>et al.</i> , 1996]
Faune benthique du Lac Macquarie	0,9 - 52 µg Se/g ps	[Peters <i>et al.</i> , 1999]
Biota de l'île de Sagar West Bengale Zooplancton Bivalves Poissons	Max 4,84 µg Se/g ps Max 5,05 µg Se/g ps Max 16,20 µg Se/g ps	[Bhattacharya <i>et al.</i> , 2003]
Invertébrés benthiques (Colorado) Fleuve Animas Fleuve La Plata Fleuve Mancos Ridges basin Reservoir Southern Ute Reservoir	1,8 – 2,9 µg Se/g ps 1,1 – 2,2 µg Se/g ps 1,8 – 11,2 µg Se/g ps 5 – 75 µg Se/g ps 5 – 50 µg Se/g ps	[Lemly, 1997b]
Gastéropodes (Jervis Bay -Australie)	0,11 – 2,94 µg Se/g ps	[Gay et Maher, 2003]
Cat fish (<i>I. punctatus</i>) Fleuve Savannah	0,27 ± 0,03 µg Se/g pf	[Burger <i>et al.</i> , 2001]

Les preuves de bioaccumulation ou biomagnification du Se dans les espèces de poissons et de mollusques sont évidentes. L'accumulation du Se est liée aux apports extérieurs dans le milieu et au recyclage du sélénium déjà introduit. Ainsi, le Se qui provient de la matière organique en décomposition est susceptible de subir une bioaccumulation plus importante (350 000 fois) que sa forme inorganique (100 – 4000 fois). Une concentration de 0,1 µg/l de

Se organique dans l'eau est suffisante pour élever les résidus dans la chaîne alimentaire à un niveau toxique pour les poissons (5 – 15 µg Se/g) [Besser *et al.*, 1996; Lemly, 1997a].

Les mollusques sont exposés au Se du fait de leur contact prolongé avec le benthos et la matière organique en décomposition à partir de laquelle ils s'alimentent et accumulent le sélénium; ils sont la proie des poissons avec lesquels ils partagent le même environnement [Peters *et al.*, 1999]. Mais la bioaccumulation dans les poissons malacophages n'est pas aussi importante que celle observée chez les espèces planctophages. En effet les tilapias, à la différence des machoirons, sont planctophages, et sont susceptibles de bioaccumuler le Se accumulé par la flore aquatique. Ce phénomène de bioaccumulation semble primordial dans la compréhension des concentrations de Se des tilapias plus élevées que celles des machoirons ou autres poissons prédateurs avec lesquelles, ils ont le même niveau trophique.

Ces données sont en accord avec les conclusions de Besser *et al.* (1996) qui ont montré que les concentrations de Se dans les espèces trophiques élevées comme les poissons prédateurs, étaient plus faibles que celles observées sur leurs proies. Les travaux de Bhattacharya *et al.* (2003) confirment ce faible transfert trophique du sélénium avec les concentrations de Se dans les algues, le zooplancton et les bivalves supérieures à celles des poissons. Selon Besser *et al.*, (1996) cette particularité serait due à des capacités d'autorégulation du Se qu'auraient les poissons quand les concentrations de sélénium dans le milieu ne sont pas très élevées. Les mêmes auteurs ont également souligné la prépondérance du site écologique (pélagique > benthique) et du régime alimentaire (algues et zooplancton > organismes benthiques et détritus) dans l'accumulation du Se par les poissons. Les espèces semi-benthiques comme les *T. guineensis* ont de ce fait une exposition au Se supérieure à celles des benthiques strictes comme les *Chrysichthys sp* ou le *T. teraia* ou des piscivores comme *Sphyraena sp* ou *E. lacerta*.

Le sélénium présent dans les poissons de la lagune Aby peut représenter un risque. Les effets de ce toxique capable de se bioaccumuler plusieurs années après son introduction dans le milieu sont insidieux [Lemly, 1993; Lemly, 1997a]. Les effets adverses sur la reproduction des poissons, la disparition des espèces plus sensibles et la toxicité chez les oiseaux aquatiques est difficile à évaluer pour un écosystème si peu étudié et favorable par ses caractéristiques physico-chimiques à l'accumulation du sélénium.

III-4 MERCURE DANS LES CHEVEUX DES POPULATIONS

Les concentrations de Hg dans les cheveux des populations de pêcheurs, (0,15 à 8,53 µg Hg/g) sont relativement élevées par rapport à la valeur généralement rapportée pour des populations non exposées. Ainsi près de 55 % des valeurs sont supérieures à cette valeur de référence de 2 µg Hg/g [IPCS, 1991]. Cependant quatre sujets ont présenté une valeur supérieure à 5 µg Hg/g délimitant une exposition modérée au mercure. Un seul sujet âgé de 20 ans et de sexe féminin a montré une concentration très élevée de 233 µg Hg/g, valeur supérieure au seuil d'apparition d'effets adverses de 11,1 µg Hg/g pour l'US EPA et au seuil d'effet neurotoxique de 50 µg Hg/g pour l'OMS [IPCS, 1991; EPA, 1997]. De plus, les concentrations rapportées dans les cheveux des populations consommant beaucoup de poissons dans leur ration alimentaire, comme celles par exemple de la lagune Aby, sont estimées à 10 µg Hg/g [EPA, 1997]. De ce fait, les valeurs observées sont peu élevées à l'exception d'un seul sujet qui a montré des concentrations supérieures au seuil de toxicité de 50 µg Hg/g. Chez cette jeune fille, la concentration en Hg doit s'expliquer par l'usage de cosmétiques capillaires ou dermiques contenant du Hg. Plusieurs auteurs ont rapporté chez des sujets de sexe féminin, des concentrations en Hg anormalement élevées. Ce Hg principalement sous forme inorganique ne provient pas de l'alimentation. Ainsi, Van Straaten a rapporté des concentrations de 18,5 et 288 µg Hg/g dans les cheveux de deux femmes en Tanzanie, alors que la moyenne de la population n'excédait pas 0,12 µg Hg/g [Van Straaten, 2000a]. De même, Harada *et al.* ont associé les concentrations de Hg de 1,1 – 603 µg Hg/g en milieu urbain à l'utilisation de savon contenant du Hg. Les populations utilisant ces savons avaient des concentrations en Hg dans les cheveux supérieures à 50 ppm contre 10 ppm chez celles qui n'en faisaient pas usage [Harada *et al.*, 2001]. Ces concentrations élevées de Hg chez les femmes liées à de telles pratiques ont également été rapportées par Ikingura et Akagi (1996).

Les concentrations en Hg des cheveux des populations riveraines de la lagune Aby en dehors de ce cas extrême sont du même ordre ou légèrement supérieures à celles rapportées par Ikingura et Akagi aux abords des champs miniers aurifères du Lac Victoria en Tanzanie (0,15 – 5,4 µg Hg/g) [Ikingura et Akagi, 1996]. De même, elles sont supérieures à celles des travaux plus récents de Van Straaten (2000a) dans cette région, qui ont relevé des concentrations de 0,1 – 0,6 µg Hg/g. Par contre, Harada *et al.* (1999) ont déterminé des concentrations plus élevées de Hg dans les cheveux variant de 0,38 – 953 µg Hg/g chez les populations vivant aux abords d'une mine d'or en Tanzanie. Tout comme, les mêmes auteurs

ont rapporté au Kenya, des valeurs de 0,67 – 3,5 et 0,27 – 900 µg Hg /g respectivement chez des riverains d'une mine d'or et dans des villages de pêcheurs [Harada *et al.*, 2001]. Au Ghana, Rambaud *et al.* (2003) ont rapporté parmi les orpailleurs et la population de la région aurifère, des concentrations de 0,4 – 44,6 et 14,3 – 44,6 µg Hg/g

Palheta et Taylor (1995) ont signalé dans une région de l'Amazonie polluée par le Hg par d'exploitation aurifère, des concentrations en Hg de 0,8 – 4,6 et 0,4 – 32 respectivement chez les riverains et les orpailleurs. De même Cordier *et al.* (1998) ont déterminé dans les cheveux des populations guyanaises exposées au mercure des concentrations dans les cheveux comparables de 0,2 – 22 µg Hg/g.

Les populations de la lagune AbyN semblent légèrement plus exposées que celles de la lagune Tendo. L'alimentation doit être la principale source d'exposition pour ces populations. Cette information est renforcée par la similarité entre les concentrations de Hg dans les poissons et celles des cheveux. En effet parmi les poissons, les tilapias présentaient les concentrations maximales en Hg. Leurs concentrations en Hg dans la lagune AbyN étaient supérieures et significativement différentes de celles de Tendo. L'exposition des populations semble proportionnelle aux concentrations observées dans les poissons. Par ailleurs les hommes sont plus exposés que les femmes. Cette situation s'expliquerait par des coutumes locales qui donnent une ration de poissons aux hommes supérieure à celles des femmes et des enfants. Les repas se prennent selon des classes déterminées en fonction de l'âge et du sexe. De plus, les parties consommées par ces groupes sont différentes. Ainsi, les hommes mangent exclusivement la tête du poisson. Les quantités de Hg ingérées sont donc plus importantes. Une autre cause de cette différence pourrait venir du fait que la consommation des espèces prisées et à pleine maturité puisse être plus accessible aux hommes qu'aux enfants. En tenant compte de la bioaccumulation et de la biomagnification, les apports en Hg liés à l'alimentation doivent être différents. En dehors de ces considérations socioculturelles, les enfants seraient dotés de mécanismes qui réduiraient l'accumulation du Méthylmercure dans leur organisme. En effet, Creason *et al.*, cité par EPA (1997) ont prouvé que l'exposition des enfants au Hg par la consommation de poissons et crustacés est trois fois supérieure à celle des adultes. Cependant les concentrations observées chez les enfants sont faibles : cela pourrait résulter d'une pharmacocinétique différente du Hg dans leurs organismes telles que la différence de vitesse de deméthylation du MeHg dans les tissus nerveux, la fixation du MeHg à des protéines [EPA, 1997].

Il est nécessaire de mieux connaître la consommation de poissons des populations. Nous n'avons pas pu, dans cette étude, apprécier sur des prédateurs de niveau trophique élevé les concentrations de Hg. Mais celles observées chez des espèces omnivores et prédatrices occasionnelles, laissent penser que les prédateurs doivent avoir plus de Hg dans leurs tissus. Cependant, les risques associés à ces concentrations de Hg sont modérés. Par ailleurs, la toxicité du Hg pourrait être atténuée par le sélénium et potentialisée par l'arsenic. Néanmoins, dans les tilapias, le Hg est négativement corrélé avec l'arsenic (tableau II.45). Il ne pourrait donc y avoir de synergie de leurs effets toxiques.

Le Hg est un toxique pour les populations s'alimentant de façon exclusive de poissons. Les effets neurotoxiques de ce polluant sont bien connus mais des études épidémiologiques en cours pour évaluer ces effets sur les sujets sensibles comme les fœtus et les enfants. Le récent changement de la dose journalière tolérable dans l'alimentation du Hg de 3,3 à 1,6 µg Hg/g par l'OMS atteste de l'attention apportée à ce polluant. Les études de cohorte de Grandjean *et al.* dans les îles Féroé, ont montré les risques d'atteintes neurologiques des enfants même quand l'exposition était inférieure à 10 µg Hg/g [Grandjean *et al.*, 1997; WHO, 2000]. L'exposition au Hg par la consommation du poisson serait pourtant compensée par les effets bénéfiques qu'apportent cet aliment. Les apports protéiques, les acides gras essentiels (Omega 3) et les concentrations de Se (qui est reconnu protecteur contre la toxicité du Hg) sont importants dans l'évaluation des effets du Hg sur les populations [EPA, 1997; UNEP, 2002]

CONCLUSIONS & PERSPECTIVES

Cette étude réalisée sur la lagune Aby, avait pour objectifs d'évaluer l'exposition de l'écosystème et des populations riveraines de cette lagune aux polluants issus, directement ou indirectement, de l'exploitation aurifère essentiellement ghanéenne à savoir le mercure, l'arsenic et le sélénium et de déterminer des indicateurs et bioindicateurs pertinents de cette pollution.

Pour cela, nous avons apprécié les concentrations de mercure, arsenic et sélénium totales en tenant compte d'une part de la variabilité spatiale dans les sous-ensembles lagunaires Tendo et AbyN définis par l'influence respective des fleuves Tanoé et Bia, et d'autre part de la variabilité saisonnière sur deux cycles hydrologiques (2 saisons pluies et 2 saisons sèches). Le mercure a été déterminé par CV-AFS (spectrométrie de fluorescence atomique), l'arsenic et sélénium par ICP-MS (couplage plasma inductif et spectromètre de masse). Les prélèvements ont concerné 91 sédiments, 46 végétaux aquatiques et 138 poissons et mollusques.

