Université de Carthage
Laboratoire de Chimie
Analytique et Environnement,
FSB. Tunisie

Université de Bordeaux
Laboratoire Environnements et
Paléoenvironnements
OCéaniques (EPOC). France

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in surface sediments from the Bizerte Lagoon, Tunisia: levels, sources, and toxicological significance

Badreddine Barhoumi[1], Mohamed Ridha Driss[1] and Jérôme Cachot[2]

1 Laboratory of Heteroatom Organic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Sciencesof Bizerte, University of Carthage, 7021-Jarzouna, Tunisia
2 University of Bordeaux, CNRS, UMR EPOC 5805, avenue des Facultés, 33405 Talence Cedex, France

OBJECTIFS

L'évaluation du niveau de contamination des sédiments superficiels de la lagune de Bizerte par les polluants organiques persistants (HAP, PCB et OCP);

La Signification toxicologique par les valeurs guides sédimentaires

PRÉSENTATION DES POP

POP

Composés non intentionnellement produits

DIOXINES, FURANES, HAP

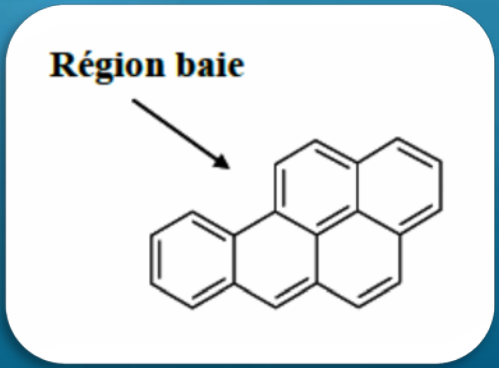
Composés issus de la fabrication et de l'utilisation de produits chimiques

PCB, PESTICIDES, PBDE

- Persistants
- Bioaccumulables
- Transportables sur des longues distances
- Toxiques pour l'environnement et l'homme

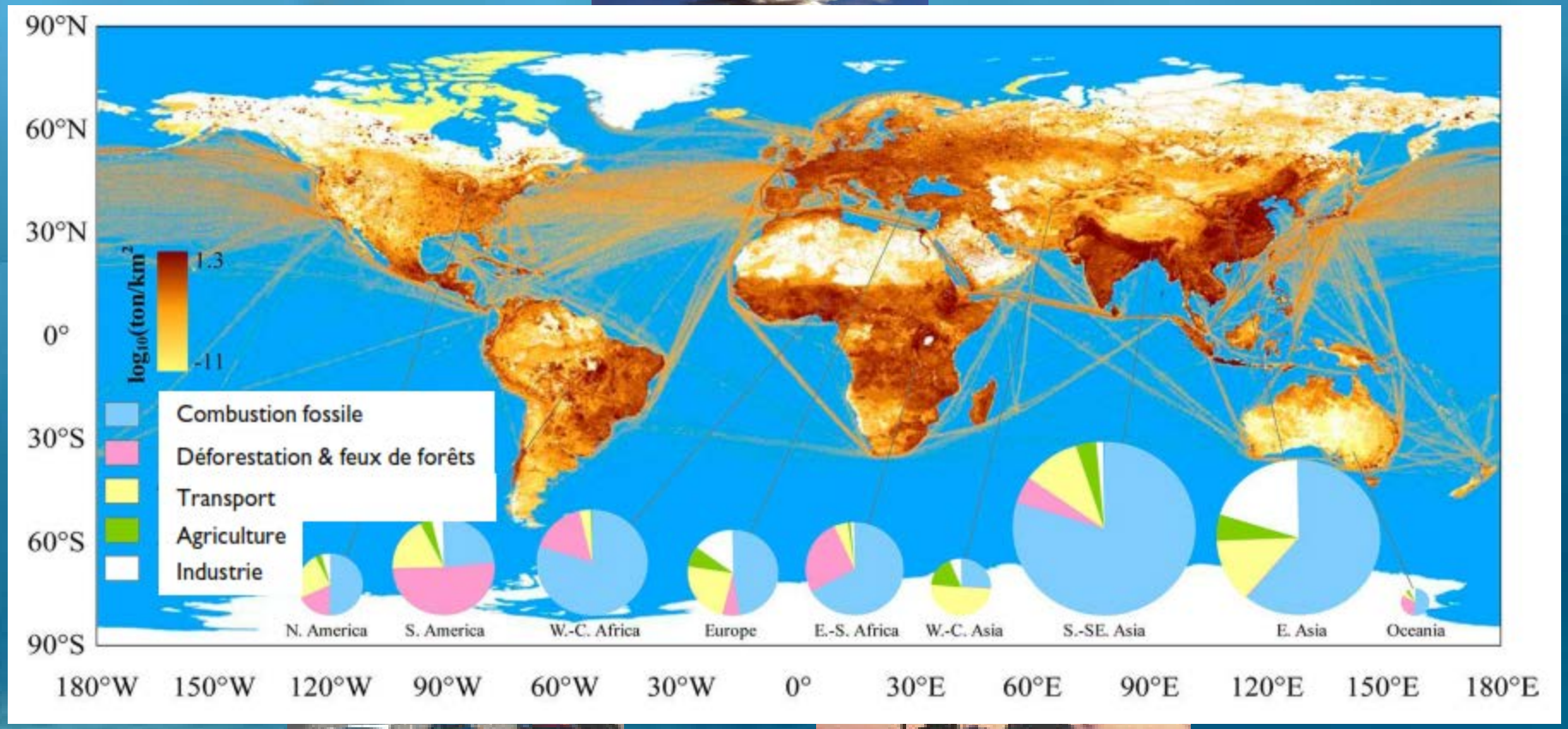
STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES HAP

- Composés organiques constitués d'au moins 2 cycles aromatiques condensés
- HAPs légers (jusqu'à trois cycles)
- HAPs lourds (au-delà de trois cycles)
- Présence de zones «Baie» → Composés cancérogènes et mutagènes

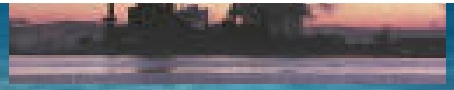


- **Persistants**
- **Hydrophobes**
- **Faible solubilité dans l'eau**
- **photosensible**

SOURCES DES HAP



Gaz d'échappement des véhicules automobiles



Craquage catalytique du pétrole

CARACTÉRISATION DES SOURCES DE HAP

Les diverses conditions de formation des HAP (température, type de combustible, maturation) génèrent des hydrocarbures ayant une empreinte caractéristique. Ces différences ont permis le développement d'outils de diagnostic spécifiques afin de déterminer, dans une certaine mesure, les origines de la contamination du milieu marin.

L'utilisation de phénanthrène (Phe), anthracène (Ant), pyrène (Pyr), fluoranthène (Flu), benzo(a)anthracène (BaA) et chrysène (Chr) pour la détermination des sources des HAP repose sur le fait qu'ils possèdent des propriétés physico-chimiques similaires et, qu'après leur émission, ils vont subir des processus de dégradation ou de dilution dans un même ordre de grandeur.

CARACTÉRISATION DES SOURCES DE HAP

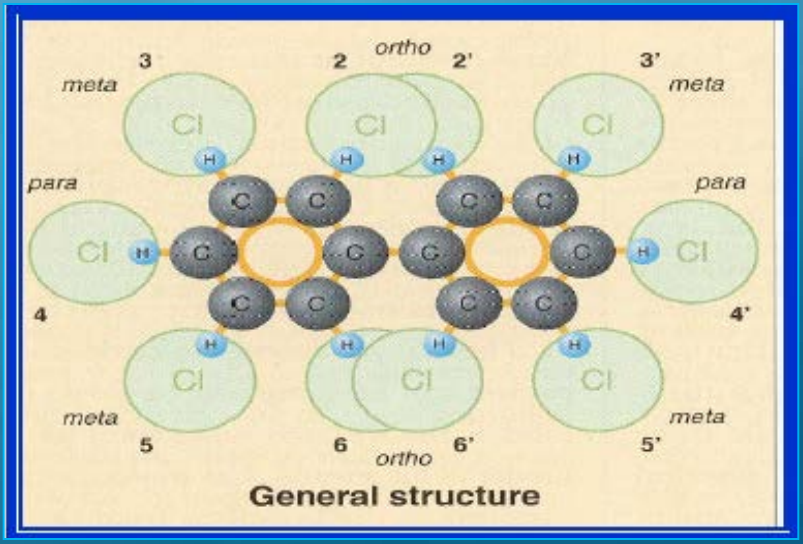
Rapport	origine pyrolytique	origine pétrogénique	Références
Flu/Pyr	≥ 1	< 1	Doong and Lin (2004)
Phe/Ant	< 10	> 15	Budzinski et al. (1997)
Chr/BaA	< 1	> 1	Zeng and Vista (1997)
Ant/(Ant+Phe)	> 0.1	< 0.1	Liu et al. (2008)
BaA/(BaA+Chr)	> 0.35	< 0.20	Yunker et al. (2002)
Flu/(Flu+Pyr)	> 0.50	< 0.40	Yunker et al. (2002)
LMW/HMW	< 1	> 1	Soclo et al. (2000)

