

RÉPUBLIQUE DE COTE D'IVOIRE

Union - Discipline – Travail

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Institut National Polytechnique

Félix HOUPHOUËT-BOIGNY



N° d'ordre : 131/2022

THÈSE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE FELIX HOUPHOUËT-BOIGNY

Mention : Génie des Procédés Environnementaux

Spécialité : Chimie Environnementale et Analytique

Thème :

**Étude dynamique de la contamination de la zone côtière ivoirienne
(Toukouzou Hozalem – Assinie) par les polluants organiques et les éléments
traces métalliques (ETM)**

Présentée et soutenue publiquement le 28 Octobre 2022 par

Ouesseh Laure Emma OURA Épouse ATSE

JURY

M. Yaya SORO	Professeur, INP-HB	Président
M. Albert TROKOUREY.....	Professeur, UFHB	Rapporteur
Mme Véronique MAMBO.....	Professeur, UNA	Rapporteur
Mme Yéi Marie Solange OGA	Professeur, UFHB	Examineur
M. Kouamé Georges KOUADIO	Maitre de Conférences, ENS	Invité
M. Benjamin Kouassi YAO.....	Professeur, INP-HB	Directeur de thèse

DÉDICACE

Ce mémoire est dédié au Dieu Tout Puissant, l'Éternel des Armées, qui m'a accordé, la santé, la force et le courage pour mener à terme ce travail. « En effet, nous ne saurions prétendre accomplir une telle tâche grâce à notre capacité personnelle. Ce que nous sommes capables de faire vient de Dieu » (2 Corinthiens 3 :5).

Merci à la Très Sainte Vierge Marie, merci Maman ;

À mon Père, à ma Mère, merci pour votre soutien, merci pour les moments de réconfort, de conseils, et d'encouragement ;

À mes frères et sœurs, particulièrement à ma jumelle qui n'a cessé de prier pour moi ;

À mon époux et à mes tendres enfants Doriane, Jade et Emmanuel, qu'ils trouvent ici toute ma reconnaissance.

« Je bénirai l'Éternel en tout temps ; Sa louange sera toujours dans ma bouche » (Psaumes 34 :2).

REMERCIEMENTS

J'exprime, ma vive reconnaissance à mon Directeur de thèse, le professeur YAO KOUASSI Benjamin, Directeur de l'École Doctorale Polytechnique pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant d'initier et d'encadrer ce travail. Je le remercie également pour ses remarques constructives, ses multiples encouragements et ces précieux conseils avisés qui m'ont profité et me serviront encore longtemps. Merci Professeur Benjamin, pour votre soutien moral lors des moments difficiles de la thèse. C'est grâce à vous que j'en suis là. Merci pour votre grande disponibilité.

Un grand merci au Professeur SORO Doudjo, Directeur des études pour son aide administrative et pour ses qualités humaines.

Je me souviendrai toujours des critiques, des suggestions, des conseils et des encouragements de Feu le Professeur DABLE Pierre durant les comités scientifiques qui ont contribué au bon déroulement de cette thèse. Que le Seigneur l'accueille dans son royaume céleste.

Je tiens à saluer également la mémoire de Feu le Professeur ADOUBY Kopoin. Que son âme repose en paix.

J'exprime aussi ma gratitude aux Docteurs BRITON Bi Gouessé Henri et GUEU Soumahoro du laboratoire LAPISEN pour leurs conseils scientifiques.

Qu'il me soit permis d'adresser une motion spéciale aux Docteurs : KONAN Affoué Tindo Sylvie épouse LOUKOU, KOUASSI Konan Edmond, KONE Horo et KOUAKOU Adjoumani Rodrigue, qui ont largement contribué de près, ou de loin à la réalisation de ce travail. Je les remercie pour toutes les heures d'échanges qu'ils m'ont consacrées durant l'accomplissement de ce travail. L'expérience professionnelle et humaine acquise auprès d'eux me permettra de tracer ma route de chercheur.

Mes sincères remerciements vont également au Professeur KOUADIO Georges, spécialiste en sciences environnementales et changements climatiques, Enseignant-Chercheur à l'Ecole Normale Supérieure d'Abidjan (ENS).

Je suis infiniment gré au Professeur KOFFI KOUAKOU, Président de l'Université de BOUAKE pour son aide, ses conseils et ses encouragements.

J'exprime toute ma reconnaissance à tous mes professeurs de l'Université FELIX-HOUPHOUET BOIGNY, particulièrement au Professeur AHIBO Koffi.

Mes remerciements les plus chaleureux vont au Professeur KRA Gabrielle, ma marraine. Je la remercie également de m'avoir fait bénéficier de ses conseils, de ses

connaissances et de son aide scientifique. C'est elle qui a conduit mes premiers pas à la recherche scientifique.

Un grand merci à tous les doctorants du Laboratoire des Procédés Industriels, de Synthèses, des Energies Nouvelles et de l'Environnement (LAPISEN), à tout le personnel administratif et technique.

J'exprime ma gratitude et mes sincères remerciements au Professeur TROKOUREY Albert, d'avoir accepté d'instruire ce manuscrit. Ses remarques avisées contribueront à améliorer la version de cette thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance au Professeur MAMBO Véronique pour l'honneur qu'elle m'a faite en acceptant d'être rapporteur de cette thèse.

Je tiens à remercier le Professeur OGA Marie Solange pour l'intérêt qu'elle porte pour ce travail et également pour ses précieux conseils scientifiques et sa bienveillance.

J'adresse mes remerciements au Professeur SORO Yaya pour avoir accepté, malgré son emploi du temps chargé, de présider le jury de ma thèse.

Un grand merci au Professeur YAPO Ossey Bernard pour les remarques judicieuses et l'examen minutieux du manuscrit. Merci Cher Oncle.

Je remercie tous les membres de l'équipe technique du Laboratoire Environnement et Agroalimentaire (ENVAL) pour les analyses effectuées sur les composés organiques dans les sédiments. J'exprime ici toute ma reconnaissance au Directeur pour son aide et son assistance technique sans lesquelles les analyses n'auraient pu être faites.

Je tiens également à remercier sincèrement les responsables et personnels de la Société nationale d'Opération Pétrolière de la Côte d'Ivoire (PETROCI) :

- la Direction Générale de PETROCI et ses conseillers, la Direction Générale Adjointe Chargée de l'Exploration, de la Production et des Opérations Techniques ;
- Monsieur KOFFI Théodore, qui est comme un Père, qui a toujours cru en moi et m'a encouragé à m'engager dans ces travaux de thèse. Tous les mots ne sauront décrire ma gratitude pour lui. Je suis très heureuse de pouvoir lui exprimer en ce jour l'expression de ma profonde reconnaissance et de ma gratitude ;
- le Directeur du Centre d'Analyses et de Recherches de la PETROCI (DCAR), M. FOFANA Bakary qui m'a initiée et formée à la Géochimie pétrolière. Merci DCAR pour votre encadrement, vos conseils et pour m'avoir inculquée votre rigueur dans le travail;
- Monsieur KPLOHI Yaba Luc Hervé, Conseiller en charge de l'exploration, pour ses conseils, ses encouragements. Trouvez ici, l'expression de ma profonde gratitude ;

- les Chefs des départements et conseillers en Biostratigraphie et en Sédimentologie, nommés respectivement Monsieur KANGAH David et Docteur GOUA Tokpa Emmanuel ;
- Monsieur KOUAME Joseph, Ingénieur micropaléontologiste pour son aide technique ;
- les agents, les collègues, les collaborateurs et les collaboratrices de la PETROCI pour la bonne ambiance de travail ;
- toute l'équipe du laboratoire de Géochimie pour leur aide, leur soutien sans faille et pour l'ambiance amicale dans le laboratoire.

Ma gratitude va aussi à l'endroit de Monsieur KOUAKOU Séraphin du Centre de Recherches Océanologiques (CRO), à Monsieur KOUADIO Aimé et aux piroguiers.

Je remercie également mes Pères spirituels Père Eugène Adingra, Père ADAM Pacula, Père Rodrigue, Père Vincent, Père Etienne et ma Mère spirituelle, Sœur Rufine pour leurs soutiens spirituels.

Il me tient à cœur de remercier toutes les personnes qui m'ont supportée, conseillée, aidée de quelques manières et qui ont contribué à la réalisation de cette thèse. Je pense également à tous ceux et celles que j'ai certainement oubliés.

SIGLES, ABRÉVIATIONS ET FORMULES CHIMIQUES

ACD	: Assinie Canal Droite
Ace	: Acénaphène
ACG	: Assinie Canal Gauche
ACP	: Analyse en Composantes Principales
Acy	: Acénaphylène
ADDA	: Addah
ADJ	: Adjouffou
ADJU	: Adjué
AFNOR	: Association Française de Normalisation.
AL	: Assinie-Lagune
ANOVA	: Analyse de variance
Ant	: Anthracène
AP	: Assinie-Plage
AZT	: Azurety
B (a) A	: Benzo (a) anthracène
B (a) P	: Benzo (a) Pyrène
B (b) F	: Benzo (b) Fluoranthène
B (ghi) P	: Benzo (g, h, i) Pérylène
B (k) F	: Benzo (k) Fluoranthène
BML	: Bassam Modeste Lagune
BMP	: Bassam Modeste Plage
BTEX	: Benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes
CaCO ₃	: Carbonate de calcium
CE	: Conductivité Electrique
Chr	: Chrysène
C _i	: Concentration de l'élément i
CIRC	: Centre International de Recherche sur le Cancer
CO ₂	: Dioxyde de carbone

CO	: Carbone organique
CPI	: Carbone Préférence Index
DB (ah) A	: Dibenz (a, h) anthracène
DBO	: Demande Biochimique en Oxygène
DGH	: Direction des Hydrocarbures
EIES	: Études d'Impact Environnemental et Social
Eir	: Risque écologique potentiel d'un métal individuel i
ERL	: Effect Range low
ENE	: Est-Nord-Est
APE:	Agence de Protection de l'Environnement
ETM	: Eléments traces métalliques
FC	: Facteur de contamination
FE	: Facteur d'enrichissement
Fla	: Fluoranthène
Fle	: Fluorène
FPSO	: Floating Production Storage and Offloading
GC-FID	: Chromatographe en phase gazeuse à détecteur d'ionisation de flamme
GC-MS	: Chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse
GPS	: Global Positioning System (Système de géolocalisation mondial par satellite)
GSP	: Grande saison des pluies
GSS	: Grande saison sèche
H ₂ O ₂	: Peroxyde d'hydrogène
HA	: Hydrocarbures aliphatiques
HAP	: Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HCl	: Acide chlorhydrique
HMW	: HAP à hauts poids moléculaire
IE	: Impact électronique
Igéo	: Indice de géoaccumulation
IND	: Indeno (1,2,3, cd) Pyrène

INP-HB	: Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny
IPC	: Indice de Préférence pour le Carbone
IR	: Indice de risque écologique potentiel
JAC	: Jacqueville
LAPISEN	: Laboratoire des procédés industriels de synthèse de l'environnement et des énergies nouvelles
LD	Limite de détection
LMW	: HAP à faibles poids moléculaires
LQ	Limite de quantification
mCd	: Degré de contamination modifié
MO	: Matière Organique
MOD	: Matière Organique Dissoute
mPEC	: Quotient moyen du PEC
N	: Azote
Nap	: Naphthalène
NH ₄ ⁺	: Ammonium
NO ₂ ⁻	: Nitrites
NO ₃ ⁻	: Nitrates
OD	: Oxygène Dissous
OMI	Organisation Maritime Internationale
OMS	: Organisation Mondiale de la Santé
OSO	: Ouest-Sud-Ouest
PCB	: Polychlorobiphényle
PEC	: Probable Effect Concentration
PEL	: Probable Effect Level
PETROCI	: Société Nationale d'Opérations Pétrolières de la Côte d'Ivoire
Ph	: Phytane
pH	: Potentiel hydrogène
Phe	: Phénanthrène

PLI	: Indice de charge de pollution
PO ₄ ³⁻	: Orthophosphate
Pr	: Pristane
PSP	: Petite Saison des Pluies
PSS	: Petite Saison Sèche
Pyr	: Pyrène
SIM	: Single Ion Monitoring
SIR	: Société Ivoirienne de Raffinage
SO ₄ ²⁻	: Sulfates
SQG	: Sediment Quality Guidelines
TDS	: Taux de sels dissous
TEC	: Threshold Effect Concentration
TEF	: Facteur d'équivalence de toxicité
TEQ	: Facteur d'équivalence toxique totale
TIC	: Courant ionique total
TKZ	: Toukouzou
TPH	: Hydrocarbures pétroliers totaux
T _r ⁱ	: Facteur de toxicité biologique d'un élément individuel i
TSF	: Trou Sans Fond
UCC	: Upper Continental Crust
UNICEF	: Fonds des Nations unies pour l'enfance
UT	: Unité toxique
XRF	: Spectrométrie de fluorescence X
ΣUT	: Somme des Unités de Toxicité

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Carte géologique de la Côte d'Ivoire	4
Figure 2 : Littoral de la Côte d'Ivoire.....	6
Figure 3: Bathymétrie du plateau continental d'Abidjan à Assinie.....	9
Figure 4: Présentation du bassin sédimentaire ivoirien	11
Figure 5: Représentation des différentes fractions constitutives d'un sédiment.	13
Figure 6: Diagramme triangulaire de classification des sédiments	16
Figure 7: Différentes sources de contamination des ETM.	27
Figure 8: Effets des ETM sur la santé humaine.....	30
Figure 9: Structures du n-alcane pentadécane et des s isoprénoïques pristane et phytane	36
Figure 10: Schéma général de la distribution des n-alcane en fonction de la source.....	37
Figure 11: Structures moléculaires de quelques hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	41
Figure 12 : Carte de localisation de la zone du littoral (Toukouzou Hozalem –Assinie).....	45
Figure 13: Echantillonnage d'eau et de sédiments le long du littoral.....	47
Figure 14: Sonde multi-paramètre portable de type pH/cond 340i set b	47
Figure 15: Spectrophotomètre DR 2800.....	48
Figure 16: Four (CX-GF20/30VT)	49
Figure 17: Calcimètre Bernard	49
Figure 18: Loupe binoculaire pour la description lithologique	50
Figure 19: Tamiseuse (AS 200 Control) vibrante à une colonne de quinze tamis (AFNOR) ..	51
Figure 20: Spectromètre de fluorescence X (XRF)	51
Figure 21: Extracteur Soxhlet.....	52
Figure 22: Appareil de filtration sous vide (LABOPORT, KnF Neuberger ; Germany)	53
Figure 23: Evaporateur rotatif (IKA, Germany).....	53
Figure 24: Colonnes chromatographiques de purification (gel de silice / alumine).....	54
Figure 25: Turbovapeur (CALIPER, USA).....	55
Figure 26: Chromatographe en phase gazeuse (Perkin Elmer Clarus 680) couplé à un spectromètre de masse Perkin Elmer clarus 600	56
Figure 27: Chromatographe en phase gazeuse à détecteur d'ionisation de flamme (Agilent Technologies 6850)	57
Figure 28: Technique de préparation des pastilles	61
Figure 29: Processus d'analyse des HAP au GC-MS	65
Figure 30: Impact des saisons sur la conductivité (a), la température (b), les TDS (c), l'oxygène dissous (d) et le pH (e).....	77
Figure 31: Impact des saisons sur la DBO ₅	77
Figure 32: Impact des saisons sur les nutriments	78
Figure 33: Impact des saisons sur les ions sulfates.....	79
Figure 34: Distribution des ETM dans les sédiments du littoral Cr (a), Zn (b), Ni (c), Cu (d), Cd (e), Pb (f), V (g), As (h)	89
Figure 35: Degré de contamination modifié en fonction des stations	92
Figure 36: Distribution des métaux selon les facteurs F1 et F2	97
Figure 37: Contribution des ETM respectifs à la somme des unités toxiques.....	101
Figure 38: Indice de risque écologique potentiel (IR).	102
Figure 39 : Distribution des HAP en fonction des noyaux aromatiques à 2,3,4,5 et 6 cycles	105
Figure 40 : Diagramme des ratios d'indices moléculaires (LMW / HMW) vs (Fla/Pyr)	110
Figure 41 : Diagramme des ratios d'indices moléculaires (IND / (IND + B (ghi) P)	110
Figure 42 : Chromatogramme GC-FID de ACD du littoral ivoirien	114