Notre échantillon d'organismes aquatiques comprenait des macrophytes représentés par 26 *Pistia stratiotes* et 22 *Eichhornia crassipes* et des mollusques dont 5 bivalves *Corbula trigona* et 14 gastéropodes *Pachymelania fusca*. Les 119 spécimens de poissons appartenants à des niveaux trophiques différents sont composés de 67 *Tilapia guineensis*, 40 *Chrysichthys sp.*, 8 *Trachinotus teraia*, 2 *Sphyraena sp* et 2 *Elops lacerta*. Par ailleurs, les concentrations en mercure des cheveux de 150 sujets appartenant aux familles de pêcheurs de deux villages riverains des lagunes AbyN et Tendo ont été déterminées.

Les résultats obtenus font apparaître que les polluants se distribuent dans tous les compartiments de l'environnement et sont soumis à des variations spatiales et saisonnières.

Dans l'ensemble lagunaire Aby, les concentrations en mercure des sédiments, sont supérieures pour 18% d'entre elles à 0,69 mg Hg/kg ps, valeur du niveau d'effets adverses probables (PEL) adopté de l'USEPA. Pour l'arsenic, 11% sédiments présentent des valeurs plus élevées que 41,6 mg As/kg correspondant au PEL proposé également par l'USEPA. A la différence des deux premiers éléments, moins de 2% des concentrations en sélénium sont supérieures au PEL de 2,5 mg Se/kg proposé par Van Derveer et Canton (1997).

Les macrophytes flottants ont présenté les concentrations les plus élevées de polluants parmi les organismes lagunaires. Leurs concentrations en Hg sont supérieures dans 80% des cas à la valeur de 0,1 µg Hg/g observée dans les plantes non contaminées (IPCS, 1990), tandis que 31% des valeurs de sélénium et 4% de celles d'arsenic sont plus élevées que leurs valeurs de référence respectives de 1 µg Se/g ps (Fergusson, 1990) et 10 µg As/g (IPCS, 2001). Ces mêmes éléments sont présents dans les poissons et mollusques à des concentrations plus faibles. Ainsi, les pourcentages de Hg, Se et As supérieures à leurs valeurs de référence de 0,5 µg Hg (IPCS 1990), 5 µg Se (USEPA, 1998) et 1 µg As (IPCS, 2001) par gramme de matière fraîche sont respectivement de 7,8 ; 8 et 2%

Enfin, les concentrations de Hg dans les cheveux des populations riveraines, sont dans 55% des cas supérieures à la concentration de 2 µg Hg/g observée chez les populations non exposées. Cependant, elles restent inférieures à celles d'apparitions d'effets adverses de 10 µg Hg/g définie par l'OMS; hormis la valeur de 233 µg Hg/g observée chez une jeune femme de 22 ans utilisant probablement des cosmétiques à base de sels mercuriques.

Sur le plan spatial, la lagune AbyN a présenté les concentrations les plus élevées en mercure des sédiments, des macrophytes dans les jacinthes d'eau (*E. crassipes*) et des poissons dans les tilapias (*T. guineensis*). Ces deux organismes aquatiques ont également montré sur le même site les concentrations moyennes les plus importantes de sélénium dans le biota alors que cet élément est invariable dans les sédiments des deux sites lagunaires. Enfin les mollusques (*Corbula trigona* et *Pachymelania fusca*) y ont présenté les moyennes maximales d'arsenic.

Dans la lagune Tendo, les concentrations en arsenic supérieures à celles de AbyN sont observées dans les sédiments, les macrophytes pour les salades d'eau (*P. stratiotes*) et les poissons (présents sur les deux sites) pour les tilapias (*T. guineensis*). Tout comme les gastéropodes (*Pachymelania fusca*) pour le Hg dans l'ensemble des mollusques.

La saison sèche est accompagnée dans les sédiments lagunaires d'une élévation des concentrations des trois éléments, à l'exception de l'arsenic dans la lagune Tendo. Les pourcentages de valeurs du mercure supérieures au PEL augmentent de la saison des pluies à la saison sèche de 0 – 43% dans AbyN et 4 – 27% dans Tendo; celles d'arsenic de 7 – 17% dans la lagune AbyN. A cette saison, les concentrations en arsenic du biota s'élèvent également dans les macrophytes *P. stratiotes* et les tilapias *T. guineensis*.

La saison des pluies est associée à une hausse des concentrations d'arsenic des sédiments de la lagune Tendo, le pourcentage de valeurs supérieures au PEL variant de 10 – 15%, et à une élévation des concentrations de Hg et de Se des jacinthes d'eau (*E. crassipes*) et des tilapias (*T. guineensis*).

L'influence des saisons sur la distribution des éléments dans les sédiments lagunaires est également perceptible à travers la corrélation entre le mercure et l'arsenic. À la saison sèche, elle est forte dans la lagune Tendo mais nulle dans la lagune AbyN ; par contre, à la saison des pluies, elle apparaît dans lagune AbyN tandis qu'elle disparaît dans l'autre site.

Dans l'environnement, la répartition des polluants est fonction des spécificités de chaque sous-lagune et des variations saisonnières. En effet, les estuaires sont le siège de changements physico-chimiques liés à la dynamique des eaux, à l'alternance de saisons et à des paramètres spécifiques, telle l'existence d'une halocline. Ils sont propices à des phénomènes de désorption suivis de leur dissolution dans la colonne d'eau puis de leur remobilisation dans la chaîne trophique. Les biodisponibilités de mercure, arsenic et sélénium, qui conditionnent leurs distributions dans les sédiments ou les organismes aquatiques, sont largement dépendantes de ces paramètres physico-chimiques du milieu telles que la température, la salinité, la matière organique, les teneurs en fer, aluminium, manganèse et phosphate.

Les sédiments agissent comme des pièges à polluants. Cependant, le risque associé à leur présence est lié à leur mobilité à travers les différents compartiments de l'environnement. Ils se distribuent de manière inégale dans les différents récepteurs écologiques des sous-ensembles lagunaires. La faune aquatique est exposée à cette pollution et les risques de bioaccumulation, voire de biomagnification des polluants, ne sont pas à exclure, d'autant plus que les réserves contenues dans les sédiments sont importantes. En effet, en considérant les médianes des concentrations, en mg/kg de poids sec, de mercure (0,31), d'arsenic (13,97) et de sélénium (0,70), les 5 premiers centimètres de sédiments, sur 424 km² de surface de la lagune, représentent des stockages importants. Cependant, l'évaluation de cet impact écologique est rendue complexe par les possibilités d'antagonisme ou de synergie existant entre les éléments appréciés.

Plusieurs récepteurs écologiques apparaissent comme de bons bioindicateurs pour le monitoring de la pollution en milieu lagunaire. Ce sont les macrophytes *E. crassipes* pour le

mercure, le sélénium et *P. stratiotes* pour l'arsenic. Il en est de même pour les tilapias (*T. guineensis*) parmi les poissons et les mollusques benthiques (*C. trigona* et *P. fusca*) pour les 3 éléments.

La répartition spatiale du mercure dans l'environnement est similaire à celle observée dans les cheveux populations. En effet, les concentrations en mercure des sujets riverains de la lagune AbyN sont supérieures à celles des pêcheurs de la lagune Tendo. Les populations de la lagune AbyN sont donc plus exposées au mercure que celles de Tendo et l'alimentation apparaît être la source majeure de cette exposition qui pourrait être qualifiée de modérée. Cette étude exploratoire, sur les populations pourrait servir de base pour une étude d'évaluation de risques plus importante.

Notre approche méthodologique consistait à prendre la lagune AbyN comme site de référence dans l'évaluation des polluants véhiculés par le fleuve Tanoé. Cependant, cette lagune s'est avérée parfois plus contaminée que la lagune Tendo pour les éléments étudiés. Cette situation environnementale est corroborée par une exposition au mercure supérieure pour les populations riveraines de la lagune AbyN. Notre site d'étude apparaît plus affecté que nous l'avions supposé. Ces données, appellent à un questionnement sur les origines de cette pollution.

Les concentrations déterminées dans la lagune Aby, ne sont que le reflet d'une situation en évolution. En effet, les concentrations en mercure présentées dans notre étude sont supérieures à celles rapportées par Metongo en 1986. De plus, la taille considérable des gisements d'or, exploités industriellement depuis 1860, laisse prévoir des décennies d'exploitation avec comme corollaire une augmentation de la pollution. Ainsi, le Ghana a présenté ces dernières années une forte hausse de sa production d'or (40 t en 1995, 80 t en 2000) qui implique une intensification des exploitations minières. La Côte d'Ivoire n'est pas en reste, les changements apportés au code des investisseurs miniers en 1995 (exonérations fiscales, facilité de transfert des revenus...), manifestent la volonté des autorités de développer ce secteur resté en sommeil dans un pays fortement orienté vers l'agro-industrie. Bien que les réglementations des pays exigent le respect de l'environnement, et que des programmes visant à réduire la pollution au mercure au Ghana soient en cours sous les auspices de l'ONUDI, le suivi de ces dispositions n'est pas toujours assuré. Les risques pour les écosystèmes et les populations sont susceptibles de s'amplifier au cours des prochaines années.

Pour améliorer la compréhension des risques associés à ces polluants dans la lagune Aby, il apparaît nécessaire de poursuivre des recherches notamment sur :

- les concentrations en mercure, arsenic et sélénium des matières particulaires, pour la quantification des flux de polluants apportés par chaque fleuve ;
- les sources et distribution des polluants dans la lagune AbyN par une étude sur les apports du fleuve Bia et ceux des rivières tributaires telle que l'Eholié ;
- la remobilisation du mercure dans les lacs des barrages hydroélectriques d'Ayamé ;
- la spéciation des éléments, notamment le méthylmercure, l'arsenic trivalent et le sélénium pentavalent pour l'appréciation de leur toxicité dans le milieu lagunaire ;
- les concentrations de mercure et sélénium dans les poissons de niveaux trophiques élevés et la détermination des transferts trophiques;
- l'hydrodynamie de la lagune Aby avec les influences des saisonnières.

Pour finir, il convient de promouvoir un cadre institutionnel permettant la gestion transfrontalières des bassins versants, de développer l'éducation des populations et la sensibilisation des gouvernements sur les risques liés à ces polluants afin préserver les écosystèmes dans une perspective de développement durable.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Abe J., Kouassi Aka M., Ibo Guei J., N'guessan N'cho, Kouadio A., N'goran ya N. et Kaba N. (2002). Global Environment Facility. Development and Protection of the Coastal and Marine Environment in Sub-Saharan Africa. Côte d'Ivoire coastal zone: Integrated environmental problem analysis. UNEP, UNESCO, IOC, ACOPS.

Amonoo-Neizer E.H. et Amekor E.M. (1993). Determination of total arsenic in environmental samples from Kumasi and Obuasi, Ghana. Environmental Health and Perspectives **101**(1): 46-49.

Amonoo-Neizer E.H., Nyamah D. et Bakiamoh S. (1996). Mercury and arsenic pollution in soil and biological samples around the mining town of Obuasi, Ghana. Water, Air and Soil Pollution **91**: 363 - 373.

ANZECC (2000). Australian water quality guidelines for fresh and marine waters. Canberra, Australian and New Zealand Environment and Conservation Council.

Artaxo P., Storms H., Bruynseels F., Van Grieken R. et Maenhaut W. (1988). Composition and sources of aerosols from the Amazon Basin. Journal of Geophysical Research **93**: 1605-1615.

Artaxo P., Maenhaut W., Storms H. et Van Grieken R. (1990). Aerosol characteristics and sources for the Amazon Basin during the wet season. Journal of Geophysical Research **95**: 16971-16985.

Artaxo P., Calixto de Campos R., Fernandes Eduardo T., Martins Jose V., Xiao Z., Lindqvist O., Fernandez-Jimenez M.T. et Maenhaut W. (2000). Large scale mercury and trace element measurements in the Amazon basin. Atmospheric Environment **34**(24): 4085-4096.

ATSDR (1999). Toxicological Profile for Mercury. Atlanta, Agency for Toxic Substances and Disease Registry: 676p.

ATSDR (2000). Toxicological profile for Arsenic. Atlanta, Agency for Toxic Substances and Disease Registry: 468p.