TOXICITÉ DES HAP

- Perturbateur endocrinien
- Hématotoxique
- Immunosuppresseur
- Tératogène
- Cancérogène
- Mutagène

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES PCB

- 2 cycles phényles substitués par des atomes de chlore
- Théoriquement 209 PCB
- 10 groupes d'isomères (du mono au décachlorés)
- Commercialisés sous forme de mélanges (Aroclors 1242, 1254, 1260)



- **Grande stabilité thermique**
- **Résistance à l'oxydation**
- **Faible solubilité dans l'eau**
- **Faible inflammabilité**

TOXICITÉ DES PCB

Toxicité

Aiguë

Irritations de la peau (chloracné), infections hépatiques et neurologiques, des bronchites chroniques, des maux de tête, des vertiges, des dépressions, des troubles de la mémoire et du sommeil, de la nervosité et de la fatigue, et de l'impuissance

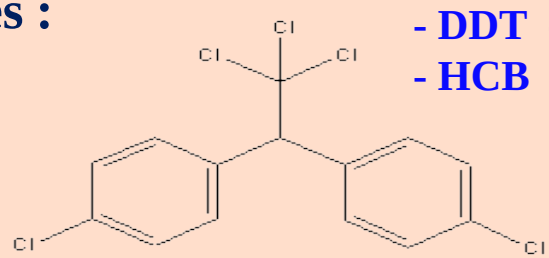
chronique

Hypertrophie hépatique, effets cancérigènes, altérations des fonctions reproductrices et immunitaires, perturbation des fonctions thyroïdiennes et oestrogéniques

STRUCTURES CHIMIQUES DES POC

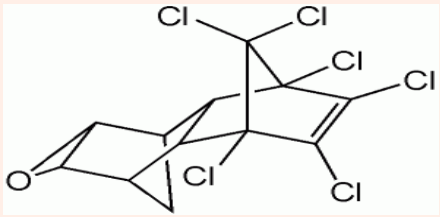
- **Dérivés Aromatiques :**

- DDT et ses métabolites (DDE et DDD)
- HCB



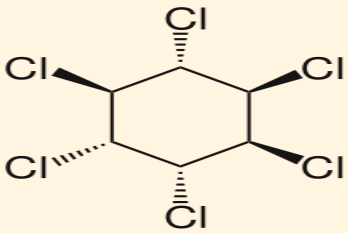
p,p'-DDT

- **Dérivés cyclopentadiène :**

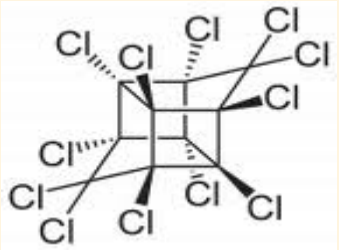


Heptachlore , Aldrine, Dieldrine, Chlordane

- **Dérivés Cyclaniques :**



HCH



Mirex

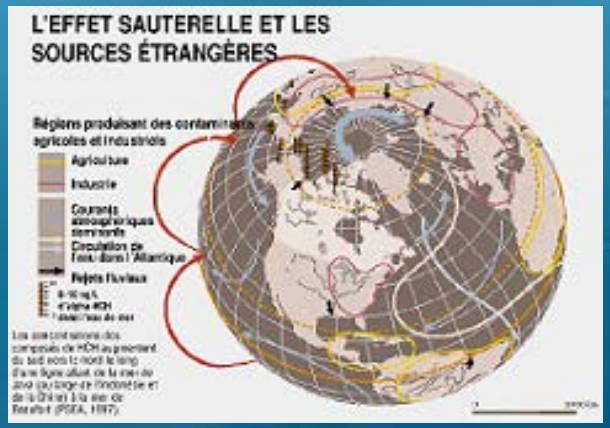
CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES POC

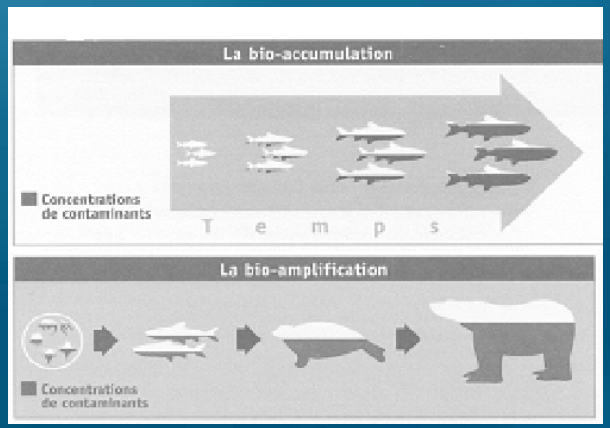
Semi-volatils: passent de l'état solide à l'état gazeux à température assez élevée.

Liposolubles: non excrétés par les organismes vivants

Effet sauterelle

Bioaccumulation et Bioamplification le long de la chaîne alimentaire

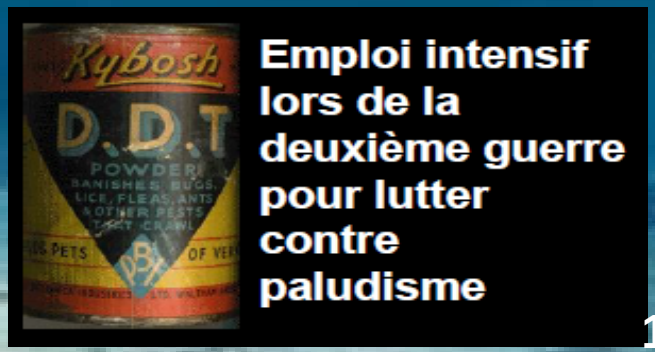




Persistants: à la dégradation photolytique, biologique et chimique. Ils présentent des demi-vie particulièrement longues: lindane 2 ans, diéldrine 4 à 7 ans et DDT 22 ans.

UTILISATIONS DES POC

- **Applications agricoles**
  - Traitement des semences (céréales, colza, lin…)
  - Traitement foliaire (arboriculture, cultures maraichères, ornementales et fourragères)
- **Protection des bois d'œuvres:** (grumes, charpentes, meubles)
- **Médecine vétérinaire:** traitement antiparasitaire des animaux (gales, tiques, puces, poux)
- **Médecine humaine:** lutte contre le malaria, le typhus,…



TOXICITÉ DES POC

Intoxications aiguës

Signes neurologiques : céphalées, vertiges, tremblements, convulsions
Signes digestifs : nausées, vomissements, diarrhées
Signes respiratoires

Intoxications chroniques

Signes neurologiques : nausées, céphalées, asthénie, vertiges, tremblements
Signes cutanés : érythème, eczéma de contact
Atteintes hématologiques
Atteintes des fonctions sexuelles
Troubles du système immunitaire
cancers: foie, cerveau, pancréas, prostate

Valeurs guides sédimentaires

Aider les gestionnaires du milieu aquatique à l'interprétation des données, de servir de points de référence ou de classer les cours d'eau en fonction de la toxicité potentielle des sédiments.

- ✓ effect range low (ERL)
- ✓ effect range medium (ERM)
- ✓ threshold effect level (TEL)
- ✓ probable effect level (PEL)

inférieur à l'ERL → rarement associés à des effets

compris entre l'ERL et l'ERM → occasionnellement associés à des effets toxiques

supérieur à l'ERM → fréquemment associés à des effets toxiques

inférieur à TEL → aucun effet toxique

supérieur à PEL → effets toxiques probables

Valeurs guides sédimentaires

AVANTAGES:

- Application géographique étendue
- Ne tiens pas compte de l'interaction entre molécules
- Estime les effets sur les organismes aquatiques
- Prise en compte de certains effets de mélange et caractéristiques sédimentaires
- Identifier les contaminants les plus problématiques

LIMITES:

- Biodisponibilité non résolue
- Le détermination de valeurs seuils de tous les composés toxiques n'est pas possible
- Ne tiennent pas compte des produits de dégradation des composés organiques qui peuvent être plus toxiques que les composés parents
- Causalité non évaluée