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I : Niveaux de contamination des ETM.....	31
Tableau II : Composition élémentaire des hydrocarbures pétroliers	34
Tableau III : Quelques HAP et leurs usages.....	40
Tableau IV : Effets des HAP sur la santé	43
Tableau V : Coordonnées géographiques des sites d'échantillonnages	46
Tableau VI : Méthodes d'analyses des paramètres physiques et chimiques	59
Tableau VII : Conditions opératoires utilisées en GC-MS.....	66
Tableau VIII : Conditions opératoires utilisées en GC-FID.....	67
Tableau IX : Valeurs de Tri de certains éléments.....	68
Tableau X : Facteurs d'équivalence toxique TEF.....	69
Tableau XI : Propriétés physiques de l'eau du littoral ivoirien.....	73
Tableau XII : Caractéristiques chimiques de l'eau du littoral ivoirien.....	74
Tableau XIII : Caractéristiques des sédiments du littoral ivoirien	80
Tableau XIV : Valeurs moyennes de la concentration en ETM dans les sédiments (mg/kg) ..	82
Tableau XV: Comparaison des teneurs en ETM dans les sédiments (mg/kg).....	84
Tableau XVI : Concentration totale des ETM dans les sédiments par saisons (mg/kg).....	85
Tableau XVII: Indice de géoaccumulation des sédiments du littoral.....	90
Tableau XVIII : Indice de charge de Pollution (PLI) des ETM des sédiments	91
Tableau XIX : Facteur d'enrichissement (FE) des sédiments.....	93
Tableau XX: Variance exprimée par chaque facteur.....	95
Tableau XXI : Analyse des corrélations de Pearson	96
Tableau XXII : Test d'ANOVA.....	98
Tableau XXIII : Comparaison des concentrations métalliques par rapport aux valeurs du TEC et du PEC.....	99
Tableau XXIV : Évaluation de la toxicité biologique des métaux du littoral.....	100
Tableau XXV : Teneur moyenne des 16 HAP dans les sédiments du littoral	103
Tableau XXVI: Variation saisonnière des HAP dans les sédiments du littoral.....	107
Tableau XXVII : Distribution des HAP dans les sédiments du littoral ivoirien.....	108
Tableau XXVIII : Rapports de ratios diagnostic des HAP dans les sédiments	109
Tableau XXIX : Facteur d'équivalence toxique total (TEQ) des HAP du Littoral	112

RÉSUMÉ

La zone côtière ivoirienne est le siège d'activités industrielles, pétrolières, maritimes, halieutiques et touristiques. Le dynamisme de ses activités constitue de potentielles menaces pour le système marin, pour le bien-être humain et pour les organismes vivants. Toutefois, à notre connaissance aucune étude n'a été réalisée le long de cette zone. C'est dans cette optique qu'a été initiée cette étude de recherche. Ainsi, pour mener à bien cette étude, 144 échantillons d'eaux et de sédiments ont été prélevés sur 12 stations de la zone côtière (Toukouzou hozalem-Assinie) en six campagnes d'échantillonnages (de novembre 2017 à février 2019) en différentes saisons afin d'évaluer les polluants chimiques pour une meilleure connaissance de cet écosystème. Les résultats des ETM à la spectrométrie de fluorescence X (XRF), ont permis d'estimer l'impact des activités anthropiques sur la qualité des sédiments à partir d'indices de pollutions que sont : l'indice de géoaccumulation (I_{géo}), le facteur d'enrichissement (FE), le degré de contamination modifié (mCd), l'indice de charge de Pollution (PLI) et la toxicité aiguë potentielle (Σ TU). Les valeurs de ses indices ont montré que les sédiments sont contaminés principalement en Cr, As et fortement en Cd et sont d'origine anthropique. Les valeurs de l'indice de risque écologique potentiel (IR) indiquent un risque écologique modéré pour le Cr, considérable pour l'As, et très élevé à extrêmement élevé au Cd pour la plupart des sites. Au niveau des polluants organiques, seize (16) HAP ont été identifiés et quantifiés au GC-MS. Leurs concentrations variaient de 0,19 à 332,72 mg/kg, avec une moyenne de $25,63 \pm 16,10$ mg/kg. Les HAP à 2 et 3 cycles sont les plus abondants (95,74%) suivis des HAP supérieurs à 4 cycles et plus qui représentent que 4,26%. Le niveau de contamination des HAP est classé faible à fortement contaminé. Les concentrations de n-alcanes (n-C7 à n-C27) et d'isoprénoides (Pristane et Phytane) dosés au GC-FID dans les sédiments varient de 0,18 à 271,50 mg/kg avec une moyenne de $(27,62 \pm 2,62)$; ce qui atteste d'une source potentielle de contamination aux hydrocarbures pétroliers. Le calcul des ratios diagnostics d'indices moléculaires des HAP et d'indices de diagnostics aliphatiques (IDA) indiquent une source de contamination pétrogénique avec à une faible contribution (25%) de sources pyrogènes et une prédominance de n-alcanes d'origine pétrolière. Enfin, l'analyse des sédiments (SQG) a montré d'une part que le naphthalène, le phenanthrène et l'anthracène présenteraient des effets biologiques occasionnels et un faible risque pour le biote. D'autre part, le Cr, le Cd, et l'As seraient toxiques à 75% pour l'environnement et pour la plupart des espèces d'organismes aquatiques vivants dans les sédiments. Les stations ADDA, BMP et AZT avec des valeurs de toxicité biologique respectives de 0,39 ; 0,43 et 0,44 inférieures à 0,5 sont qualifiées de non toxiques.

Mots clés : Contamination, eaux, zone côtière, sédiments, toxicité, indice de pollution ; ETM, HAP, n-alcanes, source, GC-MS, GC-FID et XRF.

ABSTRACT

The Ivorian coastal zone is the seat of industrial, petroleum, maritime, fishing and tourism activities. The dynamism of its activities constitutes potential threats for the marine system, for human well-being and for living organisms. However, to our knowledge, no studies has been conducted along this area. It is in this perspective that this research study was initiated. Thus, to carry out this study, 144 samples of water and sediment were collected from 12 sites in the (Toukouzou hozalem-Assinie) zone in six sampling campaigns (november 2017 to february 2019) over four seasons in order to assess chemical pollutants for a better knowledge of this ecosystem. The results of ETM using X-ray fluorescence spectrometry (XRF), used to estimate the impact of anthropogenic activities on the quality of sediments from pollution indices that are: geoaccumulation index (Igeo), enrichment factor (EF), modified degree of contamination (mCd), Pollution Load Index (PLI) and potential acute toxicity (Σ TU). The values of its indices showed that the sediments are contaminated mainly with Cr, As and highly with Cd and are of anthropogenic origin. The potential ecological risk index (RI) values indicate a moderate ecological risk for Cr, considerable for As, and very high to extremely high for Cd for most sites. At the level of organic pollutants, sixteen (16) PAHs were identified and quantified by GC-MS. Their concentrations ranged from 0.19 to 332.72 mg/kg, with an average of 25.63 ± 16.10 mg/kg. PAHs with 2 and 3 rings are the most abundant (95.74%) followed by PAHs with 4 or more rings which represent only 4.26%. The level of PAH contamination is classified as low to highly contaminated. The concentrations of n-alkanes (n-C7 to n-C27) and isoprenoids (Pristane and Phytane) measured by GC-FID in the sediments vary from 0.18 to 271.50 mg/kg with an average of (27.62 ± 2.62) , indicating a potential source of petroleum hydrocarbon contamination. Calculation of the diagnostic ratios of PAH molecular indices and aliphatic diagnostic indices (ADI) indicate a petrogenic source contamination with a low contribution (25%) of pyrogenic sources and a predominance of n-alkanes of petroleum origin. Finally, sediment analysis (SQG) showed that naphthalene, phenanthrene and anthracene present occasional biological effects and a low risk for biota. On the other hand, Cr, Cd, and As would be 75% toxic to the environment and to most species of aquatic organisms living in the sediments. The ADDA, BMP and AZT stations with respective biological toxicity values of 0.39; 0.43 and 0.44 below 0.5 are classified as non-toxic.

Keywords: Contamination, water, coastal zone, sediments, toxicity, pollution index; TME, PAH, n-alkanes, source, GC-MS, GC-FID and XRF

TABLE DES MATIERES

DÉDICACE	i
REMERCIEMENTS	ii
SIGLES, ABRÉVIATIONS ET FORMULES CHIMIQUES	v
LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES TABLEAUX	x
RÉSUMÉ	xi
ABSTRACT	xii
TABLE DES MATIERES	xiii
INTRODUCTION GÉNÉRALE	i
Introduction générale	1
PREMIÈRE PARTIE :	1
SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA ZONE D'ÉTUDE, LA POLLUTION MÉTALLIQUE, ORGANIQUE DANS LES EAUX ET LES SÉDIMENTS	1
CHAPITRE I : PRÉSENTATION DE LA CÔTE D'IVOIRE	4
Introduction	4
I-1. Aperçu géologique de la Côte d'Ivoire	4
I-2. Climats et saisons	5
I-3. Présentation de la ville d'Abidjan	5
I-4. Présentation du littoral ivoirien	6
I-4-1. Localisation du littoral ivoirien	6
I-4-2. Morphologie du littoral	6
I-4-3. Géologie du littoral	7
I-4-4. Paysage du littoral	7
I-4-5. Hydrologie du littoral	7
I-4-6. Bathymétrie de la zone marine côtière	8
I-4-7. Différents types de pollution de la côte ivoirienne	9
I-5 Bassin sédimentaire côtier ivoirien	10
I-5-1. Bassin onshore de la Côte d'Ivoire	11
I-5-2. Bassin offshore de la Côte d'Ivoire	11
I-6. Exploitation des ressources du littoral	11
I-7. Composition géochimique des sédiments	12
I-7-1. Définition des sédiments	12
I-7-2. Origines des sédiments	14
I-7-3. Composition des sédiments	14
I-7-4. Composition granulométrique des sédiments	15
I-7-5. Matière organique marine	16
I-7-6. Origine de la matière organique marine	16
CHAPITRE II : GÉNÉRALITÉS SUR LA POLLUTION DES MILIEUX AQUATIQUES	18
Introduction	18
II-1. Pollution de l'eau	18

II-1.1. Différents types de pollution de l'eau	18
II-1-2. Impact des eaux usées sur l'environnement	19
II-1-3. Impact des eaux usées sur la santé humaine	20
II-1-4. Évaluation de la qualité des eaux	20
II-2. Pollution des sédiments	24
II-2-1. Polluants caractéristiques des sédiments	24
II-2-2. Qualité environnementale des sédiments	24
CHAPITRE III : POLLUTION MÉTALLIQUE	27
Introduction	27
III-1. Sources de contamination des ETM	27
III-2. Absorption des ETM dans la chaîne alimentaire	28
III-3. Effets des ETM sur l'environnement	28
III-4. Effets des ETM sur la santé humaine	29
III-5. Méthodes d'évaluation de la contamination métallique des sédiments	31
III-5-1. Indice de géoaccumulation (I _{géo})	31
III-5-2. Facteur d'enrichissement (FE)	32
III-5-3. Facteur de contamination (FC)	32
III-5-4. Indice de charge de pollution (PLI)	33
CHAPITRE IV : CONTAMINANTS ORGANIQUES	34
Introduction	34
IV-1. Rappels sur les hydrocarbures	34
IV-2. Origine des hydrocarbures pétroliers	35
IV-3. Hydrocarbures aliphatiques	35
IV-3-1. Différentes familles d'hydrocarbures aliphatiques	35
IV-3-2. Distribution des n-alcanes	37
IV-3-3. Sources de contamination par les hydrocarbures aliphatiques	38
IV-3-4. Toxicité des hydrocarbures aliphatiques et naphténiques	39
IV-4. Hydrocarbures aromatiques	39
IV-4-1. Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	39
IV-4-2. Propriétés physiques, chimiques et structure des HAP	41
IV-4-3. Sources de contamination des HAP	42
IV-4-4. Effets écotoxiques des HAP	42
Conclusion partielle	44
DEUXIÈME PARTIE :	45
MATÉRIEL ET MÉTHODES	45
CHAPITRE V : MATÉRIEL	45
Introduction	45
V-1. Zone d'étude	45
V-2. Sites de prélèvement	46
V-3. Appareillage	47
V-3-1. Sonde multi-paramètre portatif de type pH/cond 340i set b	47
V-3-2. Spectrophotomètre DR 2800	48
V-3-3. Four	48
V-3-4. Calcimètre Bernard	49
V-3-5. Loupe binoculaire	50
V-3-6. Tamiseuse	50

V-3-7. Spectrométrie de fluorescence X (XRF)	51
V-3-8. Extracteur soxhlet	52
V-3-9. Appareil de filtration sous vide	52
V-3-10. Évaporateur rotatif	53
VI-3-11. Chromatographie sur colonne	54
VI-3-12. Turbovapeur	55
VI-3-13. Chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (GC-MS)	55
VI-3-14. Chromatographe en phase gazeuse à détecteur d'ionisation de flamme (GC-FID)	56
CHAPITRE VI : MÉTHODOLOGIE	58
Introduction	58
VI-1. Échantillonnage	58
VI-2. Détermination des paramètres physiques et chimiques des échantillons d'eau	58
VI-3. Détermination de la matière organique (MO) dans les sédiments	59
VI-4. Détermination du taux de carbonate de calcium dans les sédiments	59
VI-5. Analyse lithologique	60
VI-6. Analyse granulométrique	61
VI-7. Détermination des concentrations des éléments traces métalliques (ETM)	61
VI-8. Évaluation de la toxicité des sédiments	63
VI-9. Évaluation de la toxicité aiguë potentielle	64
VI-10. Méthode d'analyse des HAP	64
VI-11. Analyse des hydrocarbures aliphatiques	67
VI-12. Évaluation des risques écologiques	67
VI-13. Évaluation de la toxicité des sédiments par les HAP	68
VI-14. Méthodes statistiques	70
Introduction	70
Conclusion partielle	71
TROISIÈME PARTIE :	49
RÉSULTATS ET DISCUSSION	49
CHAPITRE VII : CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DE L'EAU DU LITTORAL	72
Introduction	72
VII-1. Caractéristiques physiques	72
VII-2. Caractéristiques chimiques	74
VII-3. Variation saisonnière des paramètres physiques	75
VII-4. Variation saisonnière de la demande biochimique en oxygène (DBO)	77
VII-5. Variation saisonnière des nutriments (phosphore et azote total)	78
VII-6. Variation saisonnière des sulfates dans les eaux du littoral	79
Conclusion partielle	79
CHAPITRE VIII : CARACTÉRISTIQUES DES SEDIMENTS DU LITTORAL IVOIRIEN	80
Introduction	80
VIII -1. Composition des sédiments	80
VIII -2. Éléments traces métalliques dans les sédiments	81
VIII -2-1. Concentrations des ETM dans les sédiments	81
VIII -2-2. Variation saisonnière des ETM dans les sédiments du littoral	85

VIII -2-3. Distributions spatiales des ETM _____	86
VIII -2-4. Contamination des sédiments par les ETM _____	90
VIII -2-5. Sources potentielles des polluants métalliques _____	92
VIII -2-6. Impact des polluants sur le biote et les sédiments _____	98
VIII -3. HAP dans les sédiments _____	102
VIII -3-1. Identification des HAP dans les sédiments _____	102
VIII-3-2. Distribution des HAP dans les sédiments en fonction des stations _____	104
VIII -3-3. Variation saisonnière des HAP dans les sédiments _____	107
VIII -3-4. Distribution spatiale des HAP dans les sédiments du littoral _____	107
VIII -3-5. Source des HAP dans les sédiments _____	108
VIII -3-6. Facteur d'équivalence toxique total (TEQ) des HAP _____	111
VIII -4. Hydrocarbures aliphatiques présents dans les sédiments _____	113
VIII -4-1. Concentration des hydrocarbures aliphatiques dans les sédiments _____	113
VIII -4-2. Source des hydrocarbures aliphatiques (HA) dans les sédiments _____	114
Conclusion partielle _____	115
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES _____	117
BIBLIOGRAPHIE _____	120
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES _____	121
WEBOGRAPHIE _____	143
ANNEXES _____	144
Annexe 1 : Fiche calcimétrique des sédiments du littoral _____	144
Annexe 2 : Limite de détection et de quantification des ETM _____	145
Annexe 3 : Limite de détection et de quantification des ETM du Littoral _____	146
Annexe 4 : Limite de détection et de quantification des HAP du littoral _____	147
Annexe 5 : Teneur de n-alcanes identifiés dans les sédiments du littoral _____	148
Annexe 6 : Composés de n-alcanes identifiés au GC-FID dans les sédiments du littoral _____	149
Annexe 7 : Communication orale et posters _____	149

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

La pollution des mers et des océans est un fait inquiétant en raison du rôle de réservoir que jouent ces immenses étendues d'eau. Cette pollution touche presque tous les littoraux du monde principalement ceux de l'Afrique subsaharienne et singulièrement celui de la Côte d'Ivoire (**Ayenon, 2017**). Plusieurs polluants sont à l'origine de cette pollution au nombre desquels les hydrocarbures et les éléments traces métalliques (ETM) (**Toure et al., 2018**).