ATSDR (2001). Toxicological Profile for Selenium. Atlanta, Agency for Toxic Substances and Disease Registry: 676p.

Aula I., Braunschweiler H., Leino I., Malin T., Porvari P., Hatanaka T., Lodenius M. et Juras A. (1994). Levels of mercury in the Tucuruí Reservoir and its surrounding area in Pará, Brazil. Mercury Pollution: Integration and Synthesis. C.J. Watras and J.W. Huckabee. Chelsea, MI. Lewis: 21-40.

Babut M., Sekyi R., Rambaud A., Potin-Gautier M., Tellier S., Bannerman W. et Beinhoff C. (2003). Improving the environmental management of small-scale gold mining in Ghana: a case study of Dumasi. Journal of Cleaner Production **11**(2): 215-221.

Bacci E. (1989). Mercury in the Mediterranean. Marine Pollution Bulletin **20**(2): 59-63.

Bannerman W. (2002). Mercure et arsenic dans le bassin du fleuve Ankobrah. Thèse de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour.

Besser J.M., Giesy J.P., Brown R.W., Buell J.M. et Dawson G.A. (1996). Selenium Bioaccumulation and Hazards in a Fish Community Affected by Coal Fly Ash Effluent. Ecotoxicology and Environmental Safety **35**(1): 7-15.

Bhattacharya B., Sarkar S.K. et Das R. (2003). Seasonal variations and inherent variability of selenium in marine biota of a tropical wetland ecosystem: implications for bioindicator species. Ecological Indicators **2**(4): 367-375.

Bhumbla D. K. et Keefer R. F. (1994). Arsenic mobilization and bioavailability in soils. Arsenic in the environment. Part I : Cycling and characterization. N. J. O., Wiley John & sons, Inc.: 51-82.

Boening D.W. (2000). Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review. Chemosphere **40**(12): 1335-1351.

Boney A.D. (1971). Sublethal effects of mercury on marine algae. Marine Pollution Bulletin **2**: 69-71.

Burger J., Gaines K.F., Boring C.S., Stephens Jr., Warren L., Snodgrass J. et Gochfeld M. (2001). Mercury and Selenium in Fish from the Savannah River: Species, Trophic Level, and Locational Differences. Environmental Research **87**(2): 108-118.

Cai Y. (2000). Speciation and analysis of mercury, arsenic and selenium by atomic fluorescence spectrometry. Trends in Analytical Chemistry **19**(1): 62-66.

Canton S.P. et Van Derveer W.D. (1997). Selenium toxicity to aquatic life: an argument for sediment-based water quality criteria. Environmental Toxicology and Chemistry **16**(6): 1255-1259.

Canton S.P. (1999). Acute aquatic life criteria for selenium. Environment Toxicology and Chemistry **18**: 1425-1432.

Carmouze J-P., Lucotte M. et Boudou A. (2001). Le mercure en Amazonie. Rôle de l'homme et de l'environnement, risques sanitaires. Paris, IRD Editions.

Caux, P.Y., Roe, S., Roberts, E., and Kent, R. (2000): A Canada-wide GIS analysis of methylmercury in fish: Exploring and communicating relative risks to wildlife. Poster presented at the 21st annual meeting of the Society of Environmental Toxicology and Chemistry, Nashville, TN, Nov. 12-16

CCME (1999). Recommandations canadiennes pour la qualité des eaux : protection de la vie aquatique-arsenic. Recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement. Conseil canadien des ministres de l'environnement. Winnipeg, le Conseil.

CCME (2002). Guide Canadien pour la qualité des sédiments. Recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement. Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement. Winnipeg, le Conseil.

Chantraine J.M. (1980). La lagune Aby (Côte d'Ivoire): morphologie, hydrologie, paramètres physico-chimiques. Documents scientifiques. Abidjan, Centre de Recherche Océanographique. **11**: 39 -77.

Chapell B., Beck B.D., Brown K.G. et Chaney R. (1997). Inorganic arsenic : a need to improve risk assessment. Environmental Health Perspectives **105**(10): 1060-1068.

Charles-Dominique E., Ecoutin J.M. et San Gnamilin A. (1980). La pêche artisanale en lagune Aby-Tendo-Ehy (Côte d'Ivoire): premières estimations de la production. Archives Scientifiques du Centre de Recherche Océanographique **6**(4): 1-26.

- Charles-Dominique E. (1993). Exploitation de la lagune Aby (Côte d'Ivoire) par la pêche artisanale. Dynamique des ressources, de l'exploitation et des pêcheries. Biologie des populations et Ecologie, Thèse de l'Université de Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc: 403p.
- Claon S. (1999). Evaluation de l'exposition au mercure, à l'arsenic et au sélénium de l'écosystème et des populations de la lagune Aby (Côte d'Ivoire) - Impacts de l'extraction aurifère au Ghana. Mémoire de DEA "Méthodes de recherche sur l'environnement & la santé ". Grenoble, Université J. Fourier: 55p.
- Cohen T., Que Hee Shane S. et Ambrose R.F. (2001). Trace Metals in Fish and Invertebrates of Three California Coastal Wetlands. Marine Pollution Bulletin **42**(3): 224-232.
- Coquery M. et Welbourn P.M. (1995). The relationship between metal concentration and organic matter in sediments and metal concentration in the aquatic macrophyte *Eriocaulon septangulare*. Water Research **29**(9): 2094 - 2102.
- Cordier S., Grasmick C., Pasquier-Passelaigue M., Mandereau L., Weber J-Ph. et Jouan M. (1998). Mercury in French Guiana : levels and determinants. Archives of Environmental Health **53**(4): 299 - 303.
- Cossa D., Thibaud Y., Romeo M. et Gnassia-Barelli M. (1990). Le Mercure en Milieu Marin : biogéochimie et écotoxicologie. Nantes, IFREMER.
- Costa M., Paiva E. et Moreira I. (2000). Total mercury in *Perna perna* mussels from Guanabara Bay - 10 years later. The Science of the Total Environment **261**(1-3): 69-73.
- Craig P.J. (1988). Organometallic Compounds in the Environment. Longman.
- De A.K., Sen A.K., Modak D.P. et Jana S. (1985). Studies of toxic effects of mercury II on *Pistia stratiotes*. Water Air and Soil Pollution **24**: 351-360.
- Debendra N., Haque R., Ghosh N., De B.K., Santra A., Chakraborty D. et Smith A.H. (1998). Arsenic levels in drinking water and the prevalence of skin lesions in West Bengal, India. International Journal of Epidemiology **27**: 871-877.
- Dolley T.P. (1993). The mineral industry of Côte d'Ivoire. Minerals yearbook mineral industries of Africa 1993. Washington, U.S. Bureau of Mines. **3**: 36-38.
- Drasch G., Bose-O'Reilly S., Beinhoff C., Roider G. et Maydl S. (2001). The Mt. Diwata study on the Philippines 1999 - Assessing mercury intoxication of the population by small scale gold mining. The Science of the Total Environment **267**(1-3): 151-168.
- Eisler R. (1994). A review of arsenic hazard to plants and animals with emphasis on fishery and wildlife resources. Arsenic in the environment, part II: Human Health and Ecosystem Effects. J. Nriagu. New York, Wiley, J. and Sons, Inc. **2**: 185-259.
- Elbaz-Poulichet F., Dupuy C., Cruzado A., Velasquez Z., Achterberg P.E. et Braungardt B.C. (2000). Influence of sorption processes by iron oxides and algae fixation on arsenic and phosphate cycle in an acidic estuary (Tinto river, Spain). Water Research **34**(12): 3222-3230.
- US Environmental Protection Agency (1994). Technical Resource Document. Extraction and beneficiation of ores and minerals. Volume 2 : Gold. Washington, USEPA : Office of solid waste, special waste branch.

EPA (1997). Mercury Study report to Congress, Office of Air Quality Planning & Standards and Office of Research and Development.

EPA (1998). Integrated risk information system : arsenic inorganic, United states Environmental protection agency.

U.S Environmental Protection Agency. (2002). <http://www.epa.gov/airprog/oar/mercury.html>. 349p.

EPA (2002). National Recommended water quality criteria, U.S. Environmental Protection Agency.

Farag A.M., Woodward D.F., Goldstein J.N., Brumbaugh W. et Meyer J.S. (1998). "Concentrations of metals associated with mining waste in sediments, biofilm, benthic macroinvertebrates, and fish from the Coeur d'Alene River Basin, Idaho." Archives of Environmental Contamination and Toxicology **34**(2): 119-127.

Fergusson J.E. (1990). The Heavy Elements : Chemistry, Environmental Impact and Health Effects, Pergamon.

Fitzgerald W.F. (1989). Mercury in superficial waters of rural Wisconsin lakes. The Science of the Total Environment **87/88**: 223-232.

Forti M.C., Boulet R., Melfi A.J. et Nerl C. (1999). Hydrogeochemistry of a small catchment in Northeastern Amazonia: a comparison between natural with deforested parts of the catchment (Serra do Navio, Amapá State, Brazil). Water Air and Soil Pollution **113**: 1-17.

Fostier A-H., Oliveira S.M.B. et Guimarães J.R.D. (1999). Mercury accumulation in natural forested Amazonian soils. Fifth International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Rio de Janeiro, Brazil.

Fostier A-H., Forti M.C., Guimaraes J.R.D., Melfi A.J., Boulet R., Espirito Santo C.M. et Krug F.J. (2000). Mercury fluxes in a natural forested Amazonian catchment (Serra do Navio, Amapa State, Brazil). The Science of the Total Environment **260**(1-3): 201-211.

Fourqurean J.W. et Cai Y. (2001). Arsenic and phosphorus in seagrass leaves from the Gulf of Mexico. Aquatic Botany **71**(4): 247-258.

Fréry N. et Dolbec J. (2001). Consommation de poissons et exposition au méthylmercure des populations amazoniennes. Le mercure en Amazonie. Rôle de l'homme et de l'environnement, risques sanitaires. J.-P. Carmouze, M. Lucotte and A. Boudou. Paris, IRD éditions.

Gay D. et Maher W. (2003). Natural variation of copper, zinc, cadmium and selenium concentrations in *Bembicium nanum* and their potential use as a biomonitor of trace metals." Water Research **37**(9): 2173-2185.

GEMS (1995). Guide pratique GEMS/ EAU, PNUE, OMS, UNESCO, OMM.

Gilmour C.C. et Henry E.A. (1991). Mercury methylation in aquatic systems affected by acid deposition. Environmental Pollution **71**(2-4): 131-169.

Godbold D.L. (1991). Mercury-induced root damage in spruce seedlings. Water Air and Soil Pollution **56**: 823-831.

Goh K-H. et Lim T-T. (2004). Geochemistry of inorganic arsenic and selenium in a tropical soil: effect of reaction time, pH, and competitive anions on arsenic and selenium adsorption. Chemosphere **55**(6): 849-859.

González H., Lodenius M. et Otero M. (1989). Water hyacinth as indicator of heavy metal pollution in the tropics. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology **43**: 910-914.

Gopal B. (1987). Water hyacinth. Aquatic plant studies. Amsterdam, Elsevier.

Gorby M. (1994). Arsenic in human medicine. Arsenic in the environment. J. Nriagu. **2**: 1-17.

Grandjean Ph., Weihe P., White R.F., Debes F., Araki S., Yokoyama K., Murata K., Sorensen N., Dahl R. et Jorgensen P.J. (1997). Cognitive deficit in 7-year-old children with prenatal exposure to methylmercury. Neurotoxicology and Teratology **19**(6): 417-428.

Guiral D. et N'Da E. (1994). Les macrophytes. Environnement et ressources aquatiques de Côte d'Ivoire : les milieux lagunaires. J-R. Durand, P. Dufour, D. Guiral, G. Soko and Z. François. Paris, Edition de l'ORSTOM. **2**: 137-153.

Gunther A.J., Davis J.A., Hardin D.D., Gold J., Bell D., Crick J.R., Scelfo G.M., Sericano J. et Stephenson M. (1999). Long-term Bioaccumulation Monitoring with Transplanted Bivalves in the San Francisco Estuary. Marine Pollution Bulletin **38**(3): 170-181.

Hacon S., Artaxo P., Gerab F., Yamasoe M.A., Campos R.C., Conti L.F. et De Lacerda L.D. (1995). Atmospheric mercury and trace elements in the region of Alta Floresta in the Amazon basin. Water, Air, and Soil Pollution **80**(1-4): 273-283.