MATÉRIEL ET MÉTHODES

SITES D'ÉCHANTILLONNAGE

Composés Etudiés

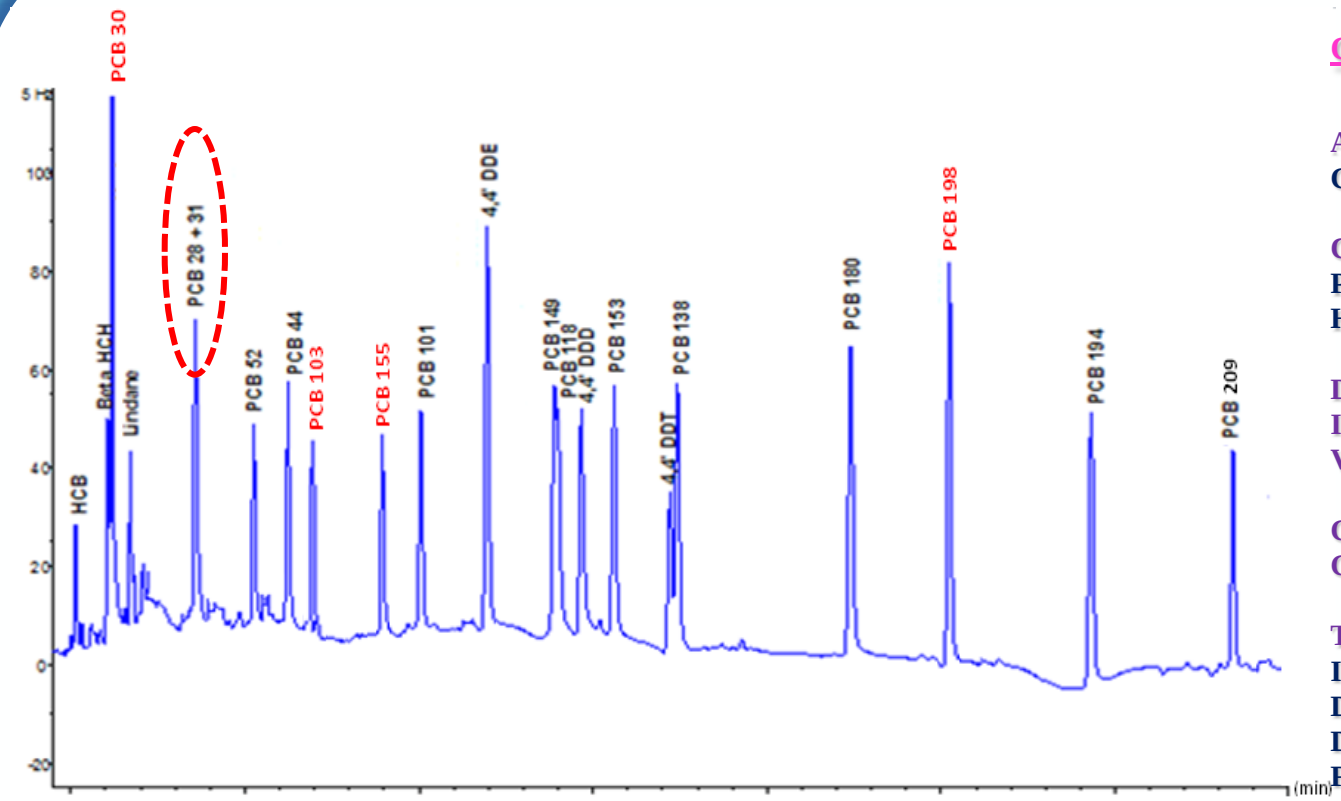
SRM 2260 (HAP)		SRM 2262 (PCB)		SRM 2261 (OCP)
Nap	BjF	CB1	CB118	HCB
Acy	BkF	CB8	CB126	Gamma HCH
Ace	BeP	CB18	CB128	Heptachlore
Fl	BaP	CB28	CB138	Heptachlore hepoxide
DBT	Per	CB29	CB153	Cis chlordane
Phe	DahA	CB44	CB154	Trans chlordane
Ant	DacA	CB50	CB170	Dieldrin
Flu	IP	CB52	CB180	Mirex
Pyr	BP	CB66	CB187	2,4'DDE
2,1BNT		CB77	CB188	2,4'DDD
BaA		CB87	CB195	2,4'DDT
Chry		CB101	CB201	4,4'DDE
Triph		CB104	CB206	4,4'DDD
BbF		CB105	CB209	4,4'DDT

Etapes de traitement de l'échantillon (Sédiment)

	5 g de sédiment lyophilisé	
EXTRACTION	Extraction sous fluide pressurisé (ASE 200)	Solvant : Dichlorométhane
CONCENTRATION	Evaporation à sec	Kuderna Danish
	Dissolution 0,5 mL ACN	
FILTRATION	Membrane de nylon (0,45µm)	
ANALYSE	Analyse chromatographique (HAP)	HPLC/FI

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Séparation chromatographique des OCs (sédiments)



Conditions chromatographiques

Appareillage :
GC-ECD, Agilent Technologies

Colonne :
PTE-5 (30 m x 0,32 mm ID x 0,32µm)
HP-1 (30 m x 0,32 mm ID x 0,25µm)

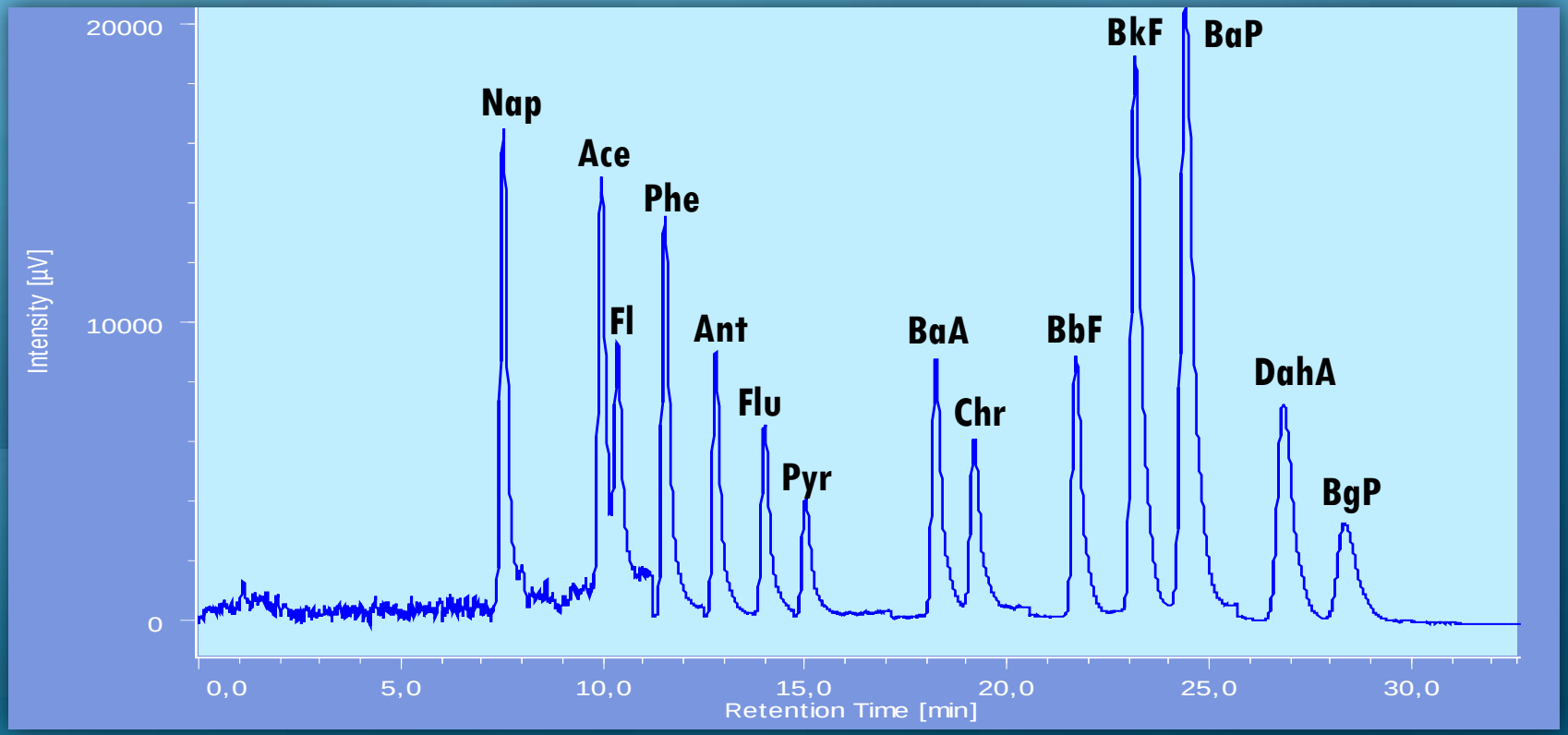
Détecteur : 300 °C
Injecteur : 250 °C, mode: splitless
Volume injecté : 2µL

Gaz vecteur : Hydrogène, débit: 1 ml/min
Gaz additionnel: Azote, débit: 60 ml/min

Température du four :
Initiale : 50 °C durant 2 min
De 50 à 160 °C à 20 °C/min
De 160 à 260 °C à 2 °C/min
Finale : 260 °C durant 10 min

Chromatogramme issu de l'analyse par CPG-ECD d'une solution standard d'un mélange de 6 pesticides et de 12 PCB à une concentration de 15 ng mL^{-1} par soluté.