La présence de ces polluants s'est accrue au cours de ces dernières décennies. En effet, la course au développement économique a suscité une exploitation et une production accrue des hydrocarbures et des ETM. Aujourd'hui, en Côte d'Ivoire, l'on estime la production moyenne de pétrole de l'ordre de 26 000 barils par jour (**Ayenon, 2017**) et la production de gaz d'environ 220 millions de pieds cube par jour (bopd). Les réserves prouvées en pétrole sont estimées à plus de 175 millions de barils et les ressources potentielles évaluées à environ 2 500 millions de barils (**Adeola et al., 2021**). Quant aux réserves prouvées en gaz, elles sont estimées à 1 190 milliards de pieds cube et les ressources potentielles à 6 500 milliards de pieds cubes (**Othieno et Awange, 2016**). Ces différents hydrocarbures sont principalement exploités au sein de la façade maritime. L'exploration et l'exploitation des champs pétroliers rejettent dans l'environnement de nombreux résidus. Ainsi, dès que les études sismiques révèlent une zone prometteuse pour la découverte de pétrole, le forage exploratoire commence. Les levés sismiques sont connus comme la deuxième plus grande cause des perturbations sonores sous-marines (**Nowacek et al., 2013**) et regorgent plusieurs impacts néfastes pour l'environnement (**Weilgart, 2007**). En effet, étant donné que le bruit sous-marin se propage plus rapidement et plus loin que l'air, des incidences d'ordres physiologiques, biologiques, comportementaux et physiques qui en découlent affectent une grande partie de la flore aquatique (**Dernat et Johany, 2019**). Pendant l'exploitation, les opérations de forage entraînent la libération de gaz à effet de serre, les rejets de déblais, le torchage ou « brûlage des gaz », les déversements de pétrole, les accidents exceptionnels (exemple du Deepwater Horizon) et la pollution des eaux. A ces conséquences, on peut rajouter : le changement des trajectoires migratoires des oiseaux, la blessure, la disparition et/ou la mort des animaux de mer (dauphins, tortues, oiseaux marins, raies, requins), ayant des impacts directs et considérables sur le milieu aquatique à court et long terme (**Archambault et Toussaint, 2016**). Il existe plusieurs types de boues de forage : les boues à base d'huile, à base d'eau et les boues synthétiques. Or une plateforme de forage peut rejeter environ 60 000 m³ de fluides de forage et 15 000 m³ de déblais de forage après le forage moyen de 50 gisements exploratoires en plus des eaux de production qui ne sont pas les

moindres. A ce jour, 276 forages sont réalisés dans le bassin sédimentaire ivoirien. Ce qui revient à un rejet de 331 200 m³ de fluides et de 82 800 m³ de déblais de forage. Certains déversements sont causés par des opérations de routine (refoulement d'eaux usées, des erreurs humaines de manipulation) mais aussi des collisions en mer avec un déversement d'huile. On peut citer en exemples 500 litres de carburants en mer le 08 Septembre 2017 (Bassam-Assinie). On note également le déversement aux larges des côtes de Jacqueville dans la nuit du lundi 27 au mardi 28 mars 2006. Ce déversement de mélanges de liquides était constitué de pétrole brut et d'eaux usées provenant des tanks de stockage d'une compagnie canadienne de transports d'hydrocarbures. Toutes ces conséquences pourraient provoquer des pertes en vies humaines, le déplacement des populations, l'impact considérable sur la santé, les biens, les infrastructures, l'économie ainsi que le déséquilibre de l'écosystème (**Archambault et Toussaint, 2016**). Tout comme les hydrocarbures, les ETM sont présents dans les sédiments suite aux activités anthropiques. A cela s'ajoute l'important réseau de drainage des cours d'eau. Le littoral ivoirien reçoit les eaux drainées depuis le Nord du pays. Pourtant, plusieurs activités telles que le transport des produits pétroliers par pipelines, les opérations de déballastage et de dégazage, la pêche, le tourisme, le transport maritime et l'exploitation des hydrocarbures ont lieu sur ces différents cours d'eau. L'une des activités qui connaît un essor dans le Nord ainsi que dans le Centre, est l'orpaillage qui pour la plupart utilise des métaux tels que le plomb, le mercure et bien d'autres. Ces métaux pourraient s'accumuler au niveau du littoral par simple drainage. Si les populations riveraines du littoral s'intéressent peu aux conséquences relatives à l'augmentation de ces polluants, il n'en est pas de même pour les personnes averties telles que les chercheurs ivoiriens. Plusieurs chercheurs ont montré que la présence des hydrocarbures et des métaux sont sources d'énormes problèmes environnementaux (**Gao et Chen, 2012; Bastami et al., 2015; Kouakou et al., 2016; Wognin et al., 2017; Konan et Albert, 2018; Ofori et al., 2020**). Ces problèmes se sont accrus suite aux interactions de facteurs naturels (changements climatiques, érosion côtière, inondations, etc.) et anthropiques (migrations, industrialisation, urbanisation, déversements d'hydrocarbures, déchets biologiques et occupation incontrôlée des zones littorales). A cet effet, **Touré et al. (2018)** ont rapporté une dégradation continue et accélérée des écosystèmes aquatiques du littoral ivoirien. Ils estiment que cette accélération est liée à la croissance des activités anthropiques qui sont à l'origine des rejets de polluants organiques et métalliques qui contribuent à la pollution des hydrosystèmes côtiers (**Keumean et al., 2020**). A ce jour, des plans d'aménagements sont proposés par le gouvernement pour limiter la dégradation des écosystèmes. Cependant, leur application reste une utopie en dépit des rejets croissants de polluants. Le constat visible de cette pollution se

situé au niveau des baies, des lagunes proches d'Abidjan et de toutes les eaux côtières ivoiriennes. Par ailleurs, les plages du littoral surtout celles de Jacqueville sont couvertes de résidus et de boulettes d'hydrocarbures. Plusieurs conséquences découlent de ces problèmes environnementaux.

En effet, les sédiments contaminés peuvent avoir des effets toxiques sur les organismes vivants dans ces sédiments (**Dong et al., 2015**). Les produits pétroliers contiennent des polluants organiques prioritaires comme les aliphatiques et les hydrocarbures aromatiques (**Adeniji et al., 2019**). En raison de leur persistance, de leur cancérogénicité, de leur toxicité et de leur mutagénicité, ils affectent la santé publique (**Edjere et al., 2020**). Des études antérieures ont fait cas de la dégradation de la qualité de l'eau et de la contamination des sédiments dans la lagune Ebrié (**Kouakou et al., 2016; Naga et al., 2018; Toure et al., 2018; Yao et al., 2019; Kouamenan et al., 2019; Kouame et al., 2020; Keumean et al., 2020**). Aujourd'hui, au regard du nombre important de personnes qui n'ont pas accès à l'eau potable estimé à plus de 1,2 milliards (**OMS et al., 2020**), les eaux du littoral pourraient être la principale source d'alimentation des ménages. C'est le cas de la Lybie qui rend déjà l'eau de mer potable pour la consommation humaine (**Salem et Alshergawi, 2013**). Pour ce faire, nous émettons plusieurs hypothèses à savoir :

- ✓ il est possible de rendre potable les eaux du littoral ;
- ✓ il est possible de freiner la pollution continue des eaux du littoral ;
- ✓ la protection des plages du littoral passe par l'évaluation des types de polluants physiques et chimiques dans les eaux du littoral.

L'ensemble de ces hypothèses renvoie à un objectif général qui est la « caractérisation des polluants chimiques identifiés dans la colonne d'eau et dans les sédiments de la zone côtière pour une meilleure connaissance de cet écosystème ». Spécifiquement, il s'agira d'abord de caractériser les éléments chimiques présents dans les eaux et les sédiments du littoral, ensuite de déterminer les sources potentielles des polluants métalliques et organiques identifiés et enfin d'évaluer l'impact de ces polluants sur la colonne d'eau et les sédiments.

Le manuscrit s'articule autour de trois parties. La première partie est consacrée à une synthèse bibliographique sur les polluants rencontrés dans l'eau et les sédiments. La deuxième porte sur le matériel et l'ensemble des méthodes d'analyses utilisées pour réaliser ce travail. Enfin, la troisième partie est consacrée aux résultats et discussion. Une conclusion générale permet de dégager les principaux résultats obtenus au cours de ce travail ainsi que des perspectives et des recommandations.

PREMIÈRE PARTIE :
SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE
SUR LA ZONE D'ÉTUDE,
LA POLLUTION MÉTALLIQUE,
ORGANIQUE DANS LES EAUX ET LES
SÉDIMENTS

CHAPITRE I : PRÉSENTATION DE LA CÔTE D'IVOIRE

Introduction

Cette partie présente un aperçu géologique du littoral et de la caractérisation des sédiments.

I-1. Aperçu géologique de la Côte d'Ivoire

La Côte d'Ivoire est limitée au sud par le Golfe de Guinée (Océan Atlantique), au nord par le Mali et le Burkina Faso, à l'est par le Ghana et à l'ouest par le Libéria et la Guinée. Sur le plan géologique, elle se caractérise par un socle d'âge précambrien qui occupe 97,5 % du territoire et une couverture sédimentaire plus récente d'âge secondaire-tertiaire qui occupe 2,5 % du territoire (Kouamelan et al., 1997) (Figure 1).

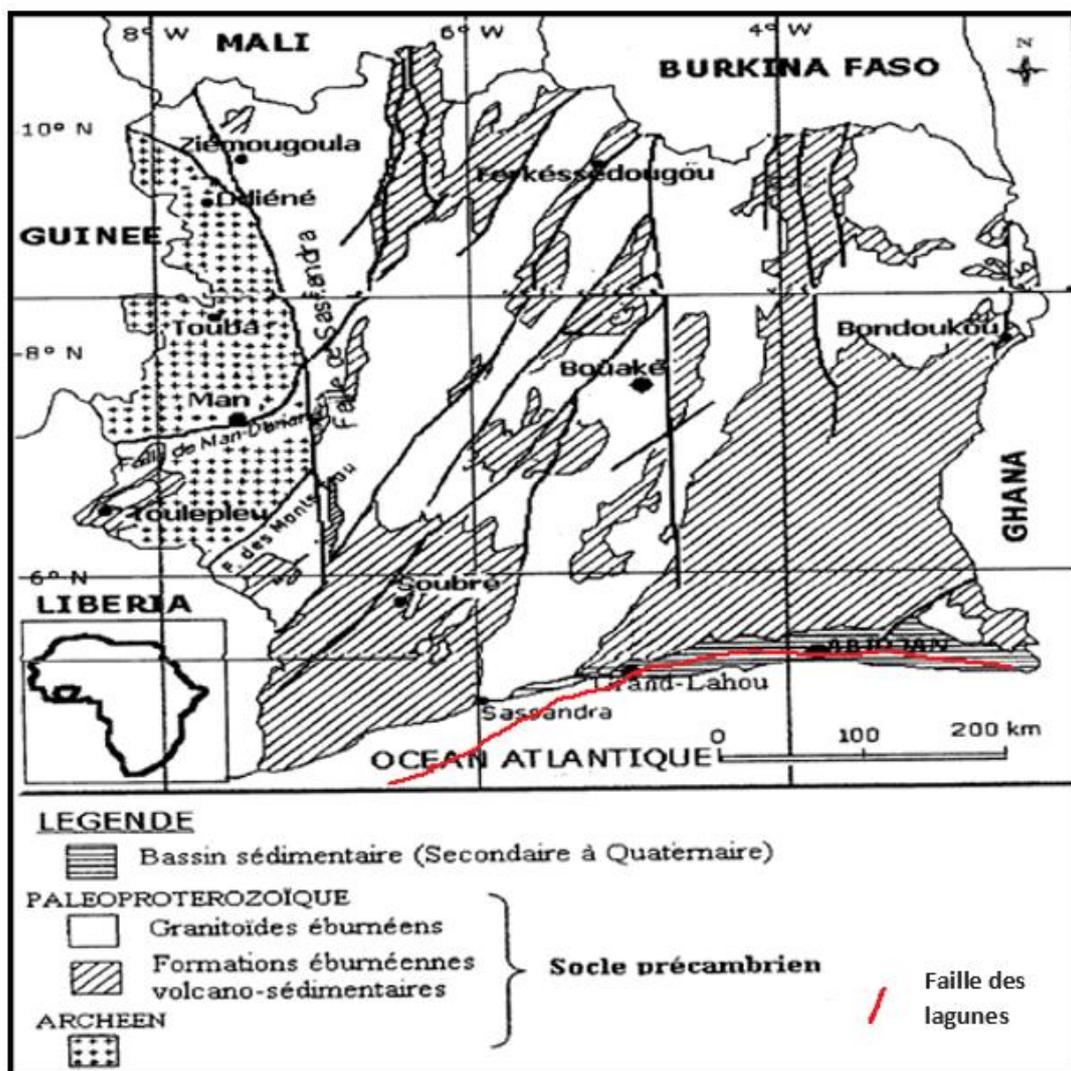


Figure 1: Carte géologique de la Côte d'Ivoire (Kouamelan et al., 1997 modifiée par Oura et al., 2022)

I-2. Climats et saisons

La Côte d'Ivoire est située entre le climat tropical et le climat équatorial. La zone littorale appartient au domaine guinéen de la forêt dense humide. Deux grandes zones climatiques se côtoient, le climat équatorial et le climat tropical de savane, qui est plus ou moins sec. Le climat subéquatorial est caractérisé par des températures de faibles amplitudes (de 25 °C à 30 °C), d'un fort taux d'humidité (de 80 à 90 %) et des précipitations abondantes, qui atteignent à Abidjan 1 766 mm et à Tabou 2 129 mm (**Konan et al., 2016**). Cette zone connaît deux saisons sèches et deux saisons humides. La petite saison sèche couvre les mois d'août et de septembre, la grande saison sèche, chaude, est entrecoupée de quelques pluies et s'étend du mois de décembre au mois d'avril. Quant aux saisons de pluie, elles s'étalonnent de mai à juillet pour la grande saison et d'octobre à novembre pour la petite saison. Le climat tropical de savane humide couvre le nord de la zone forestière du sud et le sud de la région des savanes. Les températures, à amplitudes plus importantes, varient entre 14 °C et 33 °C avec une hygrométrie de 60 % à 70 % et des précipitations annuelles de 1 200 mm³ à Bouaké. Cette région climatique connaît également quatre saisons : deux saisons sèches, de novembre à mars et de juillet à août et deux saisons pluvieuses, de juin à octobre et de mars à mai. Le climat de savane sec concerne principalement la région du Gbêkê et du Hambol. Les amplitudes thermiques quotidiennes et annuelles y sont relativement importantes, de l'ordre de 20 °C, le taux d'humidité, inférieur à celui du sud du pays, varie de 40 % à 50 %. Elle est caractérisée par la présence intermittente entre les mois de décembre et de février d'un vent frais et sec, l'harmattan. On y relève deux saisons : l'une sèche, de novembre à juin, ponctuée par quelques pluies au mois d'avril, et l'autre pluvieuse, couvrant la période de juillet à octobre (**N'Doufou, 2012**).