Harada M., Nakachi S., Cheu T., Hamada H., Ono Y., Tsuda T., Yanagida K., Kizaki T. et Ohno H. (1999). Monitoring of mercury pollution in Tanzania: relation between head hair mercury and health. The Science of the Total Environment **227**(2-3): 249-256.

Harada M., Nakachi S., Tasaka K., Sakashita S., Muta K., Yanagida K., Doi R., Kizaki T. et Ohno H. (2001). Wide use of skin-lightening soap may cause mercury poisoning in Kenya. The Science of the Total Environment **269**(1-3): 183-187.

Haygarth P.M. (1994). Global importance and cycling of selenium. Selenium in the environment. W.T. Frankenberg and S. Benson. New York, Dekker, M. Inc: 1-29.

Horvat M., Nolde N., Fajon V., Jereb V., Logar M., Lojen S., Jacimovic R., Falnoga I., Liya Q., Faganeli J. et Drobne D. (2003). Total mercury, methylmercury and selenium in mercury polluted areas in the province Guizhou, China. The Science of the Total Environment **304**(1-3): 231-256.

Huggett D.B., Steevens J.A., Allgood J.C., Lutken C.B., Grace C.A. et Benson W.H. (2001). Mercury in sediment and fish from North Mississippi Lakes. Chemosphere **42**(8): 923-929.

Ikingura J.R. et Akagi H. (1996). Monitoring of fish and human exposure to mercury due to gold mining in the lake Victoria goldfield, Tanzania. The Science of the Total Environment **191**: 59-68.

INERIS (2003a). Arsenic et ses dérivés inorganiques: fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. Paris, Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques: 68p.

INERIS (2003b). Fiches de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques: le mercure et ses dérivés, INERIS.

- IPCS (1977). Environmental Health Criteria 1: Mercury. Geneva, World Health Organization.
- IPCS (1981). Environmental Health Criteria 18: Arsenic. Geneva, WHO.
- IPCS (1987). Environmental Health Criteria 58: Selenium. Geneva, WHO.
- IPCS (1989). Environmental Health Criteria 86: Mercury - Environmental Aspect. Geneva, WHO.
- IPCS (1990). Environmental Health Criteria 101: Méthylmercure. Geneva, WHO.
- IPCS (1991). Environmental Health Criteria 118: Inorganic Mercury. Geneva, WHO.
- IPCS (2001). Environmental Health Criteria 224: Arsenic and Arsenic compounds. Geneva, World Health Organization.
- Joiris C.R., Azokwu M.I., Otchere F.A. et Ali I.B. (1998). Mercury in the bivalve *Anadara (Senilia) senilis* from Ghana and Nigeria. The Science of the Total Environment **224**(1-3): 181-188.
- Joiris C.R., Holsbeek L. et Otchere F.A. (2000). Mercury in the Bivalves *Crassostrea tulipa* and *Perna perna* from Ghana. Marine Pollution Bulletin **40**(5): 457-460.
- Kehrig H.A., Pinto F.N., Moreira I. et Malm O. (2003). Heavy metals and methylmercury in a tropical coastal estuary and a mangrove in Brazil. Organic Geochemistry **34**(5): 661-669.
- Klumpp A., Bauer K., Franz-Gerstein C. et De Menezes M. (2002). Variation of nutrient and metal concentrations in aquatic macrophytes along the Rio Cachoeira in Bahia (Brazil). Environment International **28**(3): 165-171.
- Lacerda L.D., De Paula F.C.F., Ovalle A.R.C., Pfeiffer W.C. et Malm O. (1990). Trace Metals in Fluvial Sediments Amazon, Brazil. The Science of the Total Environment **97/98**: 525-530.
- Lawson N.M., Mason R.P. et Laporte J-M. (2001). The fate and transport of mercury, methylmercury and other trace metals in chesapeake bay tributaries. Water Research **35**(2): 501-515.
- Leady B.S. et Gottgens J.F. (2001). "Mercury accumulation in sediment cores and along food chains in two regions of the Brazilian Pantanal,." Wetlands Ecology and Management **9**(4): 349-361.
- Lee Y-H. et Iverfeldt A. (1991). Measurement of methylmercury and mercury in run-off, lake and rain waters. Water Air and Soil Pollution **56**(Special Volume): 309-321.
- Lemly A.D. (1993). Guidelines for evaluating selenium data from aquatic monitoring and assessment studies. Environmental Monitoring and Assessment **28**: 83-100.
- Lemly A.D. (1997a). Ecosystem Recovery Following Selenium Contamination in a Freshwater Reservoir*1. Ecotoxicology and Environmental Safety **36**(3): 275-281.
- Lemly A.D. (1997b). Environmental Hazard of Selenium in the Animas La Plata Water Development Project*1. Ecotoxicology and Environmental Safety **37**(1): 92-96.
- Leady B.S. et Gottgens J.F. (2001). "Mercury accumulation in sediment cores and along food chains in two regions of the Brazilian Pantanal,." Wetlands Ecology and Management **9**(4): 349-361.

- Lenka M., Panda K.K. et Panda B.B. (1990). Studies on the ability of water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) to bioconcentrate and biomonitor aquatic mercury. Environmental Pollution **66**(1): 89-99.
- Lévêque C., Paugy D. et Teugels G. (1991). Annotated check-list of freshwater fishes of the Nile-sudan river basins, in Africa. Revue d'Hydrobiologie Tropicale **24**(2): 131-154.
- Lindqvist O. et Rodhe H. (1985). Atmospheric mercury - a review. Tellus **37** B(3): 136-159.
- Lindqvist O., Johansson K., Aastrup M., Andersson A., Bringmark L., Hovsenius L., Iverfeldt Å., Meili M. et Timm B. (1991). Mercury in the Swedish Environment - Recent Research on Causes, Consequences and Corrective Methods. Water, Air and Soil Pollution **55**.
- Lockeretz W. (1974). Deposition of airborne mercury near point sources." Water Air and Soil Pollution **3**: 179-193.
- Maeda S. (1994). Biotransformation of arsenic in the freshwater environment. Arsenic in the environment. Part I : Cycling and characterization. N.J.O., Wiley John & Sons, Inc.: 155-187.
- Maier K.J. et Knight A.W. (1994). Ecotoxicology of selenium in freshwater systems. Review of Environmental Contamination and Toxicology **134**: 31-48.
- Malm O., Pfeiffer W.C., Souza C.M.M. et Reuther R. (1990). Mercury pollution due to gold mining in the Madeira River Basin, Brazil. Ambio **19**(1): 11-15.
- Malm O. (1998). Gold mining as source of mercury exposure in the Brazilian Amazon. Environmental Research **77**: 73 - 78.
- Mandal B.K. et Suzuki K.T. (2002). Arsenic round the world: a review. Talanta **58**(1): 201-235.
- Mason R.P., Fitzgerald W.F. et Morel F.M.M. (1994). The biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influences*1. Geochimica et Cosmochimica Acta **58**(15): 3191-3198.
- Mason R.P., Laporte J-M. et Andres S. (2000). Factors controlling the bioaccumulation of mercury, methylmercury, arsenic, selenium, and cadmium by freshwater invertebrates and fish. Archives of Environmental Contamination and Toxicology **38**(3): 283-297.
- Mauro J.B., Guimaraes J.D. et Melamed R. (1999). Mercury méthylation in tropical macrophyte: influences of abiotic parameters. Applied Organometallic Chemistry **13**: 631-636.
- Melamed R. et Villas Bôas R.C. (2001). Interaction at the solid-liquid interface affecting the mercury geochemical cycle. Mercury in Tapajos Basin. R.C. Villas Bôas, C. Beinhoff and A.R. da Silva. Rio de Janeiro, CNP CYTED: 198p.
- Metongo B.S. (1986). Teneurs en métaux lourds dans les produits de pêche en Côte d'Ivoire, IOC: report 41 Annexe V.4 p1-11.
- Metongo B.S. (1989). Production primaire d'une lagune tropicale à forte influence continentale : la lagune Aby. Documents scientifiques. Abidjan, Centre de Recherches Océanographiques **17**: 1-27.
- Millet B. (1984). Hydrologie et hydrochimie d'un milieu lagunaire tropicale : le lac Togo. Paris, Paris-Sud: 227p.

Mirlean N., Andrus V.E. et Baisch P. (2003). Mercury pollution sources in sediments of Patos Lagoon Estuary, Southern Brazil. Marine Pollution Bulletin **46**(3): 331-334.

Mok W.M. et Wai C.M. (1990). Distribution and mobilization of arsenic and antimony species in the Coeur d'Alene River, Idaho. Environmental Sciences and Technologies **24**(1): 102-108.

Mok W.M. et Wai C.M. (1994). Mobilization of arsenic in contaminated river waters. Arsenic in the environment, part I: cycling and characterization. J. Nriagu. New York, J. Wiley and Sons, Inc. **1**: 185-259.

Molénat N., Holeman M. et Pinel R. (2000). L'arsenic , polluant de l'environnement: origines, distribution, biotransformations. L'actualité Chimique **6**: 12-23.

Montgomery S., Lucotte M. et Rheault I. (2000). Temporal and spatial influences of flooding on dissolved mercury in boreal reservoirs. The Science of the Total Environment **260**(1-3): 147-157.

Morita H., Tanaka H. et Shimomura S. (1995). Atomic fluorescence spectrometry of mercury: principles and developments. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy **50**(1): 69-84.

Morton W.E. et Dunette D.A. (1994). Health effects of environmental arsenic. Arsenic in the environment, part II: Human Health and Ecosystem Effects. J. Nriagu. New York, J. Wiley and Sons, Inc. **2**: 17-29.

Nriagu J.O. et Pacyna J.M. (1988). Quantitative Assessment of Worldwide Contamination of Air, Water and Soils by Trace Metals. Nature **333**: 134-139.

Nriagu J.O. (1989). A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. Nature **338**: 47-49.

OECD (1994). Mercury : Background and National Experience with Reducing Risk. Paris, Organisation for Economic Co-Operation and Development (OECD).

Olivero J. et Solano B. (1998). Mercury in environmental samples from a waterbody contaminated by gold mining in Colombia, South America. The Science of the Total Environment **217**: 83 - 89.

Olson B.H., Cayless S.M. et Ford S. (1991). Toxic element contamination and the occurrence of mercury-resistant bacteria in mercury contaminated soil, sediments, and sludges. Archives of Environmental Contamination and Toxicology **20**(2): 226-233.

OMS (1994). Directives de qualité de l'eau de boisson. Genève, Organisation Mondiale de la Santé.

Oremland R.S. (1994). Biogeochemical transformations of selenium in anoxic environments. Selenium in the environment. W.T. Frankenberg and S. Benson. New York, Dekker, M. Inc: 1-29.

Pacyna J.M., Semb A. et Hanssen J.E. (1984). Emission and long-range transport of trace elements in Europe. Tellus **36**(B3): 163-178.

Palheta D. et Taylor A. (1995). Mercury in environmental and biological samples from a gold mining area in the region of Brazil. The Science of the Total Environment **168**: 63-69.

Références Bibliographiques

Peters G.M., Maher W.A., Krikowa F., Roach A.C., Jeswani H.K., Barford J.P., Gomes V.G. et Reible D.D. (1999). Selenium in sediments, pore waters and benthic infauna of Lake Macquarie, New South Wales, Australia. Marine Environmental Research **47**(5): 491-508.

Pfeiffer W.C., De Lacerda L., Malm O., Souza C.M., Da Silveira E. et Bastos W. (1989). Mercury concentration in inland waters of gold-mining areas in Rondônia, Brazil. The Science of the Total Environment **89**: 233-240.

Pirrone N., Munthe J., Barregård L., Ehrlich H.C., Petersen G., Fernandez R., Hansen J.C., Grandjean P., Horvat M., Steinnes E., Ahrens R., Pacyna J.M., Borowiak A., Boffetta P. et Wichmann-Fiebig M. (2001). Ambient Air Pollution by Mercury. Position Paper. Luxembourg, Office for Official Publications of the European Communities, 2001.

Porvari P. (1995). Mercury levels of fish in Tucuruí hydroelectric reservoir and in River Moju in Amazonia, in the state of Para, Brazil. The Science of the Total Environment **175**(2): 109-117.

Presser T.S., Sylvester M.A. et Low W.H. (1994). Bioaccumulation selenium from natural geologic sources in western states and its potential consequences. Environmental Management **18**(3): 423-126.

Quémerais B. et Cossa D. (1995). Protocôle d'échantillonnage et d'analyse du mercure dans les eaux naturelles, Environnement Canada - région du Québec, conservation de l'environnement, Centre Saint-Laurent.