Séparation chromatographique des HAPs (sédiments)



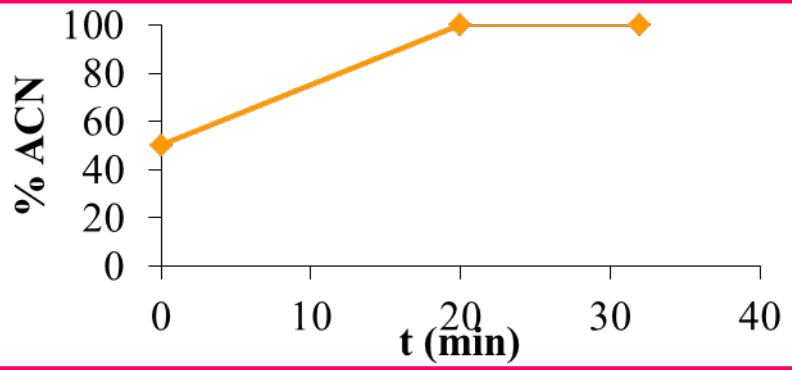
Chromatogramme (HPLC-Fl) issus de l'analyse d'une solution étalon de 14 HAP dans une gamme de concentration variant de 20 à 400 ng. mL^{-1}.

Conditions chromatographiques:

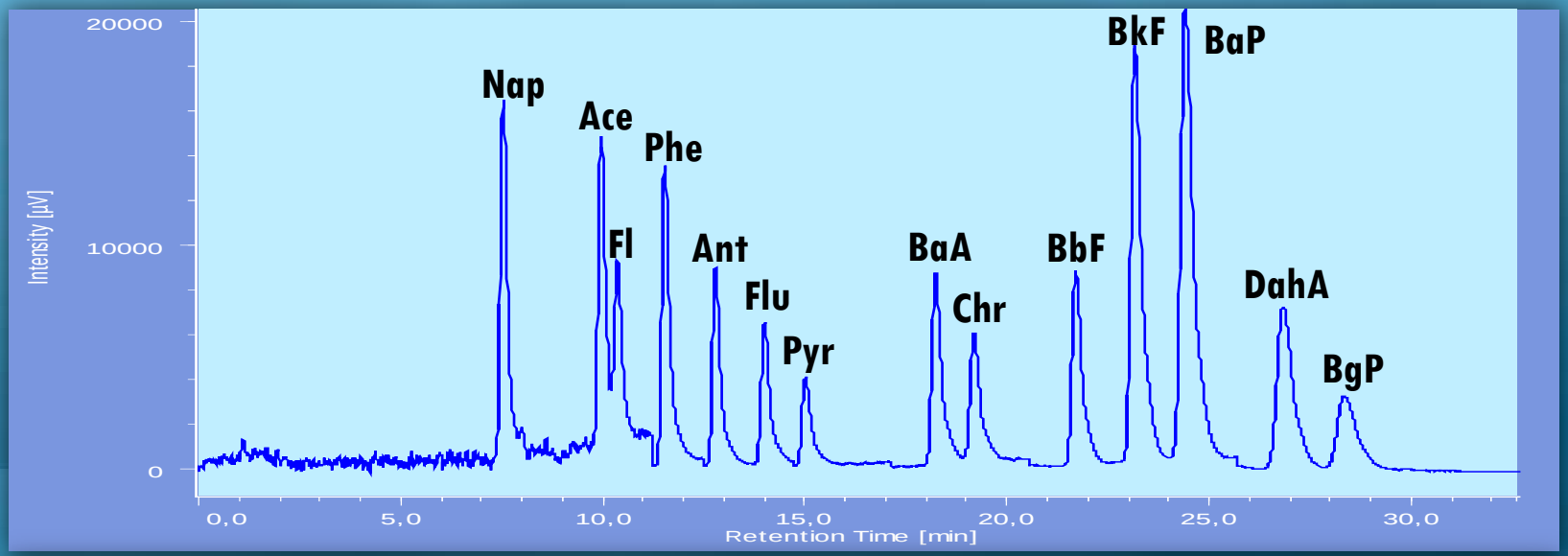
Phase mobile: eau/ACN

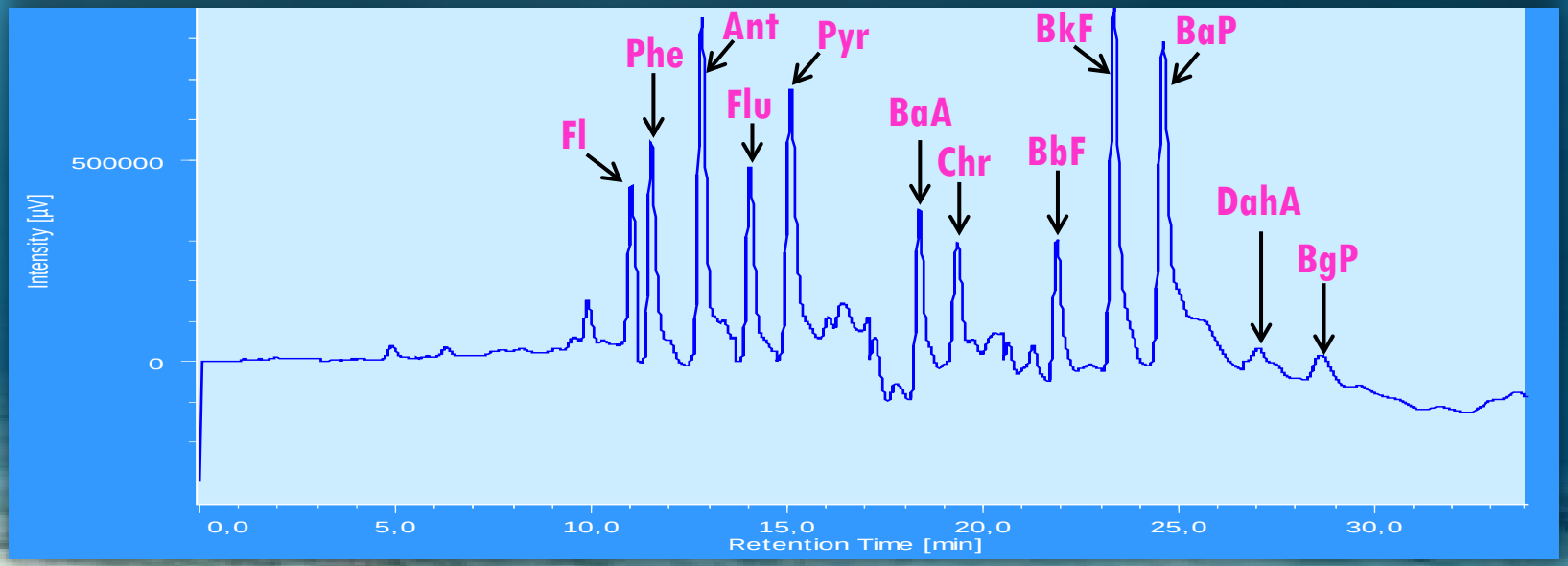
Colonne: LC-PAH (phase inversée C18)

Débit : 1,5 ml/min



Chromatogrammes issus de l' analyse d'un échantillon de sédiment





Chromatogramme (HPLC-Fl) issus de l'analyse d'un échantillon de sédiment de la lagune de Bizerte sur la colonne LC-PAH.