I-3. Présentation de la ville d'Abidjan

Abidjan, capitale économique de la Côte d'Ivoire, est située au sud-Est de la Côte d'Ivoire sur le littoral, au bord du Golfe de Guinée. Elle est traversée par la lagune Ébrié, entre les latitudes 5°00' et 5°30' Nord et les longitudes 3°50' et 4°10' Ouest (**Gnagne et al., 2015**). La capitale économique de la Côte d'Ivoire, s'étend sur une superficie de 57 735 ha soit 577,35 Km², dont 89,81 Km² de lagune et est peuplée de 29 389 150 habitants. Cette population abidjanaise représente à elle seule environ 48,98 % de la population urbaine de la Côte d'Ivoire. Ville cosmopolite de l'Afrique subsaharienne, Abidjan est la ville la plus peuplée de la Côte d'Ivoire. Elle est également la ville la plus peuplée de l'Afrique de l'Ouest francophone, la deuxième plus grande ville et la troisième plus grande agglomération au sein de la Francophonie. Considérée comme le carrefour culturel ouest-africain, Abidjan connaît une forte croissance caractérisée par une forte industrialisation et une urbanisation galopante. Abidjan regroupe 80 % des activités économiques et industrielles de

la Côte d'Ivoire. Les principales activités sont l'agriculture, l'agro-industrie, la pêche, l'élevage, le commerce, le transport maritime et les activités pétrolières en onshore et offshore. Véritable poumon économique, Abidjan abrite l'essentiel des entreprises de tous les secteurs d'activités. Par conséquent, il en résulte une forte production de déchets domestiques et industriels (**Kouakou et al., 2019**).

I-4. Présentation du littoral ivoirien

I-4-1. Localisation du littoral ivoirien

Le littoral ivoirien (Figure 2) est délimité par les latitudes 4° et 5°30 Nord et les longitudes 2°25 et 7°30 Ouest. Il est limité au nord par la côtière et à l'est par la route de Noé contournant la ville d'Alépé. Le littoral ivoirien couvre une superficie de 23 253 km² soit 7 % de la superficie de la Côte d'Ivoire pour 566 km de long (**Pottier, 2008**). Le littoral ivoirien s'étire du Cap de palmes (Libéria) dans l'Ouest au Cap des Trois Pointes (Ghana) à l'est. Les menaces pesant sur le littoral et engendrées par l'action de l'homme sont nombreuses. Le littoral est exposé à diverses menaces d'ordres anthropiques (les pêches intensives, les activités industrielles, la destruction des mangroves, une démographie galopante et une surexploitation des ressources aquatiques) et surtout naturelles (érosion des plages, élévation du niveau de la mer, tempêtes).

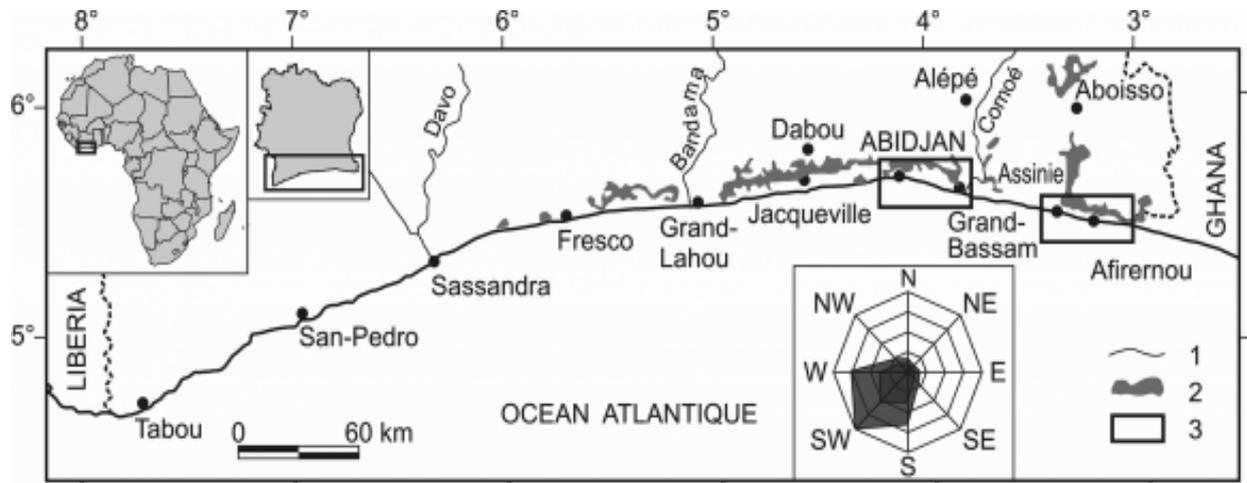


Figure 2 : Littoral de la Côte d'Ivoire

I-4-2. Morphologie du littoral

Le profil topographique du littoral ivoirien donne une orientation ouest-sud-ouest / est-nord-est (OSO / ENE). Le littoral se définit comme la partie côtière située dans la zone de battement des marées, et plus généralement constitue une bande de terrains situés à moins de 500 mètres du rivage. En Côte d'Ivoire, la zone côtière est définie comme étant une plaine basse souvent marécageuse, étroite dans l'Ouest, elle s'accroît vers l'Est et développe un vaste système de lagunes. Elle se subdivise en trois secteurs qui sont, le secteur Tabou-Sassandra-Fresco de 230 km

avec une érosion peu marquée ; le secteur Fresco-Vridi-Port-Bouët de 190 km avec des érosions et le secteur Port-Bouët-Frontière du Ghana de 100 km où l'on observe une érosion importante (**Aphing, 2001**). Il faut remarquer que de Fresco à la frontière du Ghana, on rencontre sur la côte des sédiments composés de sables argileux et de sables depuis les hauts-plateaux jusqu'au plateau continental en passant par les bas-plateaux. Ce plateau continental a une surface de 12 200 km² et fournit près de 60 % de la production halieutique (**Aphing, 2001**).

I-4-3. Géologie du littoral

Le littoral est formé de migmatites, de gneiss et de granites. De Sassandra à la frontière du Ghana, le bassin sédimentaire présente une partie émergée qui représente jusqu'à seulement 2,5 % du territoire Ivoirien (**Bamba et al., 2011**). À cet endroit, on rencontre des sédiments côtiers (argileux et sableux). On y trouve également des granodiorites, des basaltes très peu accidentés avec quelques bancs rocheux. Les sols du littoral ivoirien sont à 65 % ferralitiques et 35 % hydromorphes. Les sols hydromorphes sont rencontrés dans les fonds lagunaires et les fleuves (**Konan et al., 2016**).

I-4-4. Paysage du littoral

Plusieurs types de paysages se rencontrent sur le littoral ivoirien. Ainsi, des cordons dunaires, des zones rocheuses, des zones lagunaires et des forêts s'observent de Tiapoum à Tabou. Ce paysage constituant un patrimoine écologique, culturel et touristique important est marqué par deux grands ensembles biogéographiques. Il s'agit d'un ensemble marqué par un paysage agraire et d'un ensemble composé de formation naturelle mitée par les défrichements agricoles (**N'Doufou, 2012**). Ces ensembles sont marqués par des plantations d'hévéa et de palmier à huile qui constituent le trait dominant du paysage le long de la zone côtière entre Dabou et Grand-Lahou, puis de Grand-Bereby à Tabou. Les cocoteraies et les ananeraies se succèdent d'Abidjan à Tiapoum. Les formations naturelles sont marquées par des paysages et écosystèmes de type continental. Les écosystèmes aquatiques et terrestres littoraux présentent une diversité biologique exceptionnelle. Toutes ces richesses ont attiré de nombreuses personnes qui pratiquent des activités diversifiées.

I-4-5. Hydrologie du littoral

La zone côtière est drainée par quatre grands fleuves qui sont d'ouest à l'est, le Cavally, le Sassandra, le Bandama, et le Comoé. Le Cavally prend sa source au mont Nimba en Guinée avec une longueur de 700 km. Ce fleuve sert de frontière entre la Côte d'Ivoire et le Liberia et possède un bassin versant de 30 000 km². Le Sassandra prend naissance sous le nom de FéréDougouba

dans la région de Beyla en Guinée (**Konan et al., 2016**). Il se jette dans l'océan Atlantique à Sassandra après un parcours de 700 km. Son bassin versant est de 75 000 Km² et ses principaux affluents sont le N'Zo et le Lobo. Le Bandama est le seul à avoir la totalité de son bassin en Côte d'Ivoire (97 500 km²) puisqu'il prend sa source dans la région de Boundiali. Il est long de 1 050 km et transite par les lagunes de Grand Lahou avant de se jeter à la mer. Le Comoé naît dans la région de Banfora au Burkina Faso. Long de 1 160 km, il traverse tout le territoire ivoirien et se déverse dans la lagune Ebrié à la hauteur de Grand-Bassam. Son bassin versant couvre une superficie de 78 000 km². À ces grands fleuves allochtones s'ajoutent de petites rivières locales dont les plus importantes sont : le Tabou, le Néro, le San Pédro, le Niounourou, le Boubo, l'Agnéby, la Mé et la Bia. De Fresco à la frontière ghanéenne s'étend une colonne de lagunes. Ces lagunes sont entièrement inscrites dans le bassin sédimentaire côtier. Ces lagunes vont de l'est vers l'ouest :

- l'ensemble Ehy-Tendo-Aby communique avec la mer par la passe d'Assinie. La lagune Ebrié est composée d'une lagune principale et de petites lagunes annexes qui sont les lagunes Adjin, Potou, Ono et Ouladine. C'est le plus grand système lagunaire de Côte d'Ivoire. Cette lagune est reliée à la mer par le Canal de Vridi et le Grau de Bassam ;
- le système lagunaire de Grand-Lahou (Nyouzoumou, Tadio, Makey, Tagba) communique avec la lagune Ebrié par le canal d'Assagny et est relié à la mer au niveau de la lagune Tagba ;
- la lagune de Fresco est de faible dimension et communique avec la mer par une passe peu permanente et peu profonde. Elle est alimentée par le Bolo et le Niounourou qui favorisent le balancement saisonnier du niveau d'eau et par l'eau de mer dont les effets perturbent sa qualité chimique (**N'Doufou, 2012**).

I-4-6. Bathymétrie de la zone marine côtière

Le cordon littoral de Tabou à Sassandra, est orienté OSO-ENE et est limité par une falaise morte de 10 à 100 m de hauteur. La côte de Sassandra à Abidjan est rectiligne (Figure 2) et est bordée de formations sédimentaires reposant sur un socle peu profond. À l'emplacement de la tête du canyon sous-marin « Trou-Sans-Fond (ou TSF) » à Abidjan, la côte subit un changement de direction vers 100° Nord (**Konan et al., 2016**). Le trait de côte devant Abidjan se distingue de l'ensemble de la côte sableuse par sa morphologie. Il dessine une baie avant de reprendre le tracé d'ensemble plutôt rectiligne. Cette configuration épouse le contour des têtes du canyon du « Trou-Sans-Fond ». Cette entaille réduit considérablement la largeur du plateau continental (**Konan et al., 2016**). Toutes les

villes de la côte présentent une façade littorale. La figure 3, indique la bathymétrie du plateau continental d'Abidjan à Assinie.

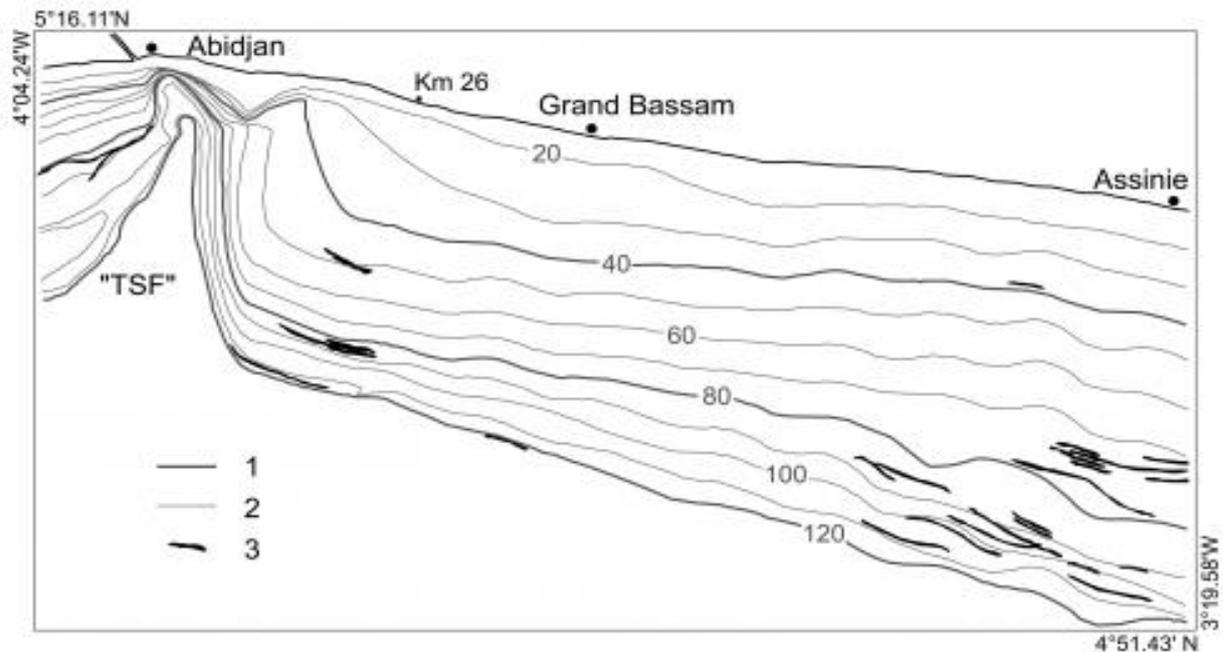


Figure 3: Bathymétrie du plateau continental d'Abidjan à Assinie (Konan et al., 2016)

1 : Trait de côte ; 2 : Isobathe ; 3 : Barre de grès ; TSF : Trou-Sans-Fond.

I-4-7. Différents types de pollution de la côte ivoirienne

Les côtes ivoiriennes connaissent ces deux dernières décennies de nombreux problèmes environnementaux. Les déversements illicites de produits pétroliers proviennent des opérations de déballastage et de dégazage dans l'océan atlantique. On y relève, en effet, divers faits de pollutions touchant le littoral lié à l'exploitation et à l'exploration des hydrocarbures et/ou au transport pétrolier maritime mais aussi aux activités industrialo-portuaires. Les opérations de forage introduisent du pétrole et une grande variété d'autres composés chimiques complexes dans le milieu à travers les fluides et les déblais de forage. On note des déversements de résidus pétroliers et des nappes huileuses le long du littoral et dans les eaux côtières allant de Jacquerville à Assinie en passant par Abidjan et Bassam provenant des installations pétrolières (SIR), de l'exploitation des pipelines, et des plateformes de forages (Ayenon, 2017). Ces déversements sont causés par des opérations de routine (refoulement d'eaux usées) ou des erreurs humaines de manipulation (cas de la marée noire de 2006) qui a vu le FPSO déverser 5 083 m³ de pétrole léger mélangé à de l'eau usée de production sans traitement en mer. (Ayenon, 2017). La pollution tellurique est celle qui provient des terres. Elle englobe les rejets des installations à terre en l'occurrence la pollution issue des industries et de l'agriculture ainsi que les rejets émanant des suintements naturels. Ainsi,

la zone côtière est la plus industrialisée du territoire national. L'agro-alimentaire, l'énergie (extraction et production), la chimie et le textile sont les principales branches et représenteraient 80 % des entreprises du secteur (**Konan et al., 2016**). Par ailleurs, la plupart des plantations industrielles localisées dans la zone côtière utilisent de grandes quantités de produits fertilisants et phytosanitaires à base de pétrole tels que les insecticides, les fongicides, les nématoïdes, les raticides et les herbicides. Quant aux rejets illicites, ils partent des opérations de déballastage et de dégazage dans l'océan atlantique au déversement intentionnel de résidus pétroliers de bateau « du Probo koala » dans le district d'Abidjan. Le déballastage consiste à vider de son contenu un ballast, c'est-à-dire un réservoir que l'on peut remplir plus ou moins d'eau de manière à alourdir ou alléger un navire afin de lui donner une meilleure stabilité. Le dégazage, est l'opération qui consiste à débarrasser des cuves de carburant ou des cuves de pétrole brut (**Pimsee, 2014**). Les rejets volontaires d'hydrocarbures en mer par les navires résultent d'opérations d'entretiens. Cette pollution impacte souvent les activités touristiques en brisant l'esthétique des plages. En Côte d'Ivoire, le trafic maritime est très dense. Le transport en général présente un risque environnemental en polluant les sols et l'eau par les carburants et les huiles de vidange. Près de 90 % des échanges commerciaux transitent par les ports et s'appliquent à tous les types de navires, car tous sont des utilisateurs de carburant (**Ayenon, 2017**). Aussi, l'activité de pêche est-elle impactée aux premières heures par l'exploitation des hydrocarbures c'est-à-dire dans sa phase exploratoire par les campagnes sismiques de prospection. Sur l'activité touristique, la plage constitue un soutien indispensable au tourisme balnéaire qui occupe une grande place dans le tourisme en général. Outre les effets sur l'homme, la pollution par les hydrocarbures des océans impacte toutes sortes d'activités liées à la mer comme la pêche et le tourisme.

