

EVALUATION DE LA BIODISPONIBILITE DES ETM DANS LES SEDIMENTS DE LA BAIE DE COCODY (LAGUNE EBRIE ; COTE D'IVOIRE)

AOUA S. COULIBALY, TED-EDGARD WANGO, ALEXIS YAQ
N'GUESSAN, SYLVAÏN MONDE, AKA KOUAMÉ, BLANC GÉRARD¹

Université f Houphouet-boigny, Côte d'ivoire, ufr-strm

22 b.p. 582 abidjan 22 côte d'ivoire -- e-mail: aouasougo@yahoo.fr

1- université bordeaux, france

RESUME

L'étude de la spéciation des métaux paraît adaptée dans le cadre d'une évaluation des risques pour l'environnement. A travers le sédiment, la phase particulaire est susceptible de transporter, de stocker voire de recycler de façon significative les métaux. En fonction des conditions environnementales, les métaux peuvent être facilement transférés de la phase particulaire vers la phase liquide. Les sédiments de la baie de Cocody présentent des teneurs en ETM supérieures à celles de la croûte continentale (UCC). La proportion de la fraction réactive, extraite par HCl (1N), pour ces ETM polluants est considérable, traduisant une biodisponibilité potentielle pour cet environnement. En outre, ces sédiments constituent un danger pour les organismes vivants, car leurs concentrations métalliques sont supérieures à la limite inférieure (TEC) des teneurs qui peuvent avoir un effet néfaste. On note également des concentrations d'ETM supérieures au PEC, ce qui signifie que ces sédiments sont un danger pour le biota.

Mots-clés : ETM, biodisponibilité, biota, SQGs, qualité environnementale, baie de Cocody

ABSTRACT

The study of metal speciation appears appropriate in the context of a risk assessment for the environment. Through the sediment, the particulate phase is capable of transporting, storing or recycling of metals significantly. Depending on environmental conditions, the metals can be easily transferred from the particulate phase to the liquid phase. Sediments of Cocody's bay have MTE contents higher than continental crust (UCC). The proportion of the reactive fraction, extracted with HCl (1N), for these pollutants ETM is considerable, indicating a potential bioavailability for this environment. In addition, these sediments are a danger to living organisms, because their metal concentrations above the lower limit (TEC) levels which can have a detrimental effect. There ETM concentrations above the PEC are a danger to the biota

Keys-words : MET, biodisponibility, biota, SQGs, environmental quality, Bay of Cocody

INTRODUCTION

La contamination métallique d'un cours d'eau se traduit généralement par une accumulation progressive des métaux dans les sédiments de surface. Dans les échantillons bruts, la concentration en métal total peut être élevée alors que la quantité de métal biodisponible pour le biote est faible. L'étude de la spéciation des métaux apparaît adaptée dans le cadre d'une évaluation des risques pour l'environnement. A travers le sédiment, la phase particulaire est susceptible de transporter, de stocker voire de recycler de façon significative les métaux. En fonction des conditions environnementales, les métaux peuvent être facilement transférés de la phase particulaire vers la phase liquide.

Le but de cette étude est de quantifier la fraction potentiellement disponible des métaux pour les organismes vivants (biote). Les résultats des teneurs métalliques seront ensuite confrontés aux valeurs guides américaines SQGs (*Sediment Quality Guidelines*), pour évaluer la qualité environnementale des sédiments de la baie de Cocody.

MATERIELS ET METHODES

ECHANTILLONNAGE

Les échantillons de sédiment de surface ont été prélevés dans la baie de Cocody (Figure 1) à l'aide d'une benne à sédiment de type Van Veen. Les 3 points échantillonnés ont été repérés par un GPS et couvre l'ensemble de la baie de Cocody. Une partie du sédiment est prélevé au cœur de la benne, pour éviter toute contamination métallique. Les échantillons sont conservés dans des flacons de 50 ml. Ce flaconnage est au préalable décontaminé selon le protocole décrit dans Coulibaly et al. (2010).