Quevauvillier Ph., Maier E.A. et Griepink B. (1995). Quality assurance for environmental analysis. Arsenic speciation in environmental matrices. B. Amran and F. Lagarde, Elsevier Sciences: 285-303.

Quevauvillier Ph. (2001). Méetrologie en chimie de l'environnement. Paris, Techniques et documentation.

Ram A., Rokade M.A., Borole D.V. et Zingde M.D. (2003). Mercury in sediments of Ulhas estuary. Marine Pollution Bulletin **46**(7): 846-857.

Rambaud A., Casellas C., Sackey S.O., Ankrah N., Potin-Gautier M., Bannerman W., Claon S. et Beinhoff C. (2003). Mercury Exposure in an Artisanal Mining Community in Ghana. 6th Conference of Mercury as Global Pollutants, Minamata-Japan.

Robberecht H. et Van Griken R. (1982). Selenium in environmental waters: determination, speciation and concentration levels. Talanta **29**: 823-844.

Roulet M. et Lucotte M. (1995). Geochemistry of mercury in pristine and flooded ferralitic soils of a tropical rain forest in French Guiana, South America. Water, Air, and Soil Pollution **80**(1-4 SU): 1079-1088.

Roulet M., Lucotte M., Saint-Aubin A., Tran S., Rheault I., Farella N., De Jesus Da Silva E., Dezencourt J., Sousa Passos C-J. et Santos Soares G. (1998). The geochemistry of mercury in central Amazonian soils developed on the Alter-Do-Chao formation of the lower Tapajos River Valley, Para state, Brazil*1. The Science of the Total Environment **223**(1): 1-24.

Roulet M., Lucotte M., Farella N., Serique G., Coelho H., Sousa Passos C.J., De Jesus Da Silva E., Scavone De Andrade P., Mergler D., Guimaraes J-R.D. et Amorim M. (1999). Effects of recent human colonization on the presence of mercury in Amazonian ecosystems. Water, Air, and Soil Pollution **112**(3-4): 297-313.

- Roulet Marc (2001). Le mercure: son cycle biogéochimique et sa répartition aux échelles planétaires et amazoniennes. Le mercure en Amazonie: Rôle de l'homme et de l'environnement, risques sanitaires. J-P. Carmouze, M. Lucotte and A. Boudou. Paris, IRD éditions: 80-120.
- Roulet M. et Grimaldi C. (2001). Le mercure dans les sols d'Amazonie. Le Mercure en Amazonie: Rôle de l'homme et de l'environnement, risques sanitaires. J-P. Carmouze, M. Lucotte and A. Boudou. Paris, IRD éditions: 121-165.
- Rundgren S., Rühling Å., Schlüter K. et Tyler G. (1992). Mercury in Soil – Distribution, Speciation and Biological Effects, Nordic Council of Ministers: 89p.
- SADWAF (1996). South African Water Quality Guidelines. Volume 7: Aquatic Ecosystems. Pretoria, South Africa Department of Water Affairs and Forestry.
- Sappington K.G. (2002). Development of aquatic life criteria for selenium: a regulatory perspective on critical issues and research needs. Aquatic Toxicology 57(1-2): 101-113.
- Scheren P.A., Ibe A.C., Janssen F.J. et Lemmens A.M. (2002). Environmental pollution in the Gulf of Guinea - a regional approach. Marine Pollution Bulletin 44(7): 633-641.
- Shumilin E., Paez-Osuna F., Green-Ruiz C., Sapozhnikov D., Rodriguez-Meza G.D. et Godinez-Orta L. (2001). Arsenic, Antimony, Selenium and other Trace Elements in Sediments of the La Paz Lagoon, Peninsula of Baja California, Mexico. Marine Pollution Bulletin 42(3): 174-178.
- Skorupa J.P. et Ohlendorf H.M. (1991). Contaminants in drainage water and avian risk thresholds. The Economics and Management of Water and Drainage in Agriculture. D. Ariel and Z. David. New York, Kluwer Academic Publishers: 345-368.
- Slemr F., Schuster G. et Seiler W. (1985). Distribution, speciation and budget of atmospheric mercury. Journal of Atmospheric Chemistry 3(4): 407-434.
- Sodexam (2003). Base de données météorologiques. Abidjan, Sodexam.
- St. Louis V.L., Rudd J.W.M., Kelly C.A., Beaty K.G., Bloom N.S. et Flett R.J. (1994). Importance of wetlands as sources of methyl mercury to boreal forest ecosystems. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Science 51: 1065-1076.
- Stockwell P.B. et Corns W.T. (1993). The role of atomic fluorescence spectrometry in automatic environmental monitoring of trace element analysis. Journal of Automatic Chemistry 15(3): 79.
- Suhendrayatna O.A., Nakajima T. et Maeda S. (2002). Studies on the accumulation and transformation of arsenic in freshwater organisms II. Accumulation and transformation of arsenic compounds by *Tilapia mossambica*. Chemosphere 46(2): 325-331.
- Suner M.A., Devesa V., Munoz O., Lopez F., Montoro R., Arias A.M. et Blasco J. (1999). Total and inorganic arsenic in the fauna of the Guadalquivir estuary: environmental and human health implications. The Science of the Total Environment 242(1-3): 261-270.
- Teugels G.G., Lévêque C., Paugy D. et Traoré K. (1988). Etat des connaissances sur la faune ichtyologique des bassins côtiers de la Côte d'Ivoire et de l'ouest du Ghana. Revue d'Hydrobiologie Tropicale 21(3): 221-237.
- Thornton I. et Farago M. (1997). The geochemistry of arsenic. Arsenic, exposure and health effects. C.O. Abernathy, R.L. Calderon and W.R. Chappell. London, Chapman & Hall: 424p.

Tremblay A., Lucotte M. et Schetagne R. (1998). Total mercury and methylmercury accumulation in zooplankton of hydroelectric reservoirs in northern Quebec (Canada). The Science of the Total Environment **213**(1-3): 307-315.

Tseng C.M., Garraud H., Amouroux D., Donard O.F.X. et De Diego A. (1998). Open focused microwave-assisted sample preparation for rapid total and mercury species determination in environmental solid samples. Journal of Automatic Chemistry **20**(4 SU): 99-108.

Tyler G. (1992). Critical Concentrations of Heavy Metals in the Mor Horizon of Swedish Forests, Swedish Environmental Protection Agency.

UNEP (1993). Reference methods for marine pollution studies N°6. Guidelines for monitoring chemical contaminants in the sea using marine organisms. UNEP - United Nations Environment Programme. Geneva.

UNEP (2002). Global Mercury Assessment. A cooperative agreement among UNEP, ILO, FAO, WHO, UNIDO, UNITAR and OECD. Geneva, UNEP Chemicals - United Nations Environment Programme: 271p.

US EPA (1991). Integrated Risk Information System (IRIS): Selenium and Selenium compounds, United States Environmental Protection Agency.

US EPA (1998a). Inductively Coupled Plasma - Mass spectrometry. Method 6020A. Washington, U.S. Environmental Protection Agency.

US EPA (1998b). Report on the Peer Consultation workshop on Selenium Aquatic Toxicity and Bioaccumulation. EPA-822-R-98-007. Washington, DC . US Environmental Protection Agency, Office of Water, Office of Science and Technology: <http://www.epa.gov/ost/selenium>.

US EPA (2000). Sediment quality guidelines.

US EPA (2001). Mercury in water by Cold Vapour Atomic Fluorescence Spectrometry. Method 245.7. Washington, U.S. Environmental Protection Agency.

Van Derveer W.D. et Canton S.P. (1997). Selenium sediment toxicity thresholds and derivation of water-quality criteria for freshwater biota of western streams. Environment Toxicology and Chemistry(16): 1260–1268.

Van Straaten P. (2000a). Human exposure to mercury due to small scale gold mining in northern Tanzania. The Science of the Total Environment **259**(1-3): 45-53.

Van Straaten P. (2000b). Mercury contamination associated with small-scale gold mining in Tanzania and Zimbabwe. The Science of the Total Environment **259**(1-3): 105-113.

Veiga Marcello M. et Baker R. (2003). Global Mercury Project: Protocols for Environmental and Health Assessment of Mercury Released by Artisanal and Small-Scale Gold Miners (ASM). Vienna, UNIDO: 136p.

Wang J.S., Huang P.M. et Liaw W.K. (1991). Kinetics of the desorption of mercury from selected fresh water sediments as influenced by chloride. Water Air and Soil Pollution **56**: 533-542.

WHO et FAO (1996). Data sheets on pesticides n° 66 : 2-Methoxyethylmercury Chloride.

WHO (2000). Safety evaluation of certain food additives and contaminants. Geneva, WHO - World Health Organisation, IPCS.

Références Bibliographiques

Yang G., Wang S., Zhou R. et Sun S. (1983). Endemic selenium intoxication of humans in China. The American Journal of Clinical Nutrition **37**: 872-881.

Zhou H.Y. et Wong M.H. (2000). Mercury accumulation in freshwater fish with emphasis on the dietary influence. Water Research **34**(17): 434-442.

ANNEXES

- ANNEXE A -

Tableau.1: Répartition des points de prélèvements et emplacements sur la lagune Aby.

Sites	n	Dénomination des stations	Coordonnées GPS	Emplacement
Lagune AbyN	9	A1	05° 21' 15.6N 003° 12' 04. 9W	Fleuve Bia
		A2	05° 20' 59.5N 003° 12' 08.6W	Estuaire Bia
		A3W	05° 20' 00.8N 003° 15' 01. 7W	Coté opposé de A3w
		A3E	05° 20' 06.8N 003° 10' 01.9W	Vers Estuaire Eholié (village Eboué)
		A4W	05° 17' 31.8N 003° 15' 07.0W	Chenal, Adiaké
		A4E	05° 17' 32.0N 003° 11' 02.9W	Abiaty
		A5	05° 15' 06.0N 003° 15' 00. 0W	Ettueboué
		A6 E	05° 12' 31.1N 003° 15' 00. 1W	Proximité passe en mer
		A6 W	05° 10' 00.0N 003° 10' 00. 0W	Akounougbe
Chenal lagune Tendo	6	T1	05° 07' 42.6N 002° 57' 08. 6W	Crête Frambo
		T2	05° 06' 57.6N 002° 57' 41. 4W	Chenal N'zobenou
		T3	05° 07' 26.8N 003° 00' 36. 8W	Chenal Assué
		T4	05° 07' 33.6N 003° 02' 29. 6W	Chenal Tiapoum
		T5	05° 08' 20.0N 003° 05' 00.0W	Eboko
		T6	05° 08' 00.5N 003° 07' 36.0W	Chenal Eboinda
		Tw	05° 07' 42.6N 002° 57' 08. 6W	Vers lagune Ehy
Baies lagune Tendo	4	B1	05° 07' 46.7N 002° 59' 55. 6W	Baie village Mohoua
		B2	05° 08' 11.5N 003° 01' 42. 8W	Baie village Tiapoum
		B3	05° 09' 06.1N 003° 03' 36. 8W	Baie village N'Guiemé
		B4	05° 08' 54.7N 003° 06' 35. 6W	Baie à l'est du village Eboinda
Estuaire du Fleuve Tanoé	6	F1	05° 06' 16.3N 002° 54' 19.3W	Fleuve Tanoé au sud coté ghanéen
		F2	05° 05' 55.2N 002° 54' 34.7W	Prolongement estuaire coté Sud
		F3	05° 06' 32.4N 002° 55' 03.5W	Suite Prolongement estuaire coté Sud
		F4	05° 06' 17.3N 002° 55' 55. 6W	Connexion vers le chenal
		FN**	05° 07' 19.5N 002° 56' 01. 4W	Fleuve Tanoé au nord (frontière)
Total	25			