I-5 Bassin sédimentaire côtier ivoirien

Le bassin sédimentaire de Côte d'Ivoire (Figure 4) s'est formé à la faveur de l'ouverture de l'Atlantique sud au crétacé inférieur (**Akobe et al., 2018**).

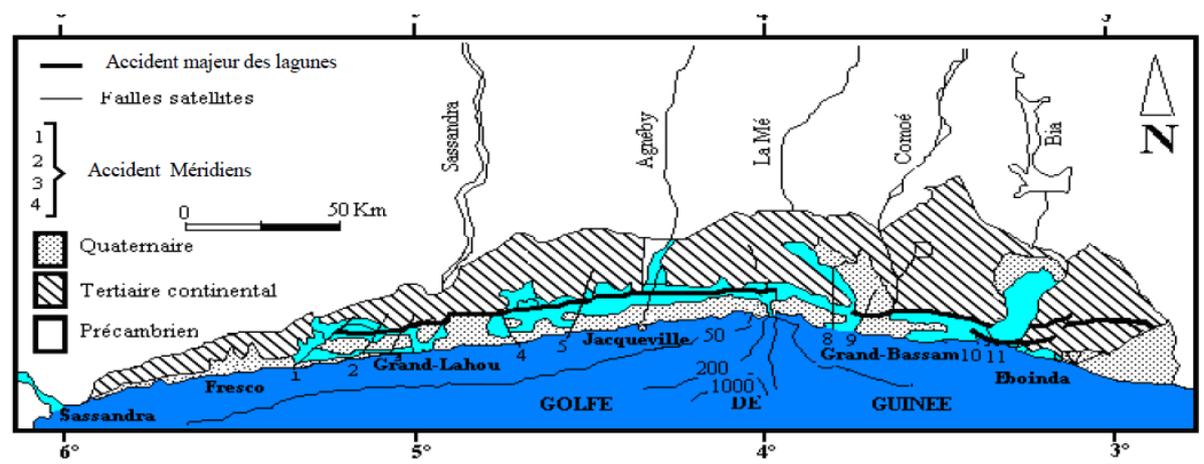


Figure 4: Présentation du bassin sédimentaire ivoirien (Akobe et al., 2018)

C'est un bassin de type « ouvert » faisant partie du chapelet de bassins sédimentaires bordant la côte atlantique depuis le Sud marocain jusqu'en Afrique du Sud. Installé sur une zone précambrienne de schistes et de granites, le bassin sédimentaire ivoirien est le plus occidental des petits bassins d'âge méso-cénozoïque de la façade du Golfe de Guinée (Akobe et al., 2018; Bamba et al., 2011). Il comprend deux parties : une partie terrestre (Onshore) mieux connue et une partie marine (Offshore).

I-5-1. Bassin onshore de la Côte d'Ivoire

Cette partie s'étend de Fresco à l'ouest sur une longueur de 360 km, à Axim au Ghana où elle prend le nom de bassin de la Tanoé (Akobe et al., 2018). Le bassin « onshore » représente 2,5 % du territoire ivoirien, soit une superficie d'environ 7 000 km² et est affecté par un accident tectonique dénommé « Faille des lagunes » (Assale, 2013). Cette faille est le prolongement dans le domaine continental de la faille de Saint-Paul (Assale, 2013). Son rejet peut atteindre 3 500 à 5 000 m.

I-5-2. Bassin offshore de la Côte d'Ivoire

Il représente la plus grande partie du bassin et s'étend sur une superficie de 22 000 km². Il se développe sur la zone du plateau continental large de 750 km (Akobe et al., 2018). Deux grandes failles transocéaniques délimitent cet important bassin :

- la faille de la Romanche à l'Est;
- la faille de Saint-Paul à l'Ouest qui constitue l'accident majeur du glaciaire (Assale, 2013).

I-6. Exploitation des ressources du littoral

Le littoral ivoirien comporte de vastes plans d'eaux lagunaires et s'étend sur près de 560 km. Sur ces berges se déploie une multitude d'activités économiques et socio-culturelles. Les ressources naturelles de la mer et du littoral sont exploitées dans le cadre de la pêche et de la production

d'hydrocarbures (pétrole et gaz naturel). Les populations des villes littorales sont actives dans le secteur du commerce formel ou informel et sont employées dans les industries installées dans l'espace portuaire d'Abidjan et de San Pedro où des environs. Ces villes subissent l'exode rural de l'intérieur du pays vers la côte. Sur le littoral ivoirien, la pêche est exercée en mer et en lagune par de nombreux acteurs. Elle a lieu sur le plateau continental en mer avec deux types de pêche ; la pêche artisanale et la pêche industrielle (**Konan et al., 2016**).

I-7. Composition géochimique des sédiments

I-7-1. Définition des sédiments

Le sédiment est défini comme des dépôts continentaux ou marins constitués de particules qui proviennent de l'altération ou de la désagrégation des roches préexistantes (**Rusch, 2010**). Ces dépôts sont ensuite transportés par les cours d'eau et/ou par le vent, pour finalement se réorganiser dans des bassins de sédimentation et former des roches sédimentaires (**Azzouz, 2014**). Le sédiment représente un milieu poreux constitué par une matrice solide et des vides, appelés pores (**Malvault, 2013**). Ces pores sont occupés par de l'eau de mer et dans une moindre mesure par de l'air enrichi en carbone organique (CO) par l'activité respiratoire des micro-organismes. Lorsque les sédiments sont entièrement remplis d'eau et ne contiennent aucune fraction gazeuse, on dit que le milieu est saturé. La nature du milieu aquatique et la région d'origine (rivières, estuaires, zones côtières, etc.) du sédiment ont un impact non négligeable sur la représentation de ces différentes fractions. Les sédiments sont donc des milieux poreux constitués de trois fractions présentes en proportions variables (**Malvault, 2013**). La fraction solide des sédiments est un milieu complexe constitué de particules minérales et de substances organiques. Le quartz, les carbonates, les oxydes, les hydroxydes métalliques et les argiles constituent les principales espèces minérales d'une matrice sédimentaire (**Rusch, 2010**) (Figure 5). Les micro-organismes, les débris animaux et végétaux, les colloïdes humiques constituent quant à eux les substances organiques potentiellement présentes dans les sédiments (**Peña-médez et al., 2005**). En général, les sédiments sont caractérisés d'une association de particules plus ou moins grosses, de fragments de roches ou de restes organiques produits par l'érosion, qui sont drainés vers les hydrosystèmes et enfouis au fond de l'eau.

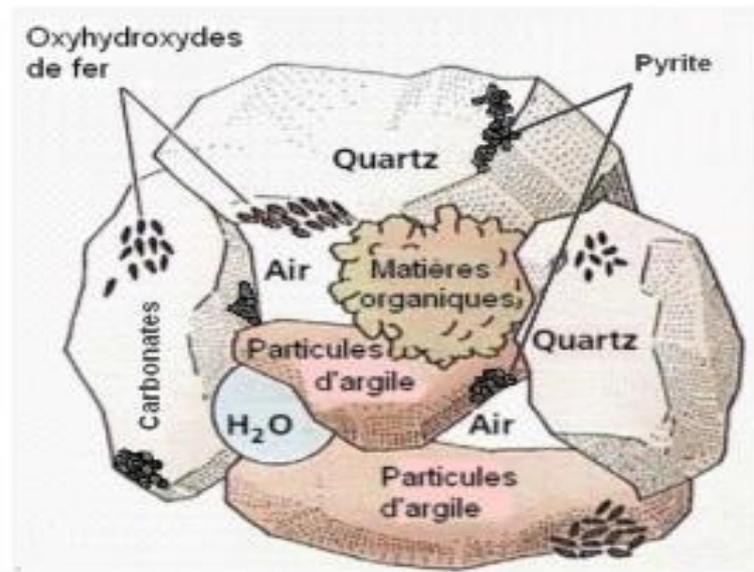


Figure 5: Représentation des différentes fractions constitutives d'un sédiment (**Rusch, 2010**).

Ce sont des compartiments hétérogènes dont les capacités de fixation et de libération des polluants de l'eau varient en fonction des caractéristiques hydrodynamiques, physiques et chimiques du milieu (**Cazalet, 2012**). On distingue donc trois phases au niveau de cette matrice complexe et hétérogène composée principalement de :

- la phase interstitielle, c'est l'eau présente entre les particules sédimentaires ; le pourcentage de cette eau est différent d'un sédiment à un autre, il dépend de la composition et de la granulométrie de la colonne sédimentaire (par exemple dans les boues argileuses, l'eau interstitielle représente plus de 90 % du volume total du sédiment) (**Benkaddour et al., 2019**);
- la phase inorganique, elle est composée de minéraux issus de l'érosion des roches (argiles, carbonates, silicates, hydroxydes métalliques, etc.) ;
- la phase organique, elle comprend les acides organiques, les amines, les polysaccharides produits par les microorganismes. Elle occupe une faible partie du sédiment mais elle joue un rôle essentiel dans la mobilité et la biodisponibilité des différents polluants (**Benkaddour et al., 2019**).

Il existe deux types de sédiments : Les sédiments grossiers et les sédiments fins (**Chapuis, 2012**). Les sédiments grossiers sont constitués généralement de sables et de graviers. La taille des particules de sable est comprise entre 63 µm et 2 mm et celle des particules de graviers est supérieure à 2 mm. Les contaminants métalliques sont moins retenus par ce type de sédiment car ses particules métalliques ont une faible cohésion et une surface de contact faible (**Losson et Corbonnois, 2006**). Les sédiments fins sont composés de minéraux argileux et de limon. La taille

des particules d'argile est inférieure à 2 µm et celles des particules de limon comprises entre 2µm et 63 µm. Ce type de sédiment peut également contenir la matière organique. Ces sédiments ont une bonne capacité de rétention des éléments traces métalliques. Cette propriété que possèdent ces sédiments fins est due non seulement à une grande cohésion et à une charge négative des fines particules qui les composent mais aussi à une surface de contact importante comportant des sites hydrophiles, facilitant l'adsorption et la complexation des polluants métalliques (**Losson et Corbonnois, 2006**).

I-7-2. Origines des sédiments

On distingue trois types d'origines des sédiments (**Azzouz, 2014**). Il s'agit de :

- l'origine endogène qui correspond à la production autochtone du milieu. Cette production primaire engendre des débris de macrophytes tels que les plantes aquatiques et les cadavres de microphytes et d'animaux ;
- l'origine terrigène où les particules sont issues de l'altération superficielle des roches selon des mécanismes physiques tels que l'érosion éolienne, les variations de température ; l'hydrolyse, l'acidification, la salinité et les activités des microorganismes ;
- l'origine anthropique, en relation avec les activités humaines comme les rejets agricoles, industriels et domestiques, etc.

I-7-3. Composition des sédiments

I-7-3-1. Argiles

Le mot "argile" englobe deux connotations, l'une liée à la taille des grains et l'autre à la minéralogie. Les minéraux argileux résultent de la destruction des roches. Ils peuvent soit rester sur place, soit être transportés sur de longues distances. En pédologie et en sédimentologie, le terme argile est employé dans la description de matériaux pour les particules n'excédant pas deux µm de diamètres (**Cazalet, 2012**).

I-7-3-2. Silice

La silice est présentée en abondance dans les milieux naturels à l'état cristallin ou amorphe. Dans les sédiments, elle se présente principalement sous forme de quartz (SiO₂) (**Azzouz, 2014**).

I-7-3-3. Carbonates

Les carbonates sont des minéraux largement représentés à la surface du globe. Le carbonate de calcium, en particulier, est le constituant principal des coquilles de nombreux organismes. On le retrouve surtout dans la lithosphère sous forme de roches dites calcaires, les plus abondantes parmi les roches sédimentaires (**Cazalet, 2012**).

I-7-3-4. Oxydes et hydroxydes

Les oxydes et les hydroxydes sont présents en grande abondance dans la lithosphère et plus particulièrement dans la fraction inférieure à 2 μm dans les sédiments. De par leur abondance et leur faible solubilité aux pH (acides), l'aluminium (Al), le fer (Fe) et le manganèse (Mn) constituent la plupart des oxydes et hydroxydes (**Couvidat, 2015**). Ils seront très fortement impliqués dans les mécanismes d'adsorption des cations métalliques en solution. Les oxydes, et les hydroxydes jouent un rôle prépondérant dans le processus d'adsorption des ions métalliques (**Cazalet, 2012**). Cependant, ils n'ont pas la même affinité avec les composés métalliques.

I-7-4. Composition granulométrique des sédiments

La composition granulométrique, aussi appelée distribution granulométrique, renseigne sur la texture du matériau mais également sur les processus de transport responsables de la formation de ces sédiments (**Cazalet, 2012**). Elle caractérise en effet, la taille des particules constituant la phase solide du matériau (Figure 6). Par ailleurs, la taille des grains explique la répartition des sédiments dans un milieu aquatique. Ainsi, les grosses particules restent en amont tandis que les plus fines se retrouvent en aval. Selon l'origine du point de prélèvement, de fortes variations texturales peuvent être mises en évidence (**Hallot et al., 2012**). La distribution granulométrique reflète la répartition quantitative des éléments solides du sédiment en fonction de la taille des particules, indépendamment de leur nature chimique. La proportion de sable, de limon et d'argile d'un sédiment peut varier très fortement en fonction de leur provenance géographique, du lieu de prélèvement, de la nature de la matière solide et des processus de transport des particules etc. La caractérisation physique et chimique des sédiments est réalisée sur la fraction granulométrique inférieure à 2 mm, car elle est la plus représentative des contaminants existants (**Thior et al., 2019**).

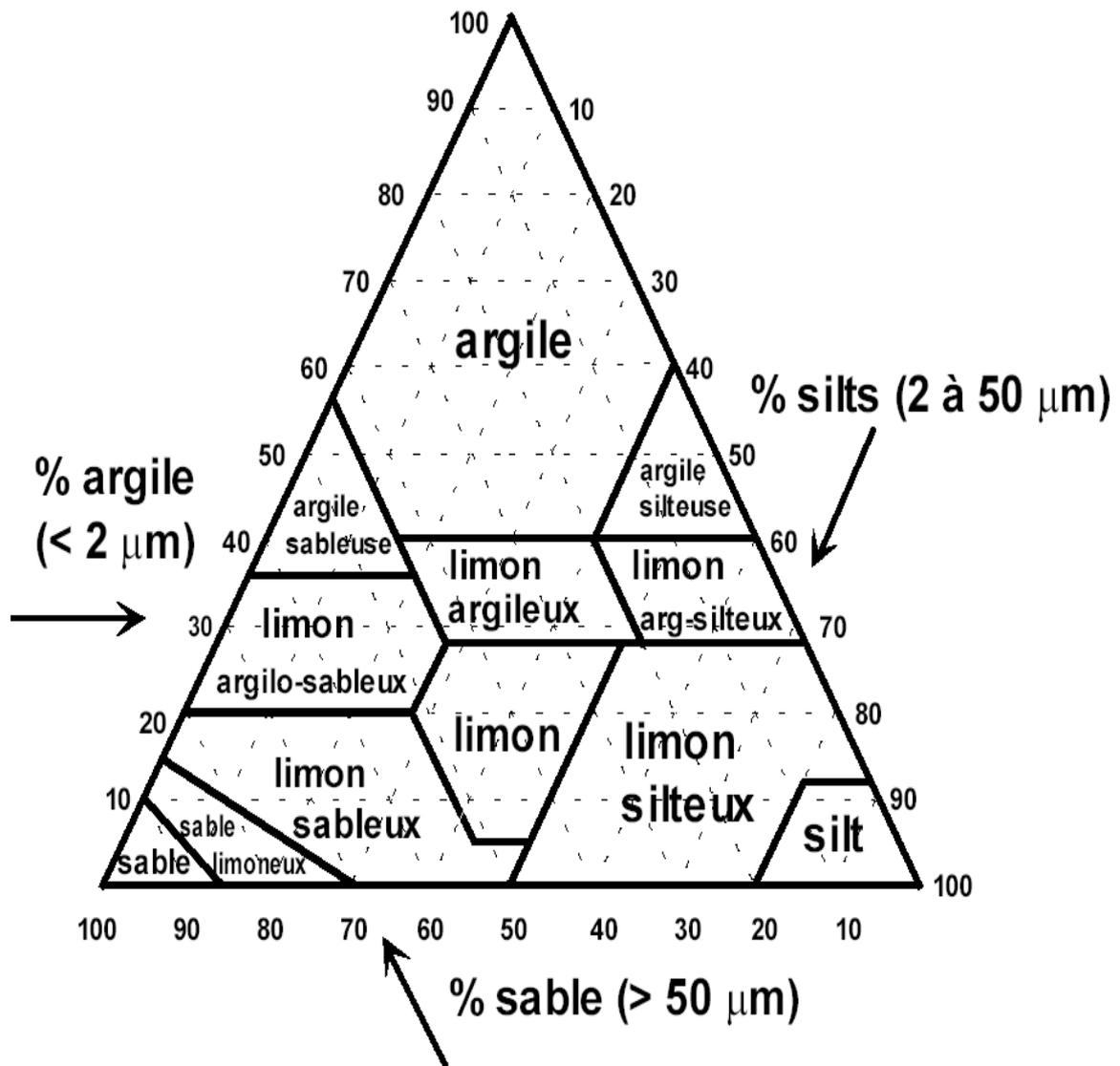


Figure 6: Diagramme triangulaire de classification des sédiments (Azzouz, 2014)

I-7-5. Matière organique marine

Dans un écosystème, le terme « matière organique » désigne l'ensemble des composés hydrocarbonés d'origine naturelle, autres que les organismes vivants, et les composés anthropiques (Soares, 2016). La matière organique est une composante ubiquiste car elle est présente dans tous les réservoirs terrestres (milieu atmosphérique, terrestre et aquatique) ainsi que dans les milieux anthropiques (Matar, 2012). Elle est constituée d'un grand nombre d'espèces chimiques qui peuvent être de tailles, de compositions chimiques, et de formes physiques complexes et variées (Soares, 2016). Ces différents paramètres dépendront avant tout de l'origine mais également de l'environnement dans lequel se trouvera la matière organique (Cazalet, 2012).