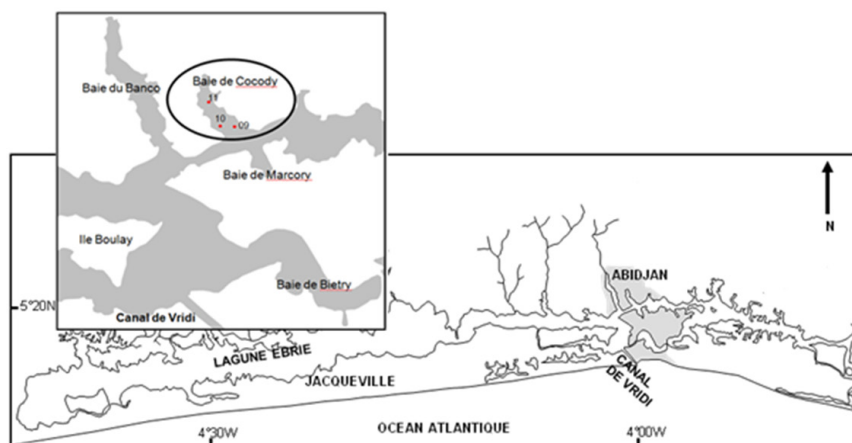


Figure 1 : Stations de prélèvement des sédiments dans la baie de Cocody en lagune Ebrié

PROTOCOLE DE MISE EN SOLUTION DES METAUX

Les métaux présents dans les échantillons sont généralement analysés au laboratoire par spectrométrie de masse (ICP-MS). Cependant les sédiments étant des solides, il est nécessaire de les minéraliser pour pouvoir ensuite déterminer les teneurs en ETM dans les solutions d'attaque. Deux (2) attaques ont été réalisées sur le sédiment brut et sur la fraction fine (<63µm) :

-une attaque totale tri acide a été réalisée sur la fraction inférieure à 63µm. A 30 mg de sédiment sont additionnés de l'eau régale (1,5 ml HCl «suprapur» à 30,9% + 0,5 ml HNO₃ «suprapur» à 65,5%) et 2 mL de HF «suprapur» (à 65%). Les flacons en téflon (Savilex®) sont fermés et maintenus pendant 2 h à 110°C sur une plaque chauffante. Après refroidissement, les gouttelettes condensées sur les bouchons des flacons sont récupérées à l'aide d'un rinçage à l'eau Milli-Q® effectué à la pissette. L'évaporation du contenu des flacons est réalisée par chauffage à 100°C pendant 12 h. On laisse refroidir pour effectuer la reprise du résidu de digestion avec 0,250 ml de HNO₃ à 65,5% et 5 mL d'eau Milli-Q® ; la nouvelle solution est chauffée une dernière fois à 80°C pendant 10 min. Après refroidissement et décantation, 3,5 mL de surnageant est conservé dans un flacon en polypropylène et on ajoute 6,5 mL d'eau Milli-Q®. La dilution finale de l'échantillon est de 2/3.

-une attaque partielle sur sédiment brut a également été réalisée à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire (HCl (1N)). Cette minéralisation est censée extraire une partie des métaux potentiellement biodisponibles et donc qui présentent un risque éventuel pour le biota. Une solution de HCl 1N est préparée par dilution de HCl «suprapur» à 30,9% dans de l'eau Milli-Q. La prise d'échantillon est de 200 mg auquel on ajoute 12,5 mL de la solution de HCl. Les échantillons sont agités en continue pendant 24h.

DOSAGE DES ETM PAR ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma – Mass Spectroscopy*)

L'analyse des ETM (Cr, Ni, Cu, Zn, As) a été réalisée à l'aide d'un spectromètre de masse couplé à un plasma d'ionisation (ICP-MS pour Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometer (Perkin-Elmer type Elan 5000)), permettant de détecter des éléments en trace à des concentrations minimales de 10⁻³ µg.L⁻¹. Les analyses ont été réalisées en mode quantitatif.