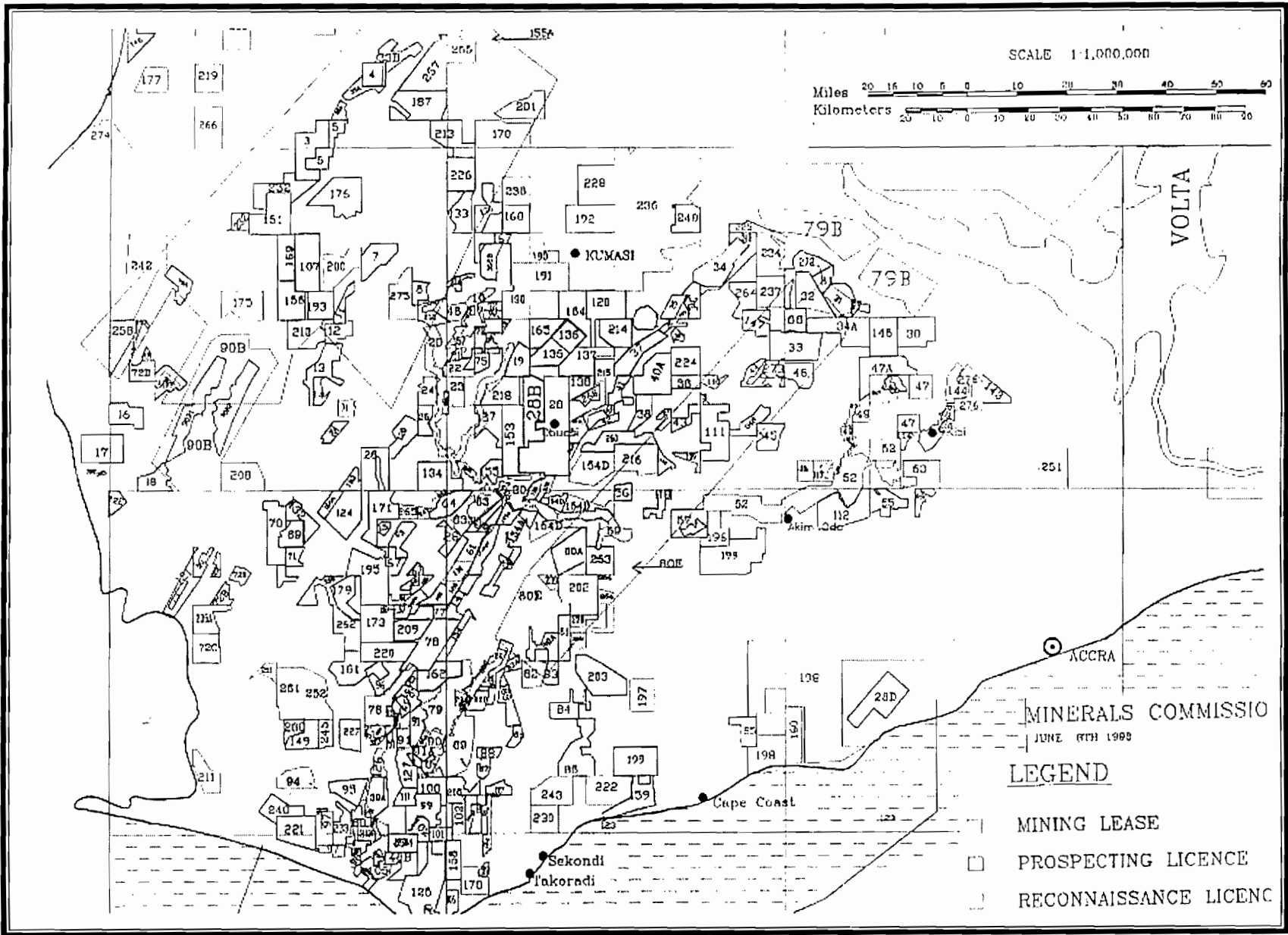


Figure 1: Répartition des concessions minières dans les bassin du Tanoé et de la Bia

ANNEXE B : PARAMÈTRES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'EAU DE LA LAGUNE ABY

Tableau .1 : pH, température, transparence, MES, salinité et Conductivité en lagune ABYN en fonction des saisons.

Paramètres	identifiant Saisons	A1 3	A2 25	A3 E 24	A3 W 2	A4E 23	A4 W 1	A5 4	A6W 6	A6E 5
pH	Ss1	7	6,88	6,51	6,9	6,75	7,86	8,25	7,49	7,94
	Ss2	7,11	7,15	8,9	9,24	8,77	9,36	9,45	8,92	9,34
	Sp2	7,04	7,12	7,27	7,22	7,22	8,21	7,53	7,53	7,5
Température °C	Ss1	31	31,7	32,5	29,6	30	30	29	30,7	31
	Ss 2	30,2	30,1	30,5	32,8	30,9	32,8	33,4	31,8	33,2
	Sp 2	27,6	27,8	25,8	27,9	26,7	27,8	27,4	27,2	26,8
Transparence m	Ss2	1	1	0,9	1	1,1	1	1,3	1,4	2,2
	Sp2	1,1	1,1	0,8	1,2	1,1	1,5	1,7	1	1,7
MES mg/l	Ss1	6	6	4,4	10,4	7,2	6	6,4	4,8	3,2
	Ss2	7,8	17,2	10	16,4	14,8	24	15,2	9,2	15,2
	Sp2	10	38	28,8	6,4	12,4	22,8	16,4	12,8	13,2
Salinité g/l	Ss2	0	0	3,2	3,9	3,6	4,4	4,9	2,8	5,2
	Sp2	0	0	0	0,5	0,4	0,7	0,8	0,3	4,2
Conductivité μ S/cm	Ss2	80,8	125,9	5780	7030	6580	7730	8650	5230	9270
	Sp2	72,3	79,3	449	128	1068	1647	1786	920	6840

Tableau 2 : pH, température, transparence, MES, salinité et Conductivité de l'eau du Chenal (T) en lagune Tendo en fonction des saisons.

	identifiant	T1	T2	T3	T4	T5	T6	Tw
Paramètres	Saisons	17	15	13	11	9	7	16
pH	Ss1	7,59	7,6	7,95	7,54	8,34	7,5	7,51
	Ss2	6,76	8,85	8,42	8,79	8,97	8,83	8,83
	Sp2	7,08	7,35	7,38	7,19	7,4	7,39	7,29
Température °C	Ss1	29,8	29,8	29,28	28,4	29,3	30,5	29,6
	Ss 2	32,3	33,3	33,2	33	32,9	32,8	33,3
	Sp 2	27,6	29,2	28,2	27,8	27,4	27,4	28,4
Transparence m	Ss1	0,5	1,1	1	1,5	1,1	1,2	0,8
	Sp2	1,1	1	1	0,9	1	1	0,9
MES mg/l	Ss1	562	32	58,3	7,6	10	23,2	85
	Ss2	7,2	11,2	11,6	7,6	6,8	6,8	13,2
	Sp	14,4	4	22,8	10,8	5,6	10	17,6
Salinité g/l	Ss 2	0	0	0	0	0,5	1,8	0
	Sp 2	0	0	0	0	0,1	0,1	0
Conductivité µS/cm	Ss2	85,1	91,2	564	606	1458	3440	84
	Sp2	97,6	77,5	135,6	150,5	560	608	88,7

Tableau 3 : pH, température, transparence, MES, salinité et Conductivité dans l'eau des Baies (B) de lagune Tendo et du fleuve Tanoé (R) en fonction des saisons.

Paramètres	identifiant	B1	B2	B3	B4	F1	F2	F3	F4	FN**
	Saisons	14	12	10	8	22	21	20	19	18
pH	Ss1	7,65	8	7,67	9,45	7,44	6,77	6,98	6,72	6,93
	Ss2	8,84	7,44	6,93	8,44	7,44	6,7	6,66	6,75	6,68
	Sp2	7,39	7,07	7,08	7,35	7,04	7,08	8,4	7,03	7,07
Température °C	Ss1	30	29,3	29,6	28,5	29,2	29,3	28,7	28,6	29
	Ss 2	33,1	33	33,4	32,8	29,2	31,4	32	33,5	32,24
	Sp 2	28,8	27,4	28	28,5	27,1	27,1	27,5	28,3	27,1
Transparence m	Ss1	1	1	1,1	1,7	0,8	0,7	0,9	0,8	0,8
	Sp1	1	0,9	1	0,9	1	1	1	1	1
MES mg/l	Ss1	28,8	32,4	29,2	7,2	10,4	15,2	30,8	38	37,2
	Ss2	7,2	7,6	10,4	5,6	11,2	10,8	9,6	12,4	6,8
	Sp	6,4	8	12,4	5,6	20	12,4	14,8	47,6	44
Salinité g/l	Ss 2	0	0,1	0,6	1,6	0	0	0	0	0
	Sp 2	0	0	0	0,1	0	0	0	0	0
Conductivité µS/cm	Ss2	237	756	1485	3280	85,4	87,4	86,5	85,9	85,6
	Sp2	98,9	123	210	595	99,7	98,6	97,4	96,9	98,1

ANNEXE C : MERCURE, ARSENIC ET SÉLÉNIUM DANS LES SÉDIMENTS

Tableau 1: Hg, As & Se dans les sédiments de la lagune Aby

Lagunes	Saisons	Sites	Stations de prélèvement	Hg mg/kg ps	As mg/kg ps	Se en mg/kg ps		
TENDO	SP	Baies	B1	0,37	23,68	0,17		
			B2	0,42	30,06	,		
			B3	0,31	11,26	0,81		
			B4	0,35	19,72	0,91		
		SP 1	Chenal	T1	0,15	4,71	,	
				T2	0,25	16,17	,	
				T3	0,38	16,23	,	
				T4	0,10	54,57	0,23	
				T5	0,28	13,97	0,02	
				Tw	0,12	54,19	0,56	
		Fleuve	F3	0,22	6,69	,		
			F4	0,19	16,19	0,02		
			FN**	0,14	29,51	,		
		SP2	Baies	B1	0,23	19,45	0,42	
				B2	0,94	27,11	0,28	
				B3	0,24	12,87	1,50	
	B4			0,33	50,39	1,22		
	Chenal		T1	0,60	27,67	0,07		
			T2	0,29	19,42	0,02		
			T3	0,30	25,39	0,22		
			T4	0,27	41,77	,		
			Tw	0,31	7,04	,		
	Fleuve		F1	0,29	3,37	0,75		
			F2	0,27	5,13	,		
			F3	0,27	8,60	,		
			F4	0,26	15,80	,		
			FN**	0,43	17,30	0,17		
	SS		SS1	Baies	B1	2,46	30,78	0,28
					B2	0,54	33,92	0,73
		B3			3,56	25,19	1,09	
		B4			2,61	59,45	1,32	
		Chenal		T1	0,13	2,66	,	
				T2	1,25	16,10	,	
				T3	1,05	21,38	,	
				T4	0,45	27,77	,	
				T6	0,27	13,70	0,47	
		Tw		0,51	7,38	,		
		Fleuve		F1	0,96	5,11	,	
				F2	0,47	4,91	,	
			F3	0,29	5,39	,		
			F4	0,38	3,94	,		
			FN**	0,67	8,45	,		
		SS2	Baies	B1	0,38	13,30	1,97	
				B2	0,57	29,10	2,24	
B3				0,30	4,70	0,67		
B4				0,59	43,60	2,96		
Chenal			T1	0,21	5,90	1,09		
			T2	0,38	22,10	1,42		
			T3	0,71	35,50	1,31		
			T4	1,50	195,90	2,04		
			T5	0,57	4,60	1,86		
	Tw		0,13	1,50	0,52			

Annexes

Lagunes	Saisons	Sites	Stations de prélèvement	Hg mg/kg ps	As mg/kg ps	Se en mg/kg ps
		Fleuve	F1	0,22	15,60	1,35
			F2	0,22	2,80	1,05
			F3	0,43	8,20	1,18
			F4	0,26	24,40	1,19
			FN**	0,27	6,70	1,08

lagunes	Saison	Saison	Stations de prélèvement	Hg mg/kg ps	As mg/kg ps	Se en mg/kg ps
ABYN	SP	SP 1	A1	0,59	54,69	0,52
			A2	,	,	,
			A3 E	,	,	,
			A3 W	0,34	8,95	0,08
			A4 E	,	,	,
			A4 W	0,08	0,38	0,17
		A5	0,14	8,33	0,34	
		A6 W	0,19	12,52	0,39	
		SP2	A1	0,07	1,00	0,03
			A2	0,23	0,87	0,11
			A3 E	0,42	3,18	,
			A3 W	0,26	21,08	1,01
	A4 E		,	,	,	
	A4 W		0,24	22,14	0,63	
	SS	SS1	A5	0,29	17,43	0,84
			A6 W	0,50	46,17	0,96
			A1	1,45	4,29	0,25
			A2	,	,	,
			A3 E	1,68	10,80	0,03
			A3 W	1,86	19,19	0,09
		SS2	A4 E	0,55	20,17	0,24
			A4 W	2,53	8,54	0,05
			A5	4,16	11,38	,
			A6 W	0,13	14,45	0,21
A1			,	,	,	
A2			0,19	1,40	0,78	
SS2	A3 E	0,70	3,90	1,61		
	A3 W	0,25	7,40	1,83		
	A4 E	0,28	4,80	0,50		
	A4 W	0,22	8,30	1,39		
	A5	0,46	11,90	1,94		
	A6 W	0,51	75,60	1,83		

- ANNEXE D :MERCURE, ARSENIC ET SÉLÉNIUM DANS LES POISSONS ET MOLLUSQUES

Tableau 1:Concentrations du mercure, arsenic et sélénium dans les poissons et mollusques en fonction des espèces des sites ($\mu\text{g/g pf}$).