Assurance Qualité

- Linéarité
- Reproductibilité de la réponse de détecteur
- Limite de détection (LOD) et limite de quantification (LOQ)
- Taux de récupération

Les contaminants organiques dans la lagune de Bizerte : niveaux, sources et signification toxicologique par les valeurs guides sédimentaires

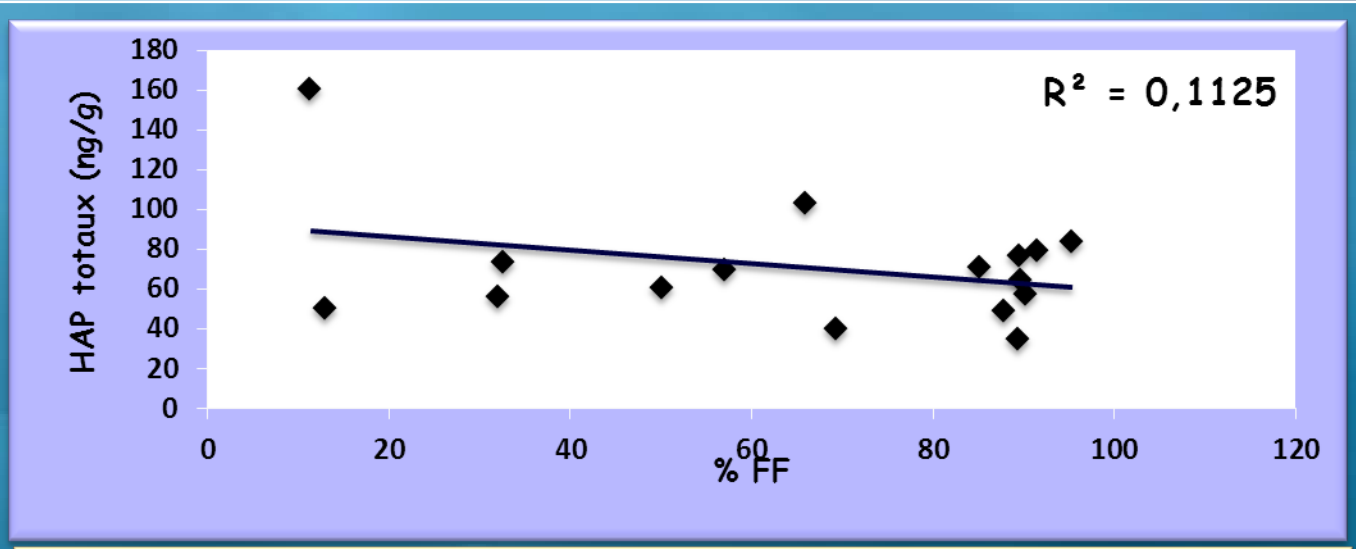
Comparaison inter-sites des teneurs en HAPs dans la lagune de Bizerte (ng/g PS)

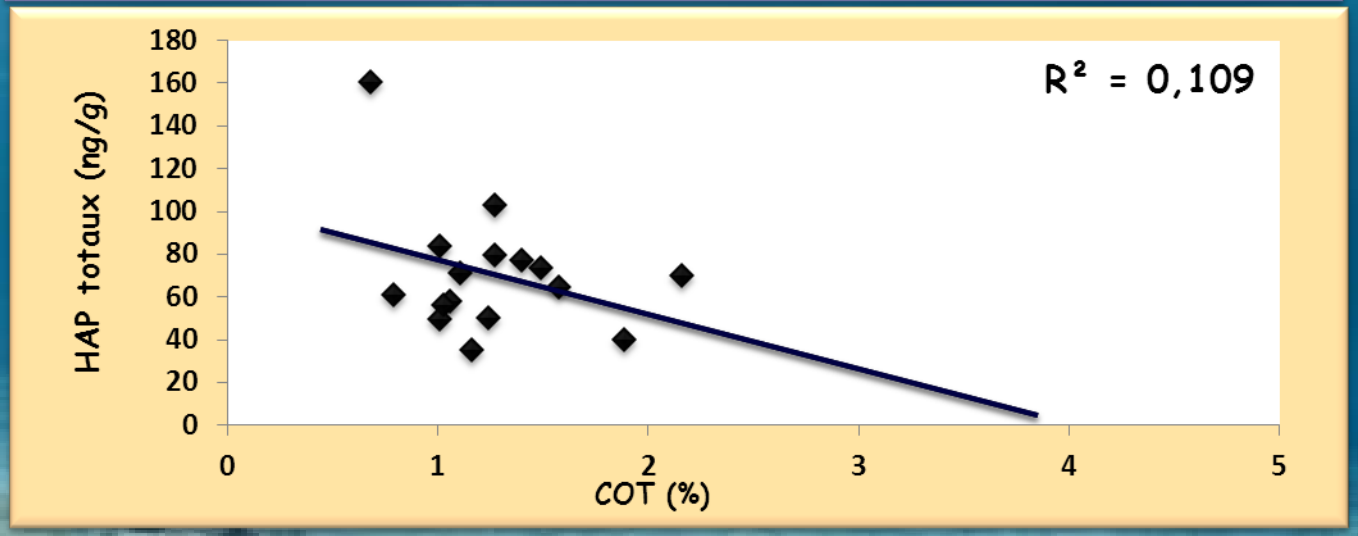
Comparaison des teneurs en HAPs dans la lagune de Bizerte par rapport à des sites équivalents dans le monde

Lieu	Nombre d'échantillons	Min - max	Références
Sud de la Chine	16	24.7–275	Yang (2000)
La mer Blanche, Russie	11	13–208	Savinov et al. (2000)
La lagune de Venise, Italie	51	20–3,087	Zonta et al. (2007)
La baie de San Francisco, USA	16	2,636–27,510	Pereira et al. (1996)
Lagunes côtières, Mexique	4	14.9–61	Piazza et al. (2008)
La baie de Chesapeake, USA	7	0.56–180	Foster and Wright (1988)
Lagune de Bizerte, Tunisie	18	16.9–394.1	Présente étude

Les sédiments de surface de la lagune de Bizerte présentent une contamination faible à modérée par les HAP.

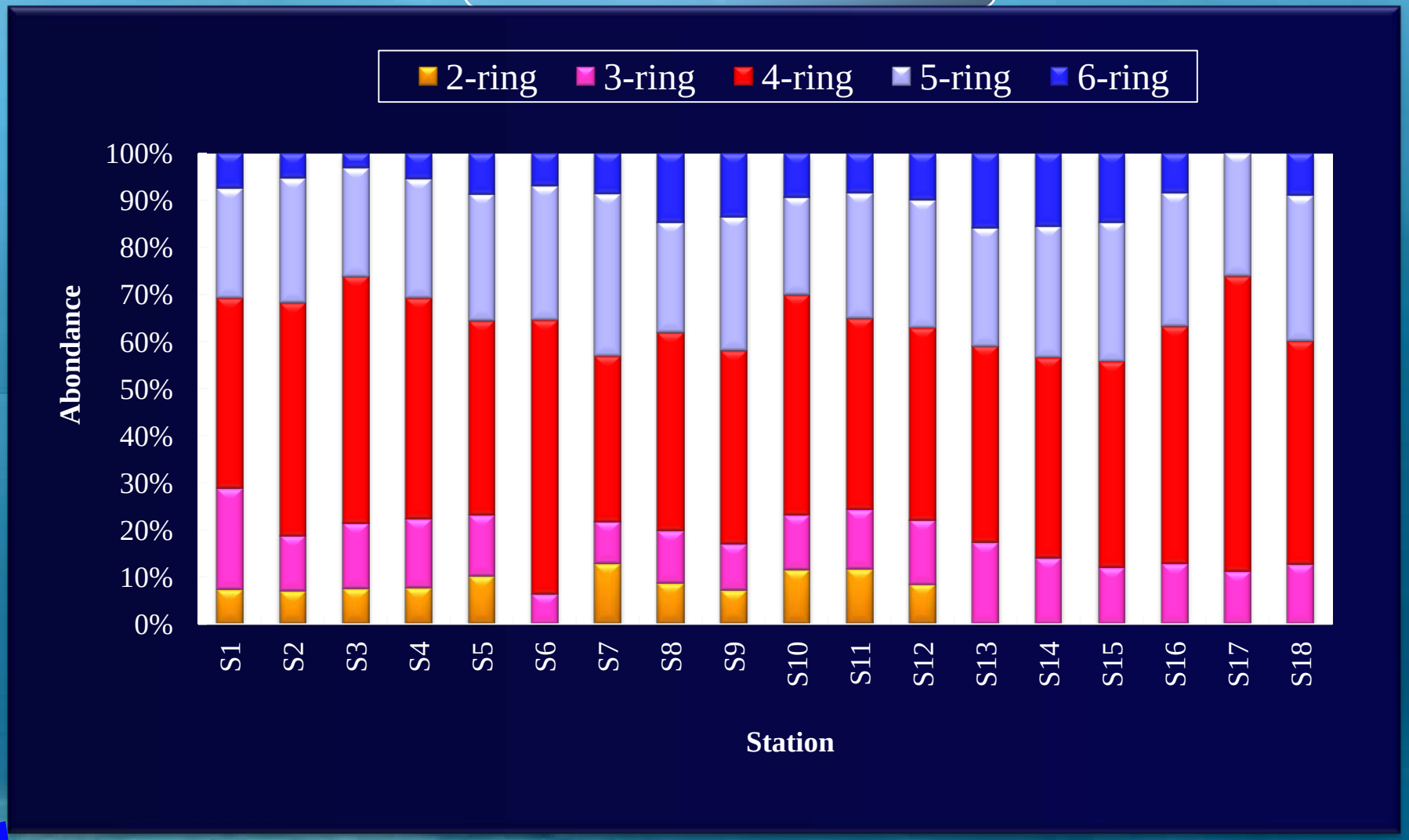
Relation entre les concentrations de HAP et de certains paramètres physico-chimiques des sédiments