Principe de l'ICP-MS : C'est un instrument analytique basé sur un quadropole, un spectromètre de masse (séparation des ions selon leur masse moléculaire). L'échantillon en solution est entraîné par un flux d'argon jusqu'à une cellule où il est en contact avec le plasma

(solution d'argon portée en incandescence). Ce plasma agit comme une flamme et permet d'ioniser l'échantillon. Les ions ainsi formés passent à travers différents cônes qui les guident vers le quadrupole. Ils sont alors séparés selon leur masse et atteignent le détecteur (le compteur d'ions).

RESULTATS ET DISCUSSION

TENEURS TOTALES EN ETM

Les teneurs totales en ETM ont été déterminées dans la fraction fine (<63µm) des sédiments de la baie de Cocody. Les résultats sont présentés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Concentrations totales (mg/kg) en métaux des sédiments de la baie de Cocody

Stat No	Cr	Ni	Cu	Zn	As
1	140	69,3	41,3	143	12,5
2	139	62,1	44,8	157	12,4
3	164	52,8	54,7	208	14,4
Min	139,34	52,76	41,27	142,71	12,36
Max	164	69,3	54,7	208	14,43
Mean	147,9	61,4	46,9	169	13,09
Ecartype	14	8,3	7,0	34	1,2
UCC	35	19	14	52	2

Les concentrations moyennes dans les sédiments sont supérieures aux concentrations métalliques de la croûte continentale (UCC) de Wedephol (1995), ce qui dénote une pollution.

Ces teneurs totales ne nous renseignent cependant pas sur les risques écologiques causés par ces ETM polluants dans la baie de Cocody. En effet, la toxicité d'un ETM n'est pas seulement liée à sa concentration totale, mais surtout à sa disponibilité pour les organismes vivants. Dans les systèmes aquatiques peu ou pas pollués, les ETM sont typiquement trouvés dans la fraction résiduelle (i.e. la matrice cristalline) des sédiments de surface, alors que dans les systèmes soumis à des pollutions anthropiques, les mêmes métaux seront associés à la fraction réactive des particules (Gibbs, 1973 ; Salomons et Förstner, 1980). Il a été proposé par Morse et Luther III (1999) que les ETM liés à cette fraction réactive étaient solubilisés par attaque HCl 1N.

BIODISPONIBILITE DES ETM

Nous avons réalisé des extractions partielles des métaux présents dans les sédiments à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique

(1N), pour quantifier la fraction disponible pour le biota. La Figure 2 présente la contribution moyenne des métaux de la fraction HCl (exprimée en %) à la teneur totale.