I-7-6. Origine de la matière organique marine

Dans les milieux aquatiques, la matière organique dissoute (MOD) est issue de deux sources (Soares, 2016). La première source est propre à l'écosystème qui l'entoure, on parle de matière

organique autochtone. Elle peut être assimilée à la production primaire phytoplanctonique et à l'activité bactérienne dans la colonne d'eau et du sédiment (**Hayzoun, 2014**). La seconde source est quant à elle liée aux apports fluviaux, aux eaux de ruissellement (lessivage des sols), aux rejets urbains et agricoles et dans une moindre mesure aux apports atmosphériques, on parle de matière organique allochtone (ou pédogénique) (**Soares, 2016**). La matière organique allochtone peut être assimilée aux produits issus de la décomposition ou de la dégradation de la biomasse ainsi qu'aux polluants organiques liés aux activités humaines telles que le développement agricole (**Cazalet, 2012**).

CHAPITRE II : GÉNÉRALITÉS SUR LA POLLUTION DES MILIEUX AQUATIQUES

Introduction

La pollution des milieux aquatiques est provoquée par une grande variété de substances (éléments nutritifs, matières organiques, micropolluants et métaux) rejetées directement dans l'eau. Toutefois, ces polluants ne sont pas les seules substances. Les microorganismes, les déchets et les rejets sont tous aussi nocifs. Aussi, les niveaux élevés d'industrialisation et d'urbanisation le long des bassins fluviaux sont devenus une menace importante pour les écosystèmes côtiers et estuariens. Ces activités anthropiques ont entraîné une augmentation de la pollution dans divers compartiments environnementaux de l'écosystème côtier considérés comme des puits pour divers types de polluants chimiques (Thompson, 2014).

II-1. Pollution de l'eau

La pollution d'une eau est la dégradation de sa qualité en modifiant ses propriétés physiques, chimiques et biologiques. Les effets indésirables de ce phénomène sur les organismes vivants ont fait l'objet de nombreux travaux (Ivanovsky et al., 2016; Rouamba et al., 2016). En effet, la ressource en eau est fortement affectée par les activités anthropiques (industrie, agriculture) ainsi que par l'urbanisation rapide (Benkaddour et al., 2019). Il a été démontré que de nombreuses eaux sont contaminées par différents polluants, dont des éléments organiques, inorganiques et biologiques (Mwanza et al., 2019). En termes de pollution de l'eau, différentes familles de pollutions peuvent être distinguées.

II-1.1. Différents types de pollution de l'eau

II-1.1.1. Pollution chimique, organique et microbiologique

➤ Pollution chimique

La pollution chimique est liée à la présence de substances indésirables ou dangereuses à l'origine des déséquilibres chimiques comme une hausse de la salinité ou de l'acidité d'une eau. Elle est due aux polluants chimiques de nature organique et minérale générés par les différentes activités anthropiques. Ce type de pollution regroupe les solvants, les métaux (Zn, Pb, Cd...), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles (PCB), les produits pharmaceutiques, les pesticides, les sels, etc (Abbasi et al., 2019).

➤ Pollution organique

La pollution organique provient notamment des matières organiques et oxydables des eaux usées. La pollution organique induit une surconsommation d'oxygène pouvant entraîner la mort de la vie aquatique, mais également l'apparition de produits non désirables dans l'eau (Bouzi et al., 2017).

➤ **Pollution microbiologique**

La pollution microbiologique correspond à l'introduction de micro-organismes dans l'eau, pouvant être des germes pathogènes, qui sont issus de rejets dans le sol ou déversés dans les cours d'eau. Ces micro-organismes, en faible quantité, peuvent être épurés naturellement, mais en quantité trop importante, ils s'accumulent et provoquent une pollution du milieu. La pollution microbiologique, provient de plusieurs sources comme les rejets des hôpitaux, l'agriculture ainsi que les rejets d'eaux usées. L'eau se charge alors de microorganismes pathogènes (bactéries, virus, parasites) qui peuvent être dangereux pour l'environnement et pour la santé humaine (**Guenfoud, 2020**).

II-1.1.2. Pollution physique, thermique et radioactive

➤ **Pollution physique**

La pollution physique résulte de différents éléments solides entraînés par les rejets domestiques et industriels, les eaux de ruissellement et issue des décharges de déchets à ciel ouvert. Elle va engendrer une altération de l'eau par la présence de matières en suspension.

➤ **Pollution thermique**

La pollution thermique est causée généralement par les eaux des circuits de refroidissement des usines. En effet, tout changement de température de l'eau a des conséquences significatives sur l'équilibre écologique du milieu aquatique naturel et la survie des organismes vivants.

➤ **Pollution radioactive**

La pollution radioactive est liée aux rejets des éléments radioactifs par les installations et les centrales nucléaires ainsi que les usines de traitement de déchets radioactifs. Les différents polluants peuvent être émis dans l'atmosphère, évacués dans les eaux usées ou encore répandus sur les sols, sous plusieurs formes : gaz, substances dissoutes ou particules (**Chabert et al., 2021**).

II-1-2. Impact des eaux usées sur l'environnement

Le déversement des eaux usées dans les milieux aquatiques sans traitement préalable peut occasionner des dégâts irréversibles sur la santé de tout être vivant et sur les écosystèmes. Leurs rejets directement dans l'environnement est à l'origine de nombreux dangers pour la survie des organismes vivants et l'équilibre écologique. La présence de quantités excessives d'azote et de phosphore engendre le phénomène d'eutrophisation. Celui-ci favorise la prolifération de végétaux et diminue la quantité d'oxygène dissous et provoque à long terme la mort de nombreux organismes vivants au sein du milieu aquatique (poissons, crustacés, etc...) (**Ivanovsky et al., 2016**). La présence des éléments traces métalliques comme le mercure et l'arsenic dans ces eaux peut avoir un impact négatif sur les organismes vivants les plus fragiles. En effet, leur toxicité

même à faibles doses, provoque des dysfonctionnements et des troubles dans leurs fonctions physiologiques (nutrition, respiration et reproduction) (**Ivanovsky et al., 2016**). La qualité de l'eau des nappes phréatiques peut être également dégradée par l'infiltration des eaux usées à travers le sol, qui permet la migration des polluants présents dans ces eaux usées vers les eaux souterraines (**Rouamba et al., 2016**).

II-1-3. Impact des eaux usées sur la santé humaine

L'eau est un élément indispensable à la vie humaine. L'insuffisance ou la mauvaise qualité de l'eau contribue à de nombreuses maladies dans le monde, notamment dans les pays en développement où 80 % des maladies sont dues à l'eau (**OMS, 2020**). Les maladies hydriques peuvent être classées selon quatre catégories différentes :

- maladies transmises par les parasites, les bactéries et les virus;
- infections de la peau et des yeux, dues au manque d'eau ;
- infections causées par un invertébré ;
- maladies causées par un insecte vivant à proximité de l'eau.

Selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), chaque année 4 milliards de cas de diarrhée, en plus des millions d'autres cas de maladies, sont liés à un manque d'accès à l'eau potable. Environ 780 millions de personnes, soit 11 % de la population mondiale, dont la plupart d'entre elles vivent en Afrique sub-saharienne, n'ont pas accès à l'eau potable (**Frisbie et al., 2012**). De maladies diarrhéiques se produisent chaque année, dont 88 % sont directement associées à une eau insalubre (**Frisbie et al., 2012**). La santé humaine est gravement touchée par les maladies liées à l'eau, de même que par la pollution due à des rejets de produits chimiques dans l'eau issus des différentes activités humaines. D'après l'UNICEF, 60 % de la mortalité infantile dans le monde est due à des maladies infectieuses ou parasitaires, majoritairement liées à la pollution de l'eau (**Benkaddour et al., 2018**).

II-1-4. Évaluation de la qualité des eaux

La qualité d'une eau de surface est évaluée en mesurant différents types de paramètres. Ces paramètres sont en général de nature physique et chimique.

II-1-4-1. Paramètres physiques

➤ Température

La température de l'eau est un facteur écologique important pour les milieux aqueux. Elle est liée d'une part, aux variations saisonnières et journalières de la température ambiante et d'autre part, aux rejets des activités anthropiques (eaux de refroidissement). Sa perturbation peut influencer la

vie aquatique (pollution thermique). Elle joue un rôle important dans les processus bactériens comme la nitrification et la dénitrification (**Fouzi et al., 2020**).

➤ **Potentiel d'hydrogène (pH)**

Le pH joue un rôle très important dans le développement de la vie aquatique. Il influe sur le comportement de certains éléments comme les métaux dont il peut diminuer ou augmenter la mise en solution et donc la toxicité en les rendant biodisponibles. Généralement, les valeurs de pH des eaux naturelles sont comprises entre 6 et 8,5 (**Frisbie et al., 2012**).

➤ **Conductivité électrique (CE)**

La Conductivité électrique indique le taux de sels dissous présents dans une eau et par conséquent son pouvoir conducteur. Elle est utilisée comme indicateur de pollution dans les études environnementales, pour montrer les apports importants en sels d'origine naturelle et/ou anthropique (rejets des usines de dessalement et rejets industriels).

➤ **Taux de sels dissous (TDS)**

Les taux de sels dissous sont fréquemment utilisés comme paramètres de qualité de l'eau, en particulier dans les zones côtières. Ce paramètre est un des indicateurs du niveau de salinité, ce qui les rend très utiles pour étudier l'intrusion de l'eau de mer (**Rusydi, 2018**). La limite souhaitable pour le TDS se situe entre 500 mg/L et 1 000 mg/L (**Frisbie et al., 2012**).

➤ **Salinité**

La salinité est un paramètre qui conditionne l'aire de répartition des espèces vivantes dans un milieu en fonction de leurs préférences. Si la salinité varie, la survie des organismes dépendra de leur tolérance. Tout comme la température, la salinité est un facteur abiotique essentiel à la physiologie des poissons (**Togue et al., 2017**).

➤ **Oxygène dissous**

L'oxygène dissous provient principalement de l'atmosphère et de l'activité photosynthétique des algues et des plantes aquatiques. Il est très important par le fait qu'il conditionne l'état de plusieurs sels minéraux, la dégradation de la matière organique et la vie des animaux aquatiques (**Ciwanine et al., 2020**). Les niveaux de concentration d'oxygène dissous inférieurs à 5 mg/L ont un effet négatif sur la vie aquatique (**Fouzi et al., 2020; Frisbie et al., 2012**). L'oxygène dissous est un paramètre important à prendre en considération, car il renseigne sur l'état de l'eau et favorise la croissance des micro-organismes qui dégradent la matière organique.

II-1-4-2. Paramètres chimiques

➤ Azote (N)

L'azote se trouve naturellement dans l'environnement (air, eau et sol). Il joue un rôle principal dans de nombreux processus biologiques, grâce à son cycle qui permet son assimilation par les producteurs primaires et sa régénération après dégradation par les bactéries hétérotrophes. Dans le milieu aquatique, l'azote est présent sous trois formes : gazeuses, organiques et minérales (**Benkaddour et al., 2018**).

➤ Nitrates (NO_3^-)

Les nitrates représentent la forme oxydée finale de l'azote après l'étape de la nitratisation correspondant à la transformation des nitrites (NO_2^-) en nitrates (NO_3^-) (**Benkaddour et al., 2018**). Les nitrates sont présents dans l'eau par lessivage des produits azotés dans le sol, par décomposition des matières organiques ou des engrais de synthèse ou naturels (**Sonawane, 2019**). La concentration de nitrates est utilisée comme une indication du niveau de micronutriments dans les masses d'eau et dans la capacité de soutenir la croissance des plantes. Une concentration élevée de nitrates (≥ 50 mg/L) favorise la croissance du phytoplancton (**Benkaddour et al., 2018**). Les nitrates deviennent nocifs pour l'homme lorsqu'ils se transforment en méthémoglobine selon les différentes équations (**Okunola et al., 2008**) :

D'abord les nitrates sont réduits en nitrite selon l'équation (1)



Les nitrites obtenus sont acidifiés pour donner l'acide nitreux (Equation 2)



L'acide nitreux est à son tour transformé en oxyde nitrique (Equation 3)

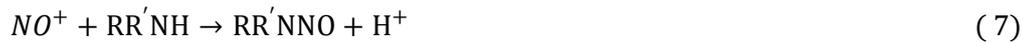


Les oxydes nitriques donnent du dioxyde et du monoxyde d'azote (Equation 4)



Ensuite, les oxydes nitriques vont conduire aux composés N-nitrosés tels que le nitrosonium qui évolue en composés thiols nitrosés et aux nitrosamines (**Ameur et al., 2014**) selon les équations suivantes 5, 6 et 7 :





Pour finir l'on aboutit à la formation du méthémoglobine (**Ameur et al., 2014**)



➤ **Nitrites (NO₂⁻)**

Les nitrites représentent la forme intermédiaire entre l'ammonium et les nitrates, issus de processus de nitrification. Leur présence dans le milieu aquatique est à l'origine d'un déséquilibre d'oxygénation de la flore bactérienne. Le taux normal en nitrites est fixé à 0,1 mg/L (**OMS, 2012**).

➤ **Ammonium (NH₄⁺)**

L'azote ammoniacal est l'un des maillons du cycle complexe de l'azote à l'état primitif. L'ammoniac est un gaz soluble dans l'eau. Il est donc un bon indicateur de la pollution des cours d'eau par des rejets organiques d'origine agricole, domestique (rejets humains) ou industrielle (**Mkadmi et al., 2018**). La valeur limite en ammonium est de 0,5 mg/L (**OMS, 2012**).

➤ **Orthophosphate (PO₄³⁻)**

Le phosphore est un nutriment vital pour tous les êtres vivants, mais l'introduction d'un excès de phosphore sous forme de phosphates dans l'environnement aquatique peut provoquer une eutrophisation (**Togue et al., 2017**). Les phosphates restitués à l'environnement proviennent principalement de sources industrielles, agricoles (engrais), des excréments, etc.

➤ **Sulfates (SO₄²⁻)**

Les sulfates (SO₄²⁻) résultent également de l'activité de certaines bactéries (chlorothiobactéries, rhodothiobactéries, etc.). Cette activité peut oxyder l'hydrogène sulfuré (H₂S) toxique en sulfate (**Benkaddour et al., 2019**). C'est l'un des principaux anions présents dans les eaux naturelles. Il est apporté par les rejets industriels et domestiques et a pour effet de diminuer le pH de l'eau et d'augmenter la charge bactérienne, c'est-à-dire les bactéries réductrices de sulfate (**Benkaddour et al., 2019**). La valeur seuil fixée est de 250 mg/L (**OMS, 2012**).