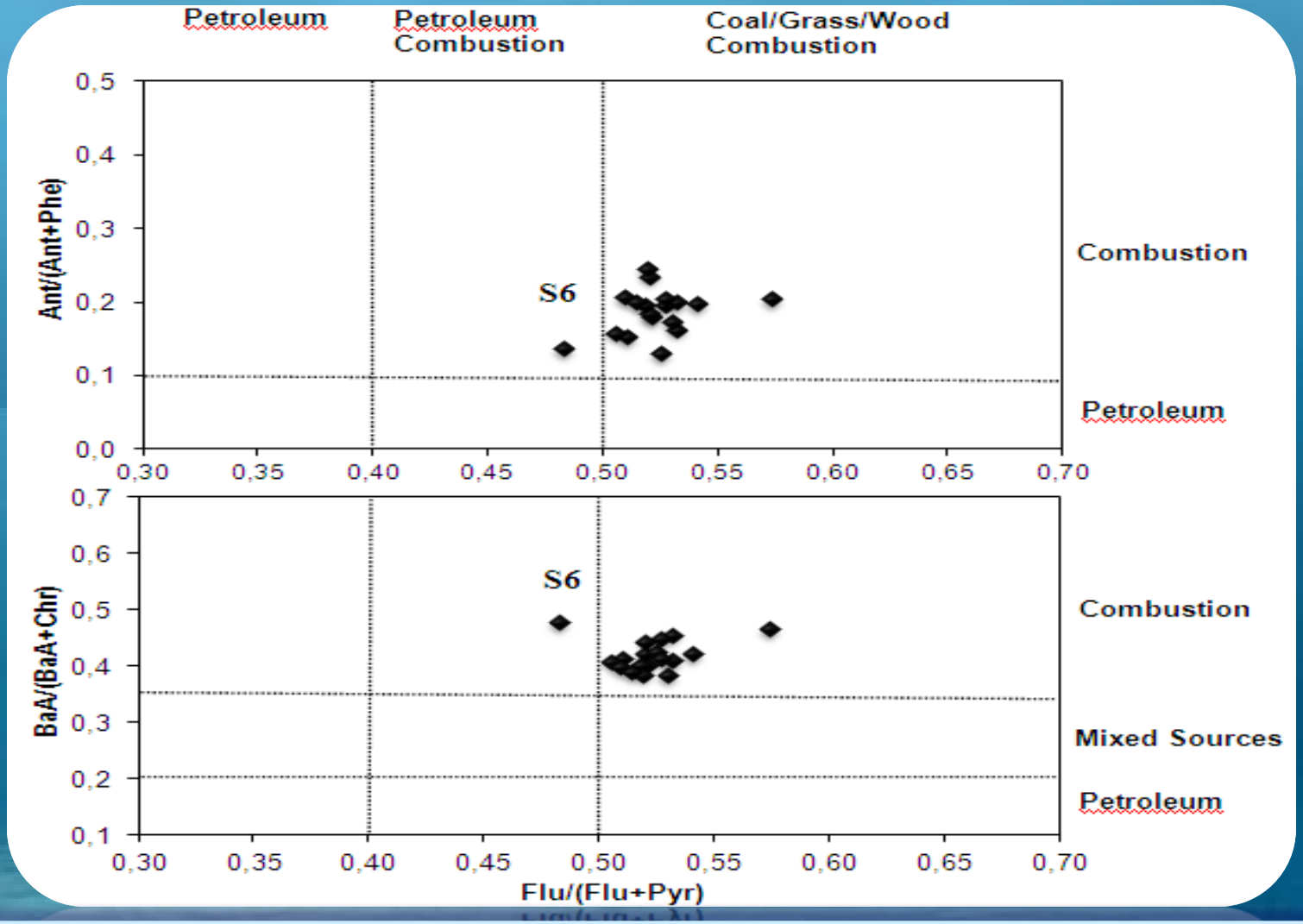
Les concentrations en HAP dans les sédiments de la lagune de Bizerte ne sont pas contrôlés par les caractéristiques physico-chimiques des sédiments tels que le COT et la granulométrie.

Composition en HAP



Les HAP de faibles poids moléculaires (à deux et trois noyaux aromatiques) sont plus volatils et se dégradent plus rapidement que les HAP de hauts poids moléculaires.

Sources des HAP



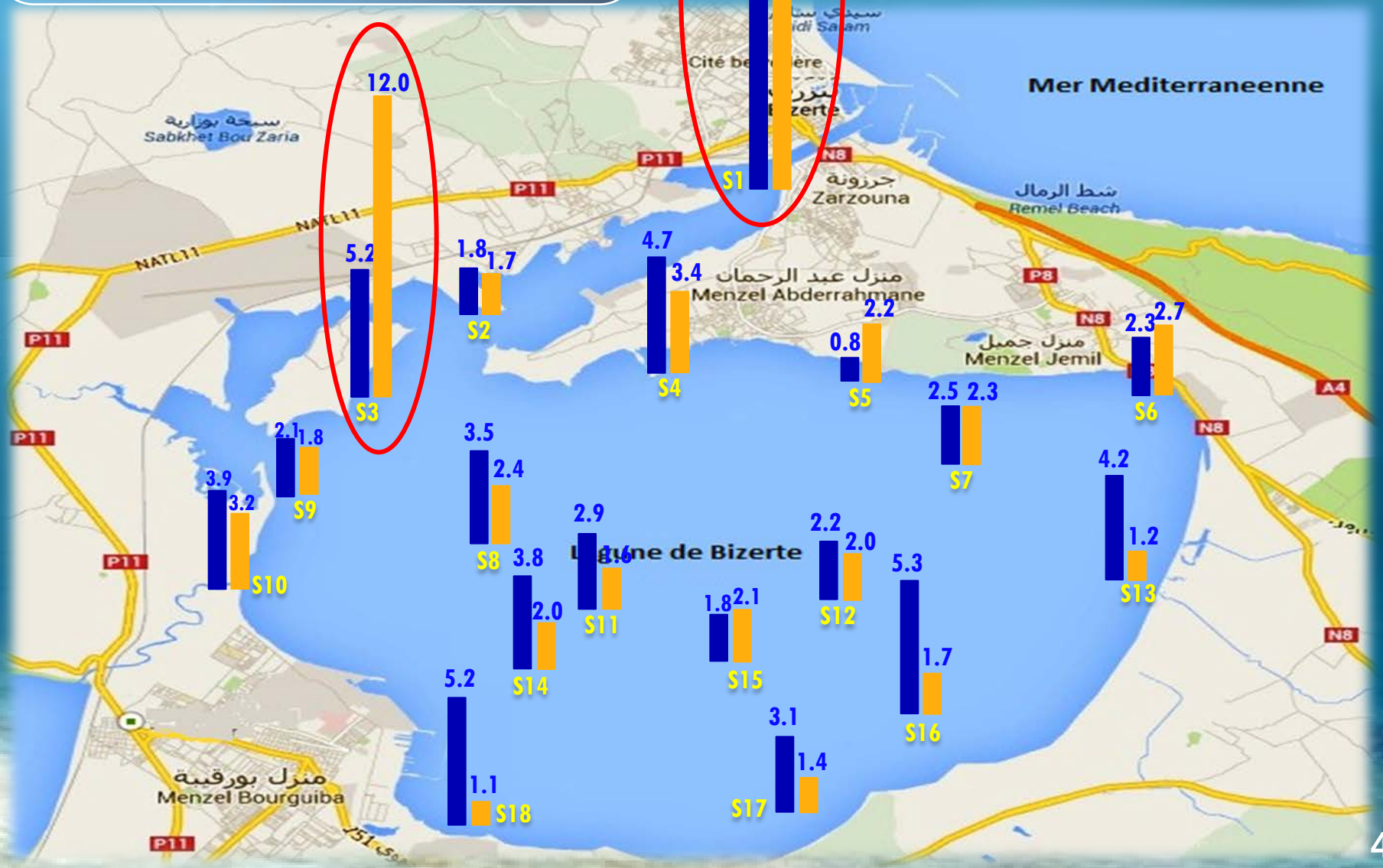
La station S6 est située à proximité de l'autoroute, en face des rejets urbains principaux de la ville de Menzel Jemil qui est une région fortement urbanisée. Ainsi, l'hypothèse d'une contamination par la route à cette station est probable, mais reste à confirmer.

Évaluation de la toxicité potentielle des sédiments en se référant aux valeurs guides sédimentaires

HAPs	SQG		Présente étude	
composés	ERL	ERM	Moyenne	Maximum
Nap	160	2,100	8	29.2
Ace	16	500	7	16.7
Fl	19	540	4	21.7
Phe	240	1,500	7	36.9
Ant	853	1,100	2	9.3
Flu	600	5,100	12	55.5
Pyr	665	2,600	11	41.2
BaA	261	1,600	7	29.0
Chr	384	2,800	9	34.0
BbF	NA	NA	9	26.6
BkF	NA	NA	4	17.3
BaP	430	1,600	7	29.0
DahA	63.4	260	3	18.9
BgP	NA	NA	8	29.4
∑PAHs	4,000	44,792	85.5	394.1

Les concentrations en HAP dans les sédiments ne représente pas une menace pour les organismes benthiques marins de la lagune de Bizerte.