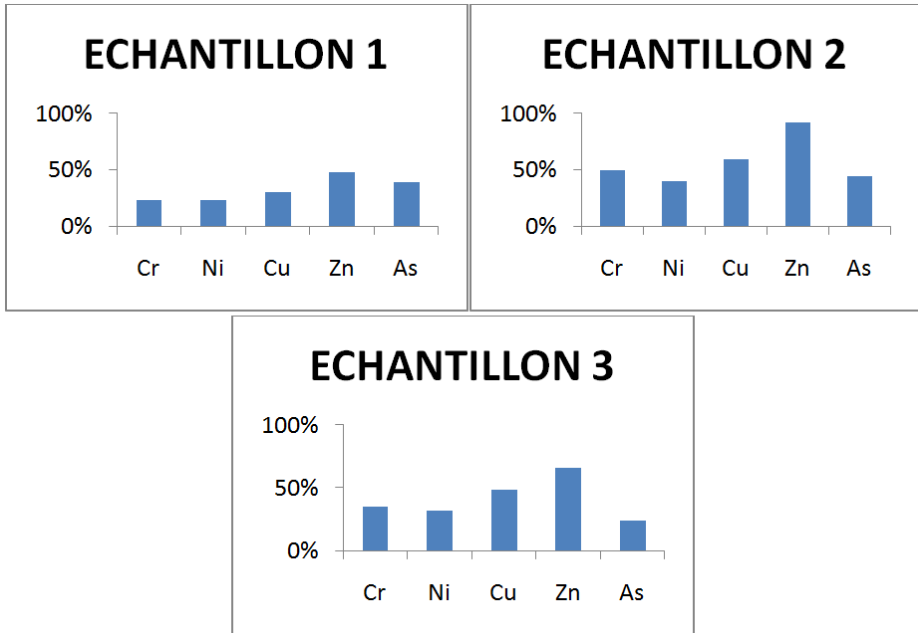


Figure 2 : Contributions (%) de la fraction métallique extraite par HCl (1N) à la teneur métallique totale pour la baie de Cocody

Le zinc apparaît comme le métal le plus biodisponible avec ZnHcl qui varie de 47,8 % (échantillon 1) à 91,8 % (échantillon 3) de Zntotal. La fraction ZnHcl représente jusqu'à 66% de la fraction totale dans l'échantillon 2. Les autres métaux présentent une fraction HCl moyenne moins importante, décroissante dans l'ordre suivant : Cu > Cr > As > Ni. L'échantillon 2 présente les plus fortes fractions HCL pour tous les métaux étudiés. Ainsi, les fortes proportions d'ETM associées à la phase réactive suggèrent une biodisponibilité potentielle importante pour Zn (Zn Hcl moy 68,5 %), Cu (Cu Hcl moy 46,2 %) et dans une moindre mesure pour Cr – As (Hcl moy 36 %) et Ni (Hcl moy 31 %).

QUALITE ENVIRONNEMENTALE

Les concentrations métalliques des sédiments de la baie de Cocody ont été comparées aux valeurs guides américaines SQGs (Sediment Quality Guidelines) récemment développés à partir d'une base de données d'effets biologiques et écologiques que pourraient occasionnés certaines concentrations de polluants dans les sédiments. Le TEC (Threshold Effect Concentration) et le PEC (Probable Effect Concen-

tration) établis par MacDonald *et al* (2000) pour évaluer la qualité des sédiments marins et d'eau douce. Le TEC identifie les concentrations des contaminants en dessous desquels les organismes vivants dans les sédiments ne sont pas affectés, contrairement au PEC, qui lui, identifie les concentrations des contaminants au-dessus desquels on observe des effets néfastes sur les organismes vivants dans les sédiments (Long *et al.*, 1995 ; Ingersoll *et al.*, 1996 ; MacDonald, 1997). Les concentrations qui se trouvent entre ces deux seuils, peuvent occasionnellement causer des effets néfastes. Ces différents travaux ont permis de déterminer les valeurs du TEC et du PEC de 8 métaux traces (As, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni et Zn).

La figure 3 présente les concentrations des ETM dans les échantillons de la baie de Cocody et les deux niveaux de risques écologiques que sont le TEC et le PEC.

La totalité des échantillons présentent des concentrations supérieures au TEC. Les ETM étudiés sont toxiques et posent donc des problèmes écologiques dans cette baie. En classifiant les ETM par rapport aux TEC et PEC, on définit deux groupes.

Le Cu, Zn et As constituent les polluants dont les teneurs sont comprises entre le TEC et PEC. Ce qui signifie que les sédiments de la baie de Cocody peuvent souvent avoir des effets négatifs sur les organismes qui y vivent. Par contre, les teneurs en Cr et Ni de ces sédiments sont néfastes pour le biota. Ces ETM présentent des valeurs qui sont supérieures au PEC.