Espèces	Sites	Identifiant	Hg	As	Se
Carpes	AbyN	1	0,17	0,04	4,95
		2	0,30	0,09	0,95
		3	1,03	0,02	0,21
		4	0,08	0,03	0,26
		5	0,06	0,07	332,80
		6	0,11	0,06	0,59
		7	0,02	0,05	37,27
		8	0,28	0,06	0,46
		9	0,03	0,04	12,24
		10	0,00	0,05	0,52
		11	0,00	0,05	0,17
		12	0,72	0,24	2,76
		13	0,14	0,04	0,32
		14	0,38	0,02	0,18
		15	0,00	0,11	0,35
		16	1,44	0,20	99,95
		17	0,05	0,12	32,54
		18	0,94	0,18	19,07
		19	0,76	0,22	3,28
		20	,	0,19	0,23
		21	0,26	0,00	0,32
		22	0,10	0,00	0,24
		23	0,04	0,01	0,35
		24	0,03	0,00	0,28
		25	0,05	0,01	0,34
		26	0,07	0,00	0,20
		27	0,06	0,01	0,29
		28	0,05	0,01	0,32
		29	0,10	0,00	0,37
		30	0,05	0,00	0,16
		31	0,04	0,00	0,21
		32	0,02	0,01	0,31
		33	0,07	0,00	0,15
		34	0,03	0,00	0,24
		35	0,08	0,01	0,37
Carpes	Tendo	1	0,04	0,06	0,65
		2	0,02	0,05	0,42
		3	0,00	0,08	4,26
		4	0,01	0,04	1,92
		5	0,01	0,04	0,66
		6	0,01	0,04	5,07
		7	0,01	0,04	0,48
		8	0,00	0,04	0,45
		9	0,00	0,05	0,44
		10	0,00	0,06	0,59
		11	0,01	0,05	0,26
		12	0,00	0,03	0,36
		13	,	0,28	15,78

Annexes

Espèces	Sites	Identifiant	Hg	As	Se
		14	,	0,31	34,20
		15	,	0,31	20,70
		16	0,04	0,06	0,28
		17	0,03	0,07	0,37
		18	0,03	0,04	0,29
		19	0,06	0,06	0,31
		20	0,04	0,05	0,20
		21	0,06	0,05	0,31
		22	0,02	0,06	0,26
		23	0,04	0,04	0,35
		24	0,03	0,04	0,30
		25	0,07	0,07	0,33
		26	0,11	0,07	0,23
		27	0,02	0,06	0,32
		28	0,02	0,06	0,36
		29	0,01	0,08	0,25
		30	0,03	0,08	0,45
		31	0,05	0,08	0,69
		32	0,03	0,07	0,27
		33	0,02	0,07	0,30
Machoirons	AbyN	1	0,07	0,01	0,44
		2	0,05	0,01	0,51
		3	0,03	0,01	0,61
		4	0,05	0,03	0,56
		5	0,03	0,01	0,62
		6	0,03	0,01	0,54
		7	0,07	0,01	0,59
		8	0,02	0,01	0,50
		9	0,04	0,01	0,61
		10	0,02	0,01	0,35
		11	0,03	0,03	0,71
		12	0,03	0,02	0,46
		13	0,03	0,02	0,45
		14	0,13	0,02	0,45
		15	0,02	0,01	0,43
		16	0,03	0,01	0,32
		17	0,04	0,01	0,37
		18	0,03	0,01	0,80
		19	0,04	0,01	0,65
		20	0,03	0,01	0,24
		21	0,00	0,05	0,40
		22	0,01	0,04	0,40
		23	0,00	0,04	0,86
		24	0,06	0,02	0,30
		25	0,03	0,04	0,36

Espèces	Sites	Identifiant	Hg	As	Se
Machoirons	Tendo	1	0,05	0,07	0,45
		2	0,03	0,07	0,56
		3	0,13	0,06	0,70
		4	0,02	0,08	0,24
		5	0,04	0,05	0,38
	Tendo	6	0,05	0,04	0,48
		7	0,03	0,04	0,14
		8	0,04	0,05	0,43
		9	0,04	0,06	0,41
		10	0,03	0,04	0,29
		11	0,04	0,11	1,19
		12	0,00	0,09	1,05
		13	0,01	0,02	0,43
		14	0,00	0,11	0,33
		15	0,00	0,10	0,75
Mademoiselle	AbyN	1	0,05	0,13	0,39
		2	0,04	0,17	0,52
		3	0,06	0,16	0,36
		4	0,05	0,14	0,39
		16	0,07	0,25	0,37
		17	0,09	0,46	0,39
		18	0,04	0,20	0,31
		19	0,04	0,20	0,27
Mulet	AbyN	1	0,04	0,13	0,28
		2	0,05	0,15	0,28
Brochet	AbyN	211	0,11	0,08	0,23
		212	0,09	0,07	0,24
Gastéropodes	AbyN	1	0,02	0,56	0,23
		2	0,02	0,81	0,28
		3	0,02	0,86	0,35
		4	0,02	0,60	0,24
		5	0,02	0,89	0,36
		6	0,02	0,76	0,26
		7	0,02	0,85	0,26
		8	0,02	0,63	0,23
		9	0,44	1,00	2,13
		10	0,00	0,68	0,97
		11	0,00	0,68	0,84
	Tendo	12	0,43	0,91	2,50
		13	0,45	0,48	0,62
		14	0,27	0,71	2,34
Bivalves	AbyN	1	0,09	1,03	0,19
		2	0,02	0,99	0,17
		3	0,11	1,27	0,23
		4	0,03	0,80	0,15
		5	0,02	1,05	0,17

Tableau 2: Corrélation non paramétrique entre masse/longueur des poissons et concentrations en Hg, As et Se.

▪ **TILAPIA (Rho de Spearman)**

		Longueur à la fourche	Masse	µg Hg/g pf	µg As/g pf	µg Se/g pf
Longueur à la fourche	Coef.de corrélation	1	0,272*	0,304*	-0,051	-0,123
	Sig. (bilatérale)	,	0,026	0,015	0,684	0,328
	N	67	67	64	67	65
Poids	Coefficient de corrélation	0,272*	1	0,203	-0,212	-0,574**
	Sig. (bilatérale)	0,026	,	0,107	0,085	0,00
	N	67	67	64	67	65
µg Hg/g pf	Coef.de corrélation	,304*	0,203	1	-0,009	-0,066
	Sig. (bilatérale)	0,015	0,107	,	0,944	0,608
	N	64	64	64	64	62
µg As/g pf	Coef.de corrélation	-0,051	-0,212	-0,009	1	0,455**
	Sig. (bilatérale)	0,684	0,085	0,944	,	0,00
	N	67	67	64	68	66
µg Se/g pf	Coef.de corrélation	-0,123	-0,574**	-0,066	0,455**	1
	Sig. (bilatérale)	0,328	0,000	0,608	0,000	,
	N	65	65	62	66	66

* La corrélation est significative au niveau 0,05 (bilatéral).

** La corrélation est significative au niveau 0,01 (bilatéral).

▪ **MACHOIRONS (Rho de Spearman)**

		Longueur à la fourche	Masse	µg Hg/g pf	µg As/g pf	µg Se/g pf
Longueur à la fourche	Coef.de corrélation	1,000	0,969**	0,402*	-0,471**	0,111
	Sig. (bilatérale)	,	0,000	0,010	0,002	0,495
	N	40	40	40	40	40
Poids	Coef.de corrélation	0,969**	1,000	0,407**	-,526**	0,174
	Sig. (bilatérale)	0,000	,	0,009	0,000	0,282
	N	40	40	40	40	40
µg Hg/g pf	Coef.de corrélation	0,402	,407**	1,000	-0,239	0,029
	Sig. (bilatérale)	0,010	0,009	,	0,138	0,858
	N	40	40	40	40	40
µg As/g pf	Coef.de corrélation	-0,471**	-0,526**	-,239	1,000	0,030
	Sig. (bilatérale)	0,002	0,000	0,138	,	0,852
	N	40	40	40	40	40
µg Se/g pf	Coef.de corrélation	0,111	0,174	0,029	0,030	1,000
	Sig. (bilatérale)	0,495	0,282	0,858	0,852	,
	N	40	40	40	40	40

* La corrélation est significative au niveau 0,05 (bilatéral).

** La corrélation est significative au niveau 0.01 (bilatéral).

- **GASTÉROPODES (Pearson)**

		Log Hg	Log As	Log Se
log Hg	Corrélation de Pearson Sig. (bilatérale) N			
		14		
log As	Corrélation de Pearson Sig. (bilatérale) N	0,095 0,745 14	1,00 14	
Log Se µg/g pf	Corrélation de Pearson Sig. (bilatérale) N	0,558* 0,038 14	0,298 0,301 14	1 14

*La corrélation est significative au niveau 0.05 (bilatéral).

- **BIVALVES (Pearson)**

		Log Hg	Log As	Log Se
log Hg	Corrélation de Pearson Sig. (bilatérale) N			
log As	Corrélation de Pearson Sig. (bilatérale) N	0,596 0,289 5	1 5	
Log Se µg/g pf	Corrélation de Pearson Sig. (bilatérale) N	0,886 0,045 5	0,892* 0,042 5	1 14

Tableau 3: Concentrations en Hg, As et Se des macrophytes en fonction des sites.

Espèces végétales	Lagunes	Saison	Echantillon	Hg ($\mu\text{g/g ps}$)	As ($\mu\text{g/g ps}$)	Se ($\mu\text{g/g ps}$)
Salade d'eau <i>Pistia stratiotes</i>	AbyN	SP	101	0,18	7,27	0,35
			102	0,09	1,88	0,53
			103	0,10	2,52	8,21
			104	0,39	3,25	1,86
			105	0,49	2,94	0,55
			106	0,04	1,95	0,52
			107	0,06	0,92	2,36
			108	0,04	0,39	0,41
			31	,	0,54	0,58
		SS	41	0,35	1,51	1,61
	42		0,28	1,38	1,85	
	71		0,01	1,56	1,02	
	72		0,13	1,67	1,49	
	Tendo	SP	201	0,26	2,33	0,24
			202	0,09	5,26	0,26
			203	0,12	2,53	0,42
			205	0,03	2,57	0,09
			207	0,22	2,84	0,17
			209	0,12	3,49	0,42
			210	0,38	4,20	0,25
211			0,22	0,52	0,22	
204			,	7,40	1,47	
101			0,19	,	,	
102	0,25	1,99	0,57			
103	0,21	0,22	0,87			
SS	101	0,21	15,38	1,75		
	102	0,21	16,09	2,27		

Espèces végétales	Lagunes	Saisons	Échantillons	Hg (µg/g ps)	As (µg/g ps)	Se (µg/g ps)	
<i>Jacinthes d'eau</i> <i>Eichornia crassipes</i>	AbyN	SP	101	0,59	1,33	0,41	
			102	0,71	1,39	0,37	
			103	0,36	0,49	0,35	
			104	1,02	0,99	23,18	
			105	0,53	0,60	7,96	
			106	0,36	0,25	16,37	
			31	0,09	0,39	0,64	
			32	0,11	0,49	0,77	
		SS	41	0,41	0,21	0,21	
			42	0,14	0,09	0,25	
		Tendo	SP	201	0,19	0,42	1,19
				202	0,64	0,80	0,60
				204	0,18	0,95	3,18
				205	0,31	0,51	0,34
	206			0,33	2,56	0,32	
	207			0,26	0,51	0,33	
	208			0,20	0,23	0,21	
	209			0,22	0,35	0,31	
	101			,	0,96	0,40	
	102			0,10	2,67	0,41	
	SS	101	0,41	0,20	0,75		
		102	0,09	0,09	0,18		

- ANNEXE E -**Tableau 1: Concentrations de Hg des cheveux en fonction de l'âge des sites (µg Hg/g).**