Comparaison inter-sites des teneurs en OCs dans la lagune de Bizerte (ng/g PS)

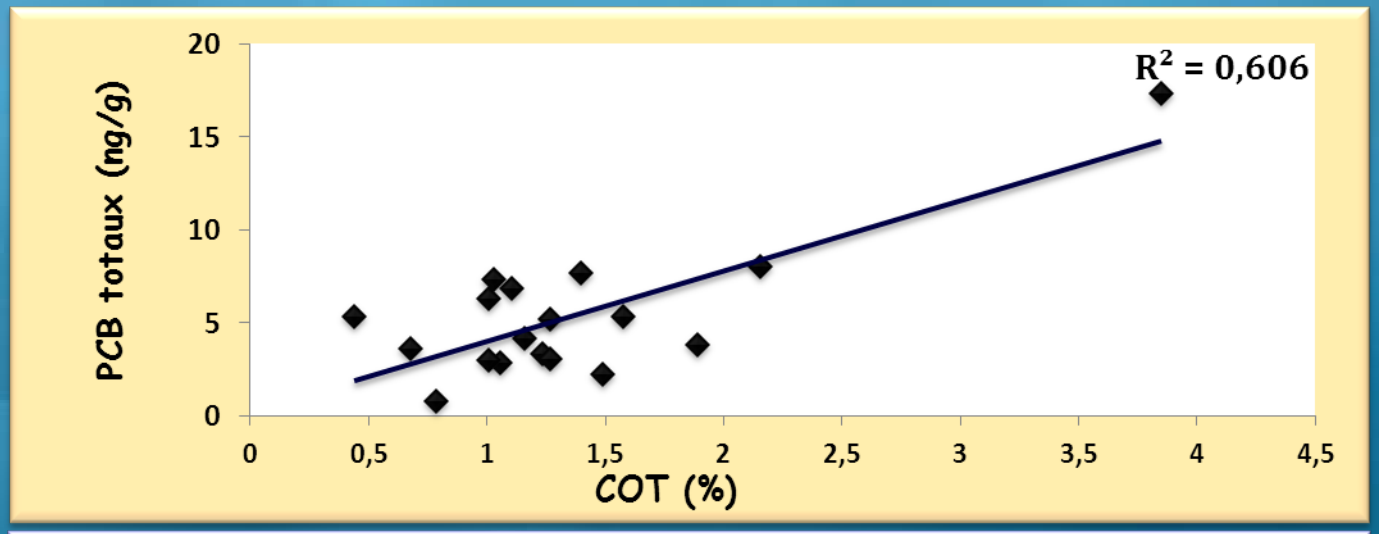


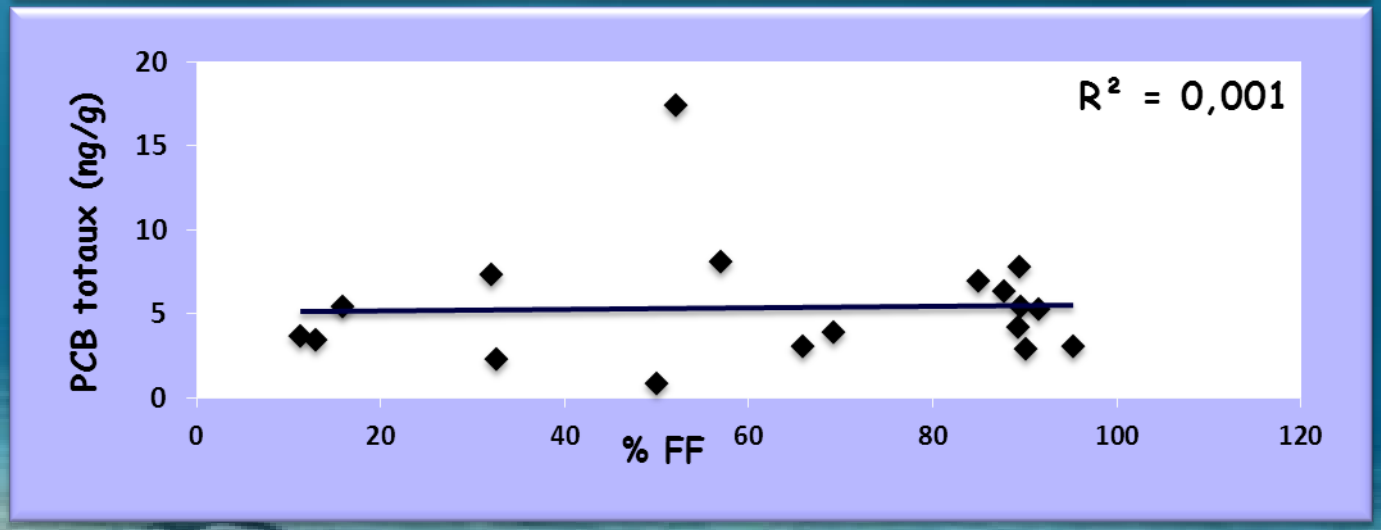
Comparaison du niveau de contamination en OCs dans les sédiments de la lagune de Bizerte avec d'autres études sur des sites équivalents

Lieu	∑PCBs	∑DDTs	HCB	Références
Baie du Bengale, Inde	0.02–6.57	0.04–4.79	nd	Rajendran et al. (2005)
Golfe du Lion, France	4.1–8.9	3.5–11.5	0.2–1.5	Tolosa et al. (1995)
Baie de Cienfuegos, Cuba	3.1–11.31	0.26–5.63	<0.015–3.5	Tolosa et al. (2010)
Port d'Alexandrie, Egypte	0.9–1211	<0.25–885	nd	Barakat et al. (2002)
Rivière Haihe, Chine	0.177–253	nd–155	nd–835	Zhao et al. (2010)
Rhône Prodelta, France	38.3–228.5	62–675	11.2–39.4	Tolosa et al. (1995)
Lagune de Bizerte, Tunisie	0.8–14.6	0.3–11,5	0.6–2.5	Présente étude

Les sédiments de surface de la lagune de Bizerte présentent une contamination faible à moyen par les OCs.

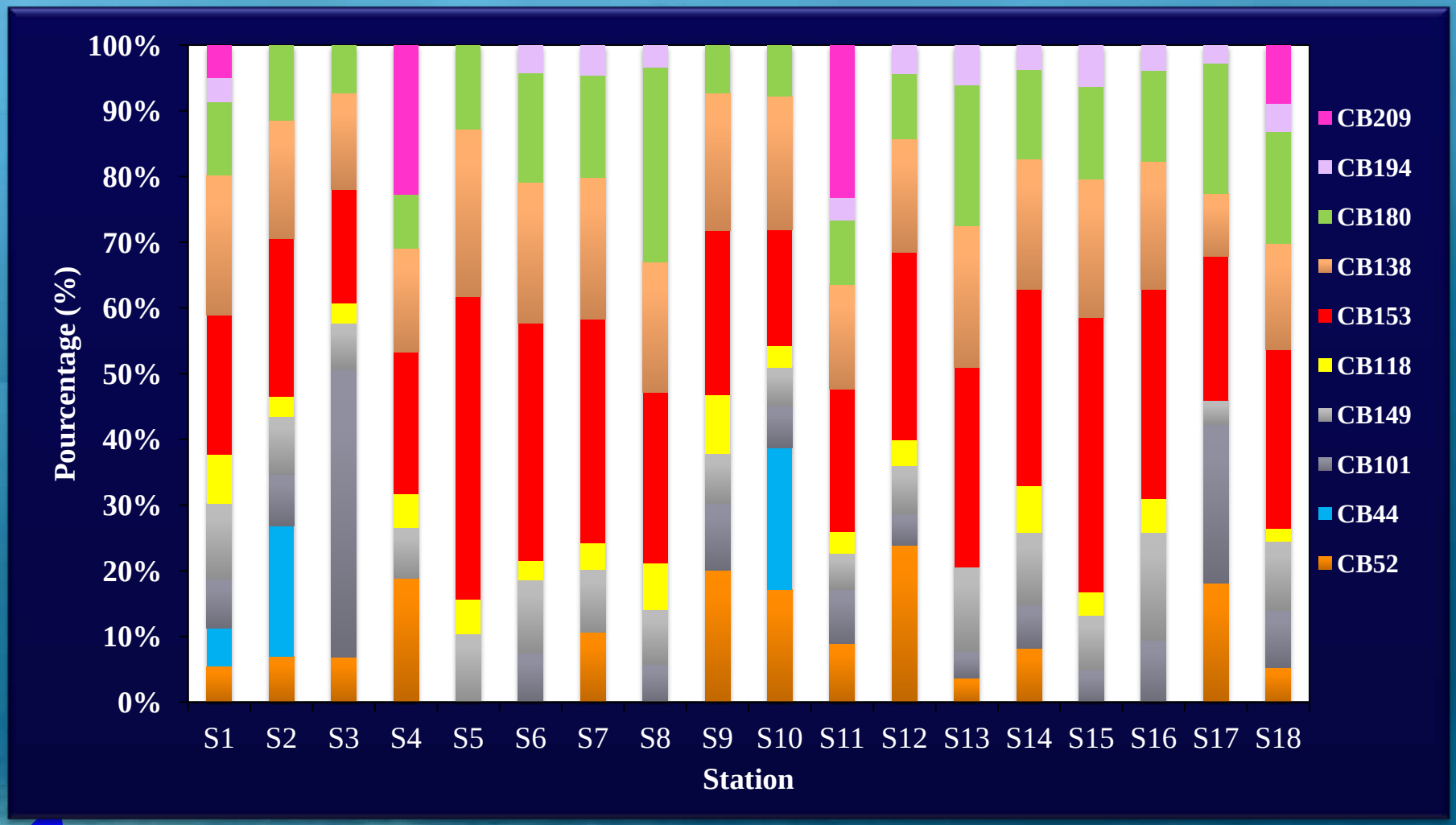
Relation entre les concentrations des OCs et de certains paramètres physico-chimiques des sédiments