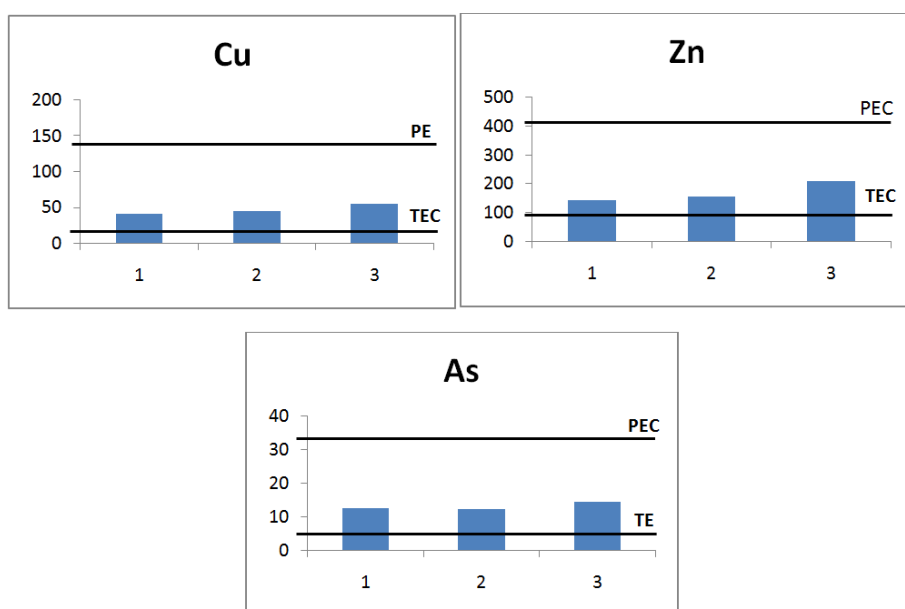


Figure 3 : Distributions des ETM dans les sédiments de la baie de Cocody /

Les lignes représentent les valeurs du TEC et du PEC (Mac Donald *et al.*, 2000)

CONCLUSION

Les sédiments de la baie de Cocody présentent des teneurs en ETM supérieures à celles de la croûte continentale (UCC). La proportion de la fraction réactive, extraite par HCl (1N), pour ces ETM polluants est considérable, traduisant une biodisponibilité potentielle pour cet environnement. On établit l'ordre de biodisponibilité décroissant suivant : Zn>Cu>Cr>As>Ni. En outre, ces sédiments constituent un danger pour les organismes vivants, car leurs concentrations métalliques sont supérieures à la limite inférieure (TEC) des teneurs qui peuvent avoir un effet néfaste. Les teneurs en Cu, Zn et As sont comprises entre le TEC et le PEC, qui lui constitue le niveau supérieur des teneurs qui ont une répercussion écologique sur l'environnement. Cr et Ni montrent des valeurs supérieures au PEC, sont un danger pour le biota.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Coulibaly A.S., Monde S., Aka K. (2010). Biodisponibilité et spéciation chimique des éléments traces métalliques dans un environnement confiné : la baie de Biétry. *International Journal of African Studies*, Vol.3, pp.41-52.
- Gibbs R.J. (1973).. Mechanism of metal transport in rivers. *Science*, 180: 274-280.
- Ingersoll C.G., Haverland P.S., Brunson E.L., Canfield T.J., Dwyer F.J., Henke C.E., Kemble N.E., Mount D.R., Fox R.G. (1996). Calculation and evaluation of sediment effect concentrations for the amphipod *Hyacella azteca* and the midge *Chironomus riparius*. *J. Great lakes res.* 22 pp.2-623.
- Long E.R., Macdonald D.D., Smith S.L., Calder F.D. (1995). Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environ. Management* 199 : 81-97.
- Macdonald D.D. (1997). Sediment injury in the Southern California Bight: review of the toxic effects of DDTs and PCBs in sediments. Prepared for National Oceanic and Atmospheric Administration, US Department of Commerce, Long Beach, CA.
- Macdonald D.D., Ingersoll C.G., Berger T.A. (2000). Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Arch. Environ. Con. Tox.* 39 : 20-31.
- Morse J.W., Luther III G.W. (1999). Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 63, 3373-3379
- Salomons W., Forstner U. (1980). Trace metal analysis on polluted sediments. Part II. Evaluation of environmental impact. *Environ. Technol. Lett.* 1, 506 517.
- Wedepohl K.H. (1995). The composition of continental crust. *Geochimica and Cosmochimica Acta*. Vol. 59, n°7 pp. 1217-1232.