VILLAGES	STATURE	identification	Age	Poids (kg)	Taille (m)	Concentrations (µg Hg/g)
ABY lagune AbyN	Enfants	1	10	24	119	3,68
		2	10	28	139	3,61
		3	7	18	122	3,48
		4	13	31	144	3,41
		5	6	16	114	3,38
		6	7	14	111	3,31
		7	3	11	91	3,26
		8	0,05	2,7	53	3,21
		9	7	20	121	3,17
		10	9	21	121	3,04
		11	6	21	120	2,89
		12	10	26	139	2,81
		13	5	19	112	2,76
		14	10	24	125	2,72
		15	9	22	120	2,69
		16	9	23	132	2,61
		17	4	15	97	2,53
		18	3	11	89	2,49
		19	14	38	160	2,48
		20	4	13	100	2,31
		21	3	11	93	2,3
		22	10	23	126	2,25
		23	7	15	160	2,19
		24	11	23,5	126	2,17
		25	8	22	131	2,14
		26	12	35	147	2,08
		27	6	15	111	2,03
		28	1	8	65	2,01
		29	8	22	125	1,94
		30	13	57	160	1,91
		31	6	18	107	1,86
		32	14	37	150	1,74
		33	14	31	138	1,73
		34	7	16	110	1,68
		35	11	22	134	1,63
		36	14	35	152	1,59
		37	0,9	9	28	1,52
		38	10	22	130	1,41
		39	12	30	137	0,85

VILLE	STATURE	identification	Age	Poids (kg)	Taille (m)	Concentrations ($\mu\text{g Hg/g}$)	
ABY lagune AbyN		1	25	55	167	8,53	
		2	53	63	153	5,16	
		3	34	64	167	4,6	
		4	19	55	165	4,46	
		5	22	63	168	4,32	
		6	46	82	163	4,1	
		7	36	70	170	4,04	
		8	17	52	166	3,95	
		9	32	65	159	3,9	
		10	24	66	171	3,87	
		11	32	56	179	3,78	
		12	24	63	171	3,61	
		13	60	66	159	3,59	
		14	75	39	162	3,57	
		15	25	91	173	3,54	
		16	28	65	144	3,46	
		17	23	61	167	3,31	
		18	71	47	155	3,24	
		19	25	46	168	3,21	
		20	33	65	168	3,11	
		21	24	55	165	3,09	
		22	75	52	166	3	
		23	18	50	169	3	
		24	75	38	150	2,82	
		25	55	58	167	2,78	
		26	17	52	153	2,72	
		27	67	49	153	2,72	
	Adultes		28	37	59	160	2,69
			29	39	71	181	2,67
			30	27	76	182	2,64
			31	18	69	161	2,51
			32	49	78	158	2,45
			33	29	59	148	2,42
			34	33	54	172	2,39
			35	36	72	153	2,33
			36	33	53	164	2,23
			37	33	80	158	2,22
			38	17	43	161	2,09
			39	42	58	159	2,04
			40	49	72	160	2,02
			41	15	35	147	1,84
			42	23	46	158	1,83
			43	34	53	161	1,8
			44	36	68	152	1,75
			45	19	66	157	1,69
			46	78	49	159	1,65
			47	22	55	168	1,57
			48	30	45	153	1,52
			49	16	61	168	1,51
			50	23	46	163	1,5
			51	59	46	150	1,49
			52	16	51	150	1,44
			53	20	,	,	1,31
			54	15	42	164	1,3

Annexes

VILLE	STATURE	identification	Age	Poids (kg)	Taille (m)	Concentrations ($\mu\text{g Hg/g}$)
	Adultes	55	28	68	161	0,89
		56	17	58	156	0,88
		57	35	50	174	0,4
FRAMBO Lagune TENDO	Adultes	1	20	80	165	233,06
		2	33	52	160	3,47
		3	30	60,2	153	2,82
		4	40	75,5	180	2,64
		5	56	66,3	178	2,6
		6	28	50,5	148	2,24
		7	25	56,7	163	1,59
		8	60	58,5	166	1,54
		9	30	65,6	162	1,43
		10	25	88	162	1,22
		11	22	68,7	166	1,14
		12	30	59,2	171	0,9
		13	38	72,3	163	0,87
		14	20	45,7	153	0,79
		15	30	63,5	164	0,66
		16	29	50	162	0,66
		17	22	56,1	154	0,62
		18	55	64,6	159	0,55
		19	19	50	155	0,47
		20	25	53,5	158	0,45
		21	22	60	157	0,38
		22	23	75,3	162	0,28
		23	30	65,9	159	0,26
		24	45	57,2	163	0,2
		25	25	60,8	166	0,16
		26	18	62,5	167	0,15
		27	20	67	165	,
		28	33	52	160	,
	Enfants	1	7	24,9	124	2,69
		2	8	21,5	124	2,52
		3	6	20,2	112	2
		4	7	24,5	124	1,96
		5	7	26	127	1,76
		6	5	16,7	104	1,54
		7	5	15	,	1,39
		8	10	31,6	140	1,37
		9	10	26,5	129	1,32
		10	9	24,9	123	1,18
		11	8	24,5	125	1,05
		12	14	35	147	0,78
		13	11	25,1	128	0,65
		14	6	17,4	108	0,55

Résumé

La lagune côtière Aby est le réceptacle des fleuves Tanoé et Bia qui comptent plusieurs exploitations minières aurifères dans leurs bassins versants. L'étude vise à évaluer dans cet écosystème tropical, la distribution de trois polluants minéraux telluriques ou anthropiques (Hg, As, Se) et d'en rechercher les indicateurs ou bioindicateurs pertinents. Les concentrations totales de ces éléments ont été déterminées dans les sédiments, les macrophytes, les mollusques et les poissons lors de deux saisons sèches et de deux saisons des pluies de septembre 2001 à mars 2003. Le Hg total a été également mesuré dans les cheveux de 150 sujets sélectionnés parmi les familles de pêcheurs.

Les concentrations de Hg, As et Se dans les sédiments sont respectivement de 0,07 - 4,16 mg Hg/kg ps, 0,4 - 195,9 mg As/kg ps et 0,02 - 2,96 mg Se/kg ps. Dans les macrophytes, les concentrations les plus élevées de As et Se ont été obtenues dans *Pistia stratiotes* (16,09 µg As/g ps ; 23,19 µg Se/g ps) ; celles de Hg étaient dans *Eichhornia crassipes* (1,02 µg Hg/g ps). Parmi les poissons et les mollusques, *Tilapia guineensis* a présenté les valeurs maximales de Hg et Se (1,02 µg Hg/g pf ; 32,27 µg Se/g pf), tandis que les bivalves *Corbula trigona* ont présenté la plus forte concentration d'arsenic. Les concentrations de Hg, As et Se dans l'écosystème sont sujettes à des variations spatiales et saisonnières importantes. La salade d'eau (*Pistia stratiotes*) et les carpes (*Tilapia guineensis*) apparaissent être les meilleurs bioindicateurs.

Les cheveux des populations ont présenté des concentrations de mercure variant de 0,15 à 8,53 µg Hg/g soulignant une exposition modérée mais effective.

Mots Clés : Mercure, arsenic, sélénium, écosystème lagunaire, Afrique de l'Ouest

Abstract

The coastal Aby Lagoon (Côte d'Ivoire and Ghana, Western Africa) is the receiving body of the Tano and Bia Rivers which has gold mining activities in their catchments area. This study aimed to evaluate contaminants distribution in the lagoon and determine pertinent indicators or bio-indicators of three telluric or anthropogenic pollutants: mercury, arsenic and selenium. Total concentrations of these elements were evaluated in environmental samples (sediments, aquatic macrophytes, mollusk and fish species). In addition, total mercury was analyzed in 150 hair samples from fishermen and their family living on the bank of the lagoon. The study took place from September 2001 to March 2004; 4 field sampling periods were made at rainy seasons (September) and dry seasons (March).

Hg, As and Se showed spatial and seasonal distribution in the lagoon's ecosystem. Hg, As and Se content in sediments were ranging between 0.07 - 4.16 mg Hg/kg dw, 0.4 - 195.9 mg As/kg dw and 0.02 - 2.96 mg Se/kg dw respectively. The water salad *Pistia stratiotes* showed the highest concentrations of As and Se (16.09 µg As/g ps, 23.19 µg Se/g ps), while elevated Hg concentrations were found for the water hyacinth *Eichhornia crassipes* (1.02 µg Hg/g dw). Likewise, tilapia species showed the highest Hg and Se content (1.02 µg Hg/g dw, 32.27 µg Se/g dw) and bivalves *Corbula trigona* the most elevated As content within fish and mollusk species.

The water salad (*Pistia stratiotes*) and the fish *Tilapia guineensis* appear to be good bioindicator for pollutants monitoring.

Mercury content in hair samples varied from 0.15 - 8.53 µg/g. These values were above Hg content for non exposed population but without exceeding the WHO threshold of 10 µg Hg/g.

Key words : Mercury, arsenic, selenium, lagoon ecosystem, Western Africa

Résumé

La lagune côtière Aby est le réceptacle des fleuves Tanoé et Bia qui comptent plusieurs exploitations minières aurifères dans leurs bassins versants. L'étude vise à évaluer dans cet écosystème tropical, la distribution de trois polluants minéraux telluriques ou anthropiques (Hg, As, Se) et d'en rechercher les indicateurs ou bioindicateurs pertinents. Les concentrations totales de ces éléments ont été déterminées dans les sédiments, les macrophytes, les mollusques et les poissons lors de deux saisons sèches et de deux saisons des pluies de septembre 2001 à mars 2003. Le Hg total a été également mesuré dans les cheveux de 150 sujets sélectionnés parmi les familles de pêcheurs.

Les concentrations de Hg, As et Se dans les sédiments sont respectivement de 0,07 - 4,16 mg Hg/kg ps, 0,4 - 195,9 mg As/kg ps et 0,02 - 2,96 mg Se/kg ps. Dans les macrophytes, les concentrations les plus élevées de As et Se ont été obtenues dans *Pistia stratiotes* (16,09 µg As/g ps ; 23,19 µg Se/g ps) ; celles de Hg étaient dans *Eichhornia crassipes* (1,02 µg Hg/g ps). Parmi les poissons et les mollusques, *Tilapia guineensis* a présenté les valeurs maximales de Hg et Se (1,02 µg Hg/g pf ; 32,27 µg Se/g pf), tandis que les bivalves *Corbula trigona* ont présenté la plus forte concentration d'arsenic. Les concentrations de Hg, As et Se dans l'écosystème sont sujettes à des variations spatiales et saisonnières importantes. La salade d'eau (*Pistia stratiotes*) et les carpes (*Tilapia guineensis*) apparaissent être les meilleurs bioindicateurs.

Les cheveux des populations ont présenté des concentrations de mercure variant de 0,15 à 8,53 µg Hg/g soulignant une exposition modérée mais effective.

Mots Clés : Mercure, arsenic, sélénium, écosystème lagunaire, Afrique de l'Ouest

Abstract

The coastal Aby Lagoon (Côte d'Ivoire and Ghana, Western Africa) is the receiving body of the Tano and Bia Rivers which has gold mining activities in their catchments area. This study aimed to evaluate contaminants distribution in the lagoon and determine pertinent indicators or bio-indicators of three telluric or anthropogenic pollutants: mercury, arsenic and selenium. Total concentrations of these elements were evaluated in environmental samples (sediments, aquatic macrophytes, mollusk and fish species). In addition, total mercury was analyzed in 150 hair samples from fishermen and their family living on the bank of the lagoon. The study took place from September 2001 to March 2004; 4 field sampling periods were made at rainy seasons (September) and dry seasons (March).

Hg, As and Se showed spatial and seasonal distribution in the lagoon's ecosystem. Hg, As and Se content in sediments were ranging between 0.07 - 4.16 mg Hg/kg dw, 0.4 - 195.9 mg As/kg dw and 0.02 - 2.96 mg Se/kg dw respectively. The water salad *Pistia stratiotes* showed the highest concentrations of As and Se (16.09 µg As/g ps, 23.19 µg Se/g ps), while elevated Hg concentrations were found for the water hyacinth *Eichhornia crassipes* (1.02 µg Hg/g dw). Likewise, tilapia species showed the highest Hg and Se content (1.02 µg Hg/g dw, 32.27 µg Se/g dw) and bivalves *Corbula trigona* the most elevated As content within fish and mollusk species.

The water salad (*Pistia stratiotes*) and the fish *Tilapia guineensis* appear to be good bioindicator for pollutants monitoring.

Mercury content in hair samples varied from 0.15 - 8.53 µg/g. These values were above Hg content for non exposed population but without exceeding the WHO threshold of 10 µg Hg/g.

Key words : Mercury, arsenic, selenium, lagoon ecosystem, Western Africa