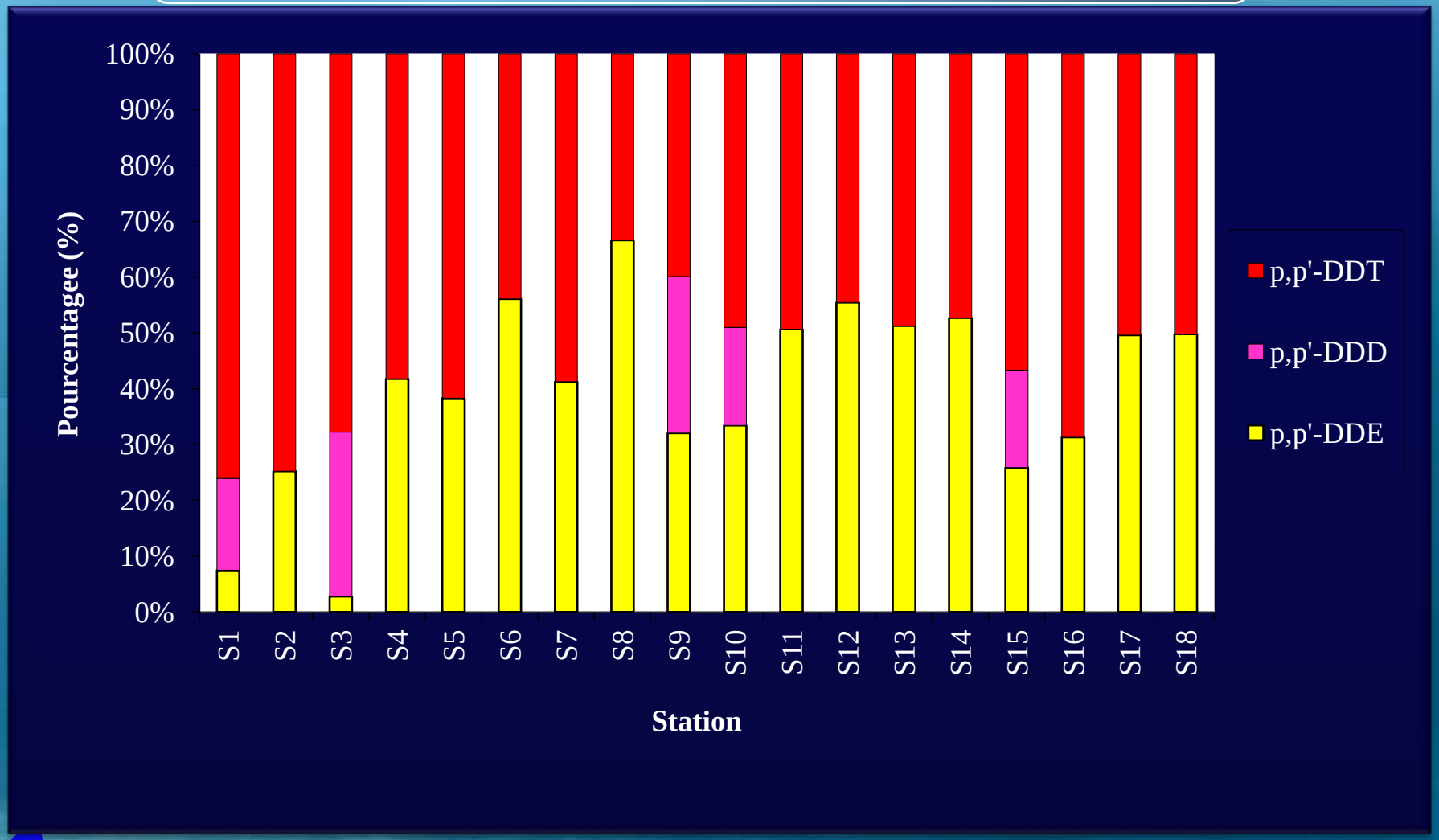
la distribution spatiale des OCs dans les sédiments de la lagune de Bizerte pourrait être influencée par le COT.

Profil de distribution des congénères individuels des PCB



La rétention préférentielle de ces composés (PCB 138, PCB 153 et PCB 180) et due à leurs propriétés physico-chimiques, ils sont moins volatils, plus lipophiles et résistants à la dégradation microbienne.

Profil de distribution de DDTs et ces métabolites



La prédominance de DDT dans les sédiments de la lagune de Bizerte pourrait être attribuée à leur lente dégradation ou à leur entrée récente dans la lagune.

Évaluation de la toxicité potentielle des sédiments par les valeurs guides sédimentaires

	ERL	ERM	TEL	PEL	Gamme (ng g^{-1})
Σ PCBs	22	180	21.6	188.8	0.8–14.6
p-p'-DDT	1	7	1.2	4.8	0.2–8.8
p-p'-DDD	2	20	1.2	7.8	nd–3.1
p-p'-DDE	2	27	2.1	374.2	0.1–0.9
ΣDDTs	2	46	3.9	51.7	0.3–11.5

Les concentrations mesurées de DDTs et ces métabolites montrent que les sédiments des stations S1 et S3 sont susceptibles de présenter un risque important pour la faune benthique, lors de la remise en suspension des sédiments, par des phénomènes naturels (marée, tempêtes, bioturbation) et par l'activité humaine comme les opérations de dragage.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Conclusion

- **Les résultats des analyses chimiques révèlent une contamination générale des sédiments et des organismes étudiés par les HAPs, et les OCs malgré que leur utilisations soient largement réglementées et même interdites.**
- **Le niveau de contamination des sédiments étudiés par les par les HAP, les PCB et les pesticides organochlorés est considéré comme faible à modéré par comparaison à d'autres écosystèmes aquatiques.**
- **L'étude de la contamination par les HAP indique que les concentrations présentent dans les sédiments de surface étudiés sont principalement d'origine pyrolytique.**
- **Contrairement aux HAPs la répartition spatiale des OCs est influencé par les paramètres physico-chimiques des sédiments.**
- **Les valeurs guides sédimentaires montrent que les sédiments des stations S1 et S3 sont susceptibles de présenter un risque important pour la faune benthique.**

Perspectives de recherche

- **Evaluer la toxicité des sédiments on utilisant une approche dit «TIE» (Toxicity Identification Evalutaion), afin de comprendre clairement quelle est la catégorie de polluants à l'origine de la toxicité observée.**

- **Accroitre le nombre des polluants (dioxines, MeO-PBDE, les PBDE hydroxylés et les métabolites des HAP et des PCB) qui peuvent être biaccumulables dans les organismes marins et de biomarqueurs, afin de prendre en considération la diversité des contaminants de leurs effets.**

- **Effectuer un suivi saisonnier du niveau de contamination et des réponses biologiques des poissons et des bivalves de la lagune de Bizerte.**

Equipe des contaminants organiques

Mme Hélène Budzinski

Equipe «ECOBIOC» (ECOlogie et BIOgéochimie des systèmes Côtiers)

Mr Henry Etcheber

Equipe «GEMA» (Géochimie et Ecotoxicologie des Métaux dans les systèmes Aquatiques) de la Station Marine d'Arcachon

Mme Magalie Baudrimont

MERCI POUR VOTRE ATTENTION