➤ **Demande Biochimique en Oxygène (DBO₅)**

La DBO₅ mesure la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique par voie biologique (bactéries). Elle est exprimée en mg de dioxygène /L. La DBO₅ est une mesure de la contamination de l'eau par des matières organiques. La DBO₅ est la quantité de dioxygène dissous

nécessaire à la décomposition biochimique des composés organiques et à l'oxydation de certaines matières inorganiques. Cela pourrait être une indication de la pollution organique due à la charge de déchets. Les effluents à forte teneur en DBO₅ peuvent appauvrir en oxygène les eaux réceptrices, provoquant la mort des poissons et des changements dans l'écosystème (**Aissaoui et al., 2017**).

II-2. Pollution des sédiments

II-2-1. Polluants caractéristiques des sédiments

Au cours de ces dernières années, la contamination du compartiment sédimentaire a fait l'objet d'une attention particulière de la part de la communauté scientifique. En effet, ce compartiment est un véritable piège pour de nombreux polluants organiques et métalliques, dont le relargage constitue une véritable menace pour l'environnement (**Benkaddour et al., 2019**). Les sédiments constituent un piège où les éléments traces métalliques (ETM) sont d'autant plus accumulés que certains paramètres sont optimaux (pH alcalin, matières en suspension importantes). Ce qui permet de considérer les sédiments comme une mémoire de pollution permanente. Des études ont montré que l'évaluation des ETM dans les sédiments constitue un instrument d'observation qui permet de déterminer le degré de contamination du milieu aquatique (**Khafouri et al., 2021**). Il a aussi été démontré à travers de nombreuses autres études (**Benkaddour et al., 2019 ; Christophoridis et al., 2020; Mirzaei et al., 2020**) que les sédiments jouent un rôle fondamental dans la détermination du devenir des ETM. Par ailleurs, il est important de noter que les ETM, comme les autres polluants, sont susceptibles d'être accumulés dans les sédiments d'un cours d'eau, peuvent être libérés dans certaines conditions et être transportés par plusieurs voies jusqu'à l'homme.

II-2-2. Qualité environnementale des sédiments

Le recours aux critères de qualité est très fréquent dans l'évaluation du risque des sédiments en place. Un critère de qualité de sédiment est une valeur de référence servant de comparaison pour des valeurs de concentrations mesurées de substances individuelles dans les sédiments. Lorsque ces critères proviennent d'études écotoxicologiques, le calcul d'un quotient entre la valeur mesurée et la valeur du critère de qualité permet de définir un risque pour la substance étudiée. Les critères de qualité peuvent par exemple être utilisés pour classer les échantillons de sédiments selon leur potentiel toxique, identifier des contaminations problématiques et mettre des priorités sur des sites. Le recours à des critères de qualité permet une évaluation rapide du risque potentiel du sédiment étudié, d'autant plus que l'efficacité de prédiction de risque par les critères de qualité a fréquemment été démontrée en associant les analystes chimiques à des tests écotoxicologiques

(Macdonald et al., 2000). Cependant, différents critères de qualité ont été définis pour une même substance du fait de l'existence de différentes approches pour leur détermination. La compréhension de la méthode de calcul permet de tirer de bonnes conclusions sur la qualité du sédiment investigué. Les critères de qualité dérivés par une approche de type consensus sont obtenus en moyennant différentes valeurs seuil d'effet ou de valeurs probables d'effet déjà déterminées par différentes méthodes.

II-2-2-1. Valeurs guides

Les recommandations pour la qualité des sédiments (SQG) sont des outils de dépistage importants pour étudier la toxicité des métaux dans les écosystèmes aquatiques d'eau douce (Macdonald et al., 2000). Plusieurs indicateurs ont été développés pour évaluer la qualité des sédiments. Long et MacDonald. (1998) ont proposé quatre paramètres pour prédire la menace biologique potentielle sur les organismes benthiques :

- TEC (Threshold Effect Concentration), concentration à effet seuil ; le TEC identifie les concentrations des contaminants en dessous desquels les organismes vivants dans les sédiments ne sont pas affectés,
- PEC (Probable Effect Concentration), concentration d'effet probable ; contrairement au TEC, il identifie les concentrations des contaminants au-dessus desquels on observe des effets néfastes sur les organismes vivants dans les sédiments.
- mPEC : quotient moyen du PEC;
- PEL (Probable Effect Level), niveau d'effet probable. Au-dessus de la PEL, des effets néfastes se produisent fréquemment.

Toutefois, si le $TEC \leq$ concentrations moyennes \leq PEC, cela indique que les métaux présentent occasionnellement des effets nocifs sur l'écosystème.

II-2-2-2. Méthodes de recommandations pour la qualité des sédiments

II-2-2-2-1. Degré de contamination modifié (mCd)

Le degré de contamination modifié (mCd) a été introduit pour évaluer le degré de contamination global d'un site donné causé par plusieurs métaux. La valeur mCd peut être calculée par l'équation 9 (Abraham et Parker, 2008).

$$mCd = \frac{\sum_{i=1}^n FC_f^i}{n} \quad (9)$$

Où n désigne le nombre de métaux et FC, le facteur de contamination suggéré par **Hakanson (1980)**.

Sur la base des valeurs du mCd, sept catégories ont été proposées pour estimer le degré de contamination des métaux (**Abraham et Parker, 2008**).

- $mCd < 1,5$: très faible degré de contamination;
- $1,5 \leq mCd < 2$: faible degré de contamination ;
- $2 \leq mCd < 4$: degré de contamination modérée ;
- $4 \leq mCd < 8$: degré de contamination élevé ;
- $8 \leq mCd < 16$: degré de contamination très élevé ;
- $16 \leq mCd < 32$: degré de contamination extrêmement élevé ;
- $mCd \geq 32$: degré de contamination ultra élevé.

II-2-2-2. Toxicité aiguë potentielle (ΣUT)

Pour évaluer dans quelle mesure les organismes aquatiques peuvent être influencés par la pollution des sédiments, la toxicité aiguë potentielle peut être estimée (**Soliman et al., 2015**). La toxicité aiguë potentielle des contaminants dans les sédiments est la somme des unités toxiques (UT) définies comme le rapport entre la concentration déterminée de l'élément i (C_i) et la valeur de la concentration d'effet probable PEL de l'élément i (Equation 10) (**Christophoridis et al., 2020**).

$$\Sigma UT = \sum \frac{C_i}{PEL_i} \quad (10)$$

Si la valeur ΣUT est inférieure à 4, elle indique une faible toxicité, tandis que si la valeur ΣUT dépasse 4, elle indique une toxicité modérée pour un écosystème (**Pedersen et al., 1998**).

CHAPITRE III : POLLUTION MÉTALLIQUE

Introduction

La notion d'éléments traces métalliques est relativement floue, car elle ne provient pas d'une définition scientifique, technique ou juridique qui soit unanimement reconnue. Les ETM sont des éléments métalliques qui ont une densité élevée et qui sont toxiques, même à de faibles quantités (Sankhla et al., 2020). Certains auteurs définissent les ETM comme les éléments métalliques ayant une masse volumique supérieure à une certaine valeur (cette valeur minimale variant entre 4 000 kg/m³ et 5 000 kg/m³). D'autres les définissent comme les éléments métalliques compris entre le cuivre et le plomb dans le tableau périodique (excluant donc le fer et le chrome) (Zhang et al., 2019). Par ailleurs, il s'agit de tous les éléments métalliques à partir de la quatrième période du tableau périodique. Compte tenu du caractère toxique du mercure, du plomb, du cadmium et de l'arsenic, ces derniers sont inclus dans la catégorie des ETM (Rahman et Singh, 2019). Ce qui exige la connaissance des méthodes d'évaluation de la contamination métallique des sédiments.

III-1. Sources de contamination des ETM

Les ETM sont nécessaires au maintien du métabolisme de l'organisme.

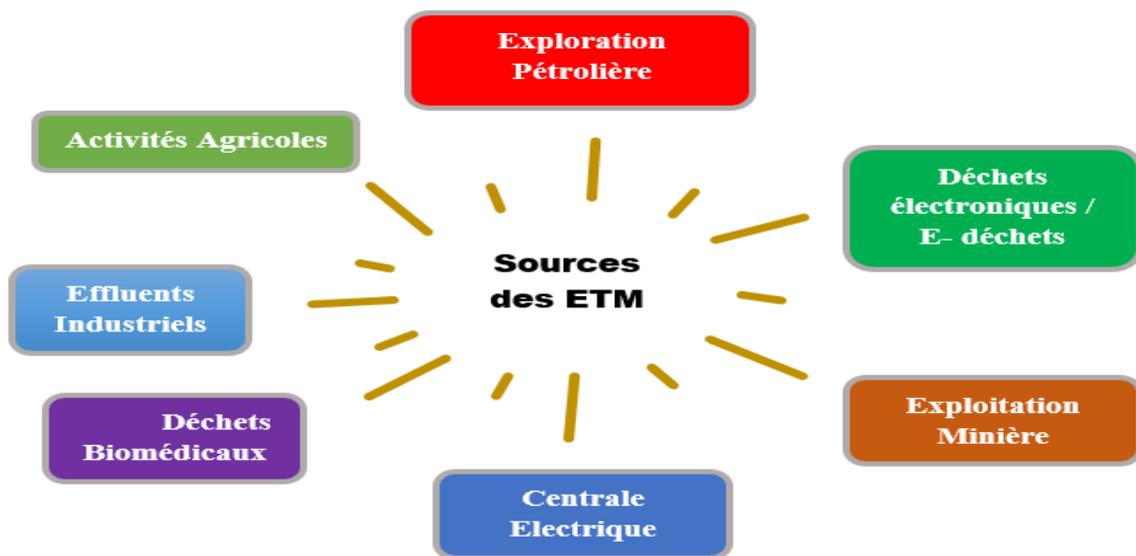


Figure 7: Différentes sources de contamination des ETM (Sankhla et al., 2020).

Ainsi, le fer sert à la fabrication de l'hémoglobine, le cobalt est un constituant de la vitamine B12, le chrome joue un rôle dans le métabolisme des glucides et des lipides, le sélénium est un anti-oxydant. Cependant, ils sont toxiques pour le corps lorsqu'ils sont présents en concentrations élevées. Ces métaux peuvent se déposer de différentes manières dans l'environnement aquatique issus de diverses sources naturelles et anthropiques. La Figure 7 résume les différentes sources de

contamination des ETM (**Sankhla et al., 2020**). Les ETM présents dans les systèmes d'eau de surface peuvent provenir de sources naturelles ou anthropiques. Les sources géologiques naturelles comprennent les éruptions volcaniques, l'altération des roches contenant des métaux, les pulvérisations de sel marin, les incendies de forêt, les processus d'altération naturelle qui peuvent commencer à déverser des métaux depuis leur origine vers différentes sections de l'environnement. Les hydroxydes, les oxydes, les sulfures, les sulfates, les phosphates, les silicates et les composés organiques sont quelques-unes des formes sous lesquelles les ETM peuvent être trouvés (**Sankhla et al., 2020**).

III-2. Absorption des ETM dans la chaîne alimentaire

Les ETM pénètrent dans l'organisme via l'alimentation, l'eau et, dans une moindre mesure, l'air. Certains de ces ETM, comme le zinc, le cuivre et le sélénium, sont essentiels au maintien du métabolisme. Mais à des intensités plus importantes, ils peuvent conduire à un empoisonnement. L'empoisonnement par les ETM peut provenir d'une eau potable contaminée (canalisations en plomb), de fortes concentrations dans l'air ambiant à proximité de sources d'émanation, ou d'absorption par la chaîne alimentaire. Les contaminants métalliques restent soit insolubles, soit en suspension dans les systèmes aquatiques. Ces contaminants descendent au fond ou ils sont transportés par les organismes aquatiques (**Sankhla et al., 2020**). Les poissons jouent un rôle important dans la bioamplification des métaux et constituent des milieux de transfert admissibles pour les êtres humains (**Khaled et al., 2021**).

III-3. Effets des ETM sur l'environnement

La contamination de l'environnement par les ETM est l'un des problèmes environnementaux le plus grave et le plus répandu. Les ETM sont considérés comme dangereux pour l'écosystème aquatique et les êtres vivants en raison de leur non biodégradabilité, de leur bioaccumulation, de leurs caractères persistants, ubiquitaire et toxique (**Vu et Gowripalan, 2018**). En effet, ces métaux sont généralement toxiques, même à de très faibles concentrations. Ils sont non biodégradables et résistent souvent aux méthodes de traitements classiques. En outre, ils sont également connus pour leur écotoxicité importante, puisqu'ils sont généralement nocifs pour la faune et la flore. Les ETM peuvent être enrichis dans les organismes vivants et mettre gravement en danger l'environnement écologique (**Sall et al., 2020**). Ils provoquent des troubles aigus chez les animaux aquatiques et déstabilisent les écosystèmes en raison de leur bioaccumulation dans les organismes et provoquent des effets toxiques sur le biote, voire la mort de la plupart des organismes vivants (**Sankhla et al., 2020**). La toxicité des ETM dans les organismes aquatiques est fortement influencée par plusieurs facteurs, notamment l'alcalinité, la dureté, le pH, l'oxygène dissous, la température et la turbidité

(Yadav *et al.*, 2020). Les ETM sont de puissantes neurotoxines chez les poissons (Sankhla *et al.*, 2020).

III-4. Effets des ETM sur la santé humaine

L'absorption des ETM par les organismes aquatiques à travers la chaîne alimentaire peut produire plusieurs dysfonctionnements pathologiques comme une fièvre sporadique, des crampes, des lésions rénales et une hypertension chez l'homme. Ils participent activement à l'apparition de nombreuses maladies, dont le diabète, la maladie d'Alzheimer et différentes formes de cancer (Jara *et al.*, 2020). Outre les métaux qui présentent des spécificités de leur toxicité, les signes suivants ont été décrits comme des signes généraux associés aux ETM (dysfonctionnements gastro-intestinaux, diarrhée, stomatite, hémoglobinurie et pneumonie) comme le montre la figure 8. Le caractère des effets peut être virulents (aigus, chroniques ou subchroniques), mutagènes, tératogènes, neurotoxiques ou cancérigènes (Friend et Kohn, 2018). Une exposition prolongée aux ETM peut réussir à faire progresser la dystrophie musculaire, la maladie de Parkinson et la sclérose en plaques. Les allergies ne sont pas rares et l'association récurrente à long terme avec n'importe quel métal, peut même provoquer des carcinomes (Sankhla *et al.*, 2020)

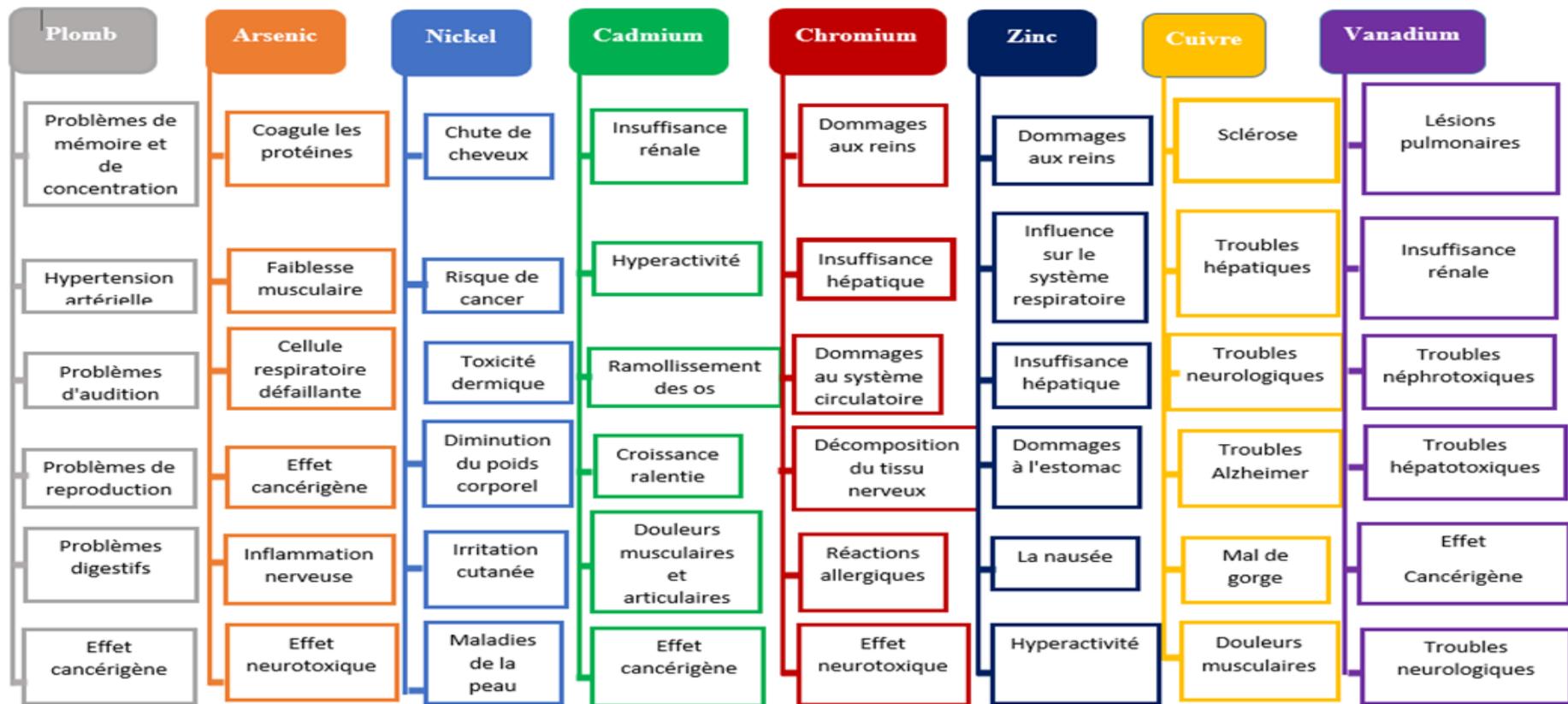


Figure 8: Effets des ETM sur la santé humaine (Sankhla et al., 2020)

III-5. Méthodes d'évaluation de la contamination métallique des sédiments

Les méthodes d'évaluation sont basées sur la détermination de la concentration totale des métaux dans les sédiments. Il s'agit d'évaluer le niveau de contamination par le calcul d'indices quantitatifs et par l'utilisation des valeurs guides de qualité des sédiments basées sur des données écotoxicologiques. La détermination d'indices de contamination nécessite l'utilisation d'un matériel de référence. La croûte continentale supérieure ou inférieure et les roches sédimentaires sont souvent utilisées comme matériels de référence. Les indices décrits ci-après sont les plus utilisés pour l'évaluation de la contamination des sédiments.

III-5-1. Indice de géoaccumulation (I_{géo})

L'Indice de géoaccumulation permet d'évaluer la contamination des ETM dans les sédiments (Xu et al., 2020). La méthode évalue également le degré de pollution métallique en termes de sept classes de contamination (Tableau I) basées sur les valeurs numériques croissantes de l'indice. C'est une grandeur logarithmique. L'indice de géoaccumulation (I_{géo}) proposé par (Muller, 1969) est défini par l'équation 11 suivante :

$$I_{géo} = \text{Log}_2 \left(\frac{C_n}{1,5 * B_n} \right) \quad (11)$$

Où C_n est la concentration mesurée du métal (n) dans les sédiments et B_n, la concentration de fond géochimique du métal (n) dans le sol.

Tableau I : Niveaux de contamination des ETM définis par Muller. (1969)

Classe I _{géo}	Valeur I _{géo}	Intensité de contamination
0	I _{géo} ≤ 0	Pas de contamination
1	0 < I _{géo} < 1	Non contaminé à modérément contaminé
2	1 < I _{géo} < 2	Modérément contaminé
3	2 < I _{géo} < 3	Modérément contaminé à sévèrement contaminé
4	3 < I _{géo} < 4	Sévèrement contaminé
5	4 < I _{géo} < 5	Sévèrement contaminé à extrêmement contaminé
6	I _{géo} > 5	Extrêmement contaminé

La constante 1,5 permet d'analyser les fluctuations naturelles de la teneur d'une substance donnée dans l'environnement ainsi que de très faibles influences anthropiques. La constante 1,5 représente aussi le facteur de correction introduit pour minimiser les effets possibles de variations des valeurs de fond qui peuvent être attribuées à la variation de la lithologie dans les sédiments (Xu et al., 2020).

III-5-2. Facteur d'enrichissement (FE)

Le facteur d'enrichissement indique le nombre de fois qu'un élément est enrichi par rapport à l'abondance de cet élément dans le matériau de référence. Le calcul du FE a été défini comme le rapport de la teneur d'un élément contaminant de l'échantillon à la concentration d'un élément réputé relativement immobile pris comme matériau de référence. Le fer (Fe) fait partie des matériaux de référence largement utilisés dans la littérature (**Ekengele et al., 2017**). Dans cette étude l'aluminium a été pris comme matériau de référence, car il représente un constituant majeur des minéraux argileux et un bon traceur de la fraction fine. Les valeurs de références utilisées sont les valeurs des concentrations en métaux de la croûte continentale supérieure (UCC). Les facteurs d'enrichissement (FE) sont calculés à partir de l'équation 12 (**Sutherland et al., 2004**) :

$$FE = \frac{\left(\frac{CM}{CX}\right) \text{ échantillon}}{\left(\frac{CM}{CX}\right) \text{ valeur de fond}} \quad (12)$$

Où CM est la concentration du métal dans le sédiment et CX, la concentration du métal Al dans le sédiment. Les valeurs du FE sont interprétées en fonction du niveau de contamination. Selon **Sutherland et al. (2004)** si :

- FE < 2, pollution minimale ;
- 2 < FE < 5, pollution modérée ;
- 5 < FE < 20, pollution significative ;
- 20 < FE < 40, pollution élevée ;
- FE > 40, pollution extrême.

Le facteur d'enrichissement est considéré comme un outil efficace pour évaluer la source des contaminants dans l'environnement. Les valeurs FE < 2 indiquent que le métal provient entièrement de matériaux crustaux ou de processus naturels, tandis que les valeurs FE > 2 suggèrent que les sources sont plus probablement anthropiques (**Ekengele et al., 2017**).

III-5-3. Facteur de contamination (FC)

Le facteur de contamination donne une indication du degré de contamination du sol. Pour évaluer quantitativement le niveau de contamination métal par métal dans un échantillon donné, le facteur de contamination est considéré. Cet indice reflète le rapport entre la concentration d'un métal donné ($C_{\text{métal}}$) et son équivalent dans une référence ($C_{\text{référence}}$). Les valeurs des

concentrations en métaux de la croûte continentale supérieure (UCC) sont utilisées comme valeurs de référence. Le FC est calculé selon l'équation 13 :

$$FC = \frac{C_{\text{métal}}}{C_{\text{référence}}} \quad (13)$$

Selon **Hakanson. (1980)** :

- $FC < 1$, indique une faible contamination ;
- $1 \leq FC < 3$, une contamination modérée ;
- $3 \leq FC < 6$, une contamination considérable ;
- $FC \geq 6$ traduit une contamination très élevée.

III-5-4. Indice de charge de pollution (PLI)

L'indice de charge de pollution (PLI) permet d'évaluer la toxicité des sédiments due à la contribution de plusieurs métaux et fournit aux décideurs des informations précieuses sur le degré de pollution de la zone étudiée (**Onjefu et al., 2016**). Il est défini comme la racine nième de la multiplication des facteurs de contamination. L'équation est la suivante :

$$PLI = (FC_1 * FC_2 * FC_3 * FC_4 * \dots \dots \dots FC_n)^{1/n} \quad (14)$$

Où FC est le facteur de contamination de chaque métal, n est le facteur de contamination de l'échantillon de sédiment par l'élément 1, 2, 3, 4 et n, respectivement ; n est le nombre de métaux considérés. Cette méthode dégage deux niveaux de pollution de l'échantillon. Selon **Tomlinson et al. (1980)** si, $PLI > 1$, il y a une pollution métallique ; sinon si $PLI \leq 1$, il n'y a pas de pollution métallique.

CHAPITRE IV : CONTAMINANTS ORGANIQUES

Introduction

Les contaminants organiques présentent une très grande diversité. Ils regroupent entre autres, les pesticides, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles (PCB), les polychlorodibenzo-dioxines (PCDD), les polychlorodibenzo-furanes (PCDF) et les composés organiques volatils (COV) omniprésents dans l'environnement. Dans cette étude, nous nous sommes focalisés sur deux classes de contaminants organiques que sont : les hydrocarbures aliphatiques (n-alcanes) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

IV-1. Rappels sur les hydrocarbures

Les hydrocarbures représentent une faible proportion de la matière organique sédimentaire dans le milieu naturel. Ce sont des composés ubiquistes et représentent entre 65 et 95 % de la plupart des pétroles bruts. Les hydrocarbures sont omniprésents dans les environnements marins et fluviaux et font l'objet d'une grande attention en raison de leur persistance ainsi que de leur caractère cancérigène, mutagène et toxique pour l'environnement et le biote (**Keshavarzifard et al., 2020**). Leur proportion varie selon l'origine de l'hydrocarbure et le raffinage des pétroles bruts. Les hydrocarbures pétroliers peuvent être classés en quatre familles principales, et présentent des proportions variables selon l'origine : les hydrocarbures saturés (30 à 70 %), les hydrocarbures aromatiques et polyaromatiques (20 à 40 %), les composés polaires (5 à 25 %) et les asphaltènes (0 à 10 %) (**Speight et al., 2015**). Les hydrocarbures pétroliers peuvent être classés en fonction de leur forme, de leur structure (linéaires, cycliques) et de leur degré de saturation.

Tableau II : Composition élémentaire des hydrocarbures pétroliers (**Speight et al., 2015**)

Eléments	Carbone	Hydrogène	Azote	Oxygène	Soufre	Métaux
Pourcentage (%)	83,00 à	10,00 à	0,10 à	0,05 à	0,05 à	< 0,10
	87,00	14,00	2,00	6,00	6,00	

Il s'agit d'alcanes non cycliques (ou paraffines), des cycloalcanes (ou naphènes), d'alcènes (ou oléfines) et d'hydrocarbures aromatiques. D'autres constituants mineurs sont également présents dans les hydrocarbures pétroliers, comme des métaux et des composés polaires qui contiennent de l'azote, du soufre ou de l'oxygène. Les molécules polaires de faible masse moléculaire sont appelées des résines, les plus lourdes étant regroupées sous l'appellation d'asphaltènes (**Speight et al., 2015**). Les hydrocarbures pétroliers contiennent principalement des molécules composées d'atomes de carbone et d'hydrogène. Ils possèdent une formule brute de type C_nH_m , où n et m

sont deux entiers naturels. La composition élémentaire des hydrocarbures pétroliers est présentée dans le tableau II.

Par ailleurs, les hydrocarbures se divisent en trois familles. En tenant compte de la tétravalence de l'atome de carbone et de la monovalence de l'atome d'hydrogène, on distingue les hydrocarbures aliphatiques, les hydrocarbures naphthéniques et les hydrocarbures aromatiques.

IV-2. Origine des hydrocarbures pétroliers

Le pétrole est un combustible fossile dont la formation date d'environ 20 à 350 millions d'années. Aussi appelé « huile » ou « pétrole brut », il provient de la décomposition d'organismes marins (principalement de plancton) accumulés dans des bassins sédimentaires, au fond des océans, des lacs et des deltas (**Speight et al., 2015**). Le pétrole a pour origine la substance des êtres animaux ou végétaux, vivants à la surface du globe et particulièrement en milieu aquatique. La matière organique ainsi produite se dépose au fond des mers et des lacs et est incorporée aux sédiments. A mesure que ceux-ci sont enfouis, les constituants organiques se transforment, principalement sous l'action de la température, de la pression, en hydrocarbures dont une partie vient progressivement se concentrer dans les pièges des réservoirs poreux. Si la composition élémentaire globale des pétroles est relativement fixe, la structure chimique de leurs constituants varie plus largement, ce qui entraîne une grande diversité des propriétés physiques (densité, viscosité) ainsi que des teneurs très variables dans les différents types de produits obtenus par raffinage (**Keshavarzifard et al., 2020**).

IV-3. Hydrocarbures aliphatiques

IV-3-1. Différentes familles d'hydrocarbures aliphatiques

IV-3-1-1. Hydrocarbures aliphatiques saturés

Les hydrocarbures aliphatiques saturés sont des molécules à liaisons simples, à chaînes droites uniques, ou à une ou plusieurs ramifications (iso-paraffines). Ils sont appelés aussi n-alcane ou hydrocarbures paraffiniques, de formule générale C_nH_{2n+2} et dont la longueur de la chaîne varie de 5 à 60 atomes de carbone suivant l'origine du pétrole. Les hydrocarbures aliphatiques saturés, constituent une des classes les plus abondantes (10 à 40 % des hydrocarbures totaux d'un brut pétrolier) (**Speight et al., 2015**). Pour cette étude nous nous sommes intéressés aux hydrocarbures aliphatiques saturés possédant entre 7 et 27 atomes de carbones.

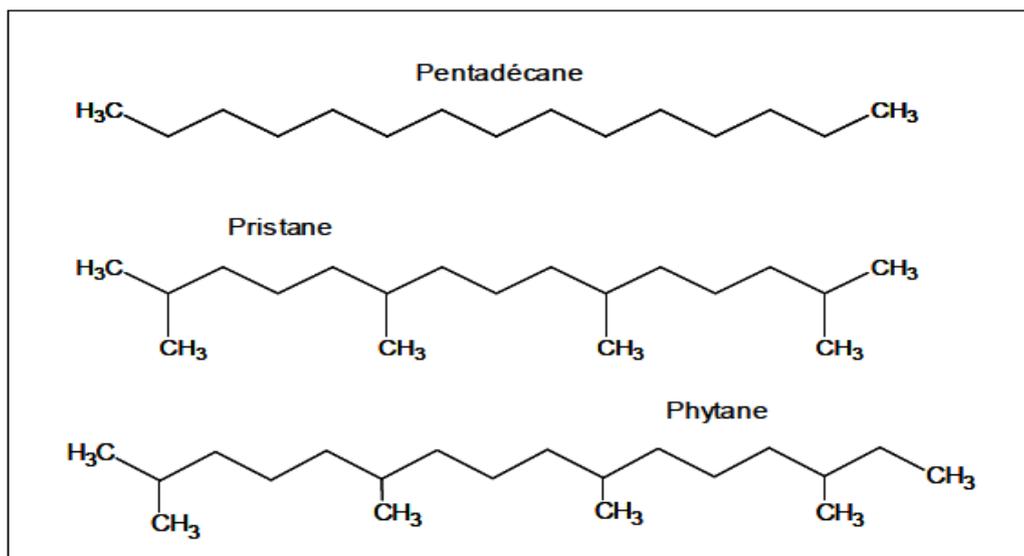


Figure 9: Structures du n-alcane pentadécane et des composés isoprénoïques pristane et phytane (Rostami et al., 2019)

Deux hydrocarbures saturés ramifiés, le pristane (2, 6, 10, 14-tétraméthyl pentadécane) et le phytane (2, 6, 10, 14-tétraméthyl hexadécane) ont également été identifiés dans les fractions aliphatiques comme le présente la Figure 9. Ces deux composés isoprénoïques sont produits par l'altération géologique de la chaîne phytyle de la chlorophylle a et sont moins dégradables que les n-C17 et n-C18 (Rostami et al., 2019).

IV-3-1-2. Hydrocarbures aliphatiques non saturés

Les hydrocarbures aliphatiques non saturés sont des alcanes qui ont au minimum une double (C_nH_{2n}) ou une triple liaison (C_nH_{2n-2}). Ils sont dits oléfiniques ou éthyléniques. Ces composés n'entrent pas dans la composition des pétroles bruts, mais ils peuvent être présents dans les produits raffinés. Ils servent à la synthèse des polymères et sont utilisés comme matériel de base dans de nombreuses synthèses chimiques (Asghar et al., 2016).

IV-3-1-3. Hydrocarbures naphténiques

Les hydrocarbures naphténiques sont des composés à chaîne fermée, formant la série cyclique. Deux ou plusieurs cycles, peuvent se condenser entre eux pour donner des hydrocarbures polycycliques. Ils peuvent représenter entre 30 et 50 % des hydrocarbures totaux d'un pétrole brut (Speight et al., 2015). Les hydrocarbures naphténiques peuvent être saturés (cycloalcanes : C_nH_{2n}), non saturés ou substitués.

IV-3-2. Distribution des n-alcane

Les n-alcane peuvent être d'origine pétrogénique ou produits par une variété importante d'organismes terrestres comme les végétaux supérieurs et aquatiques tels que les bactéries et le phytoplancton (Sojiniu et al., 2012). La Figure 10 illustre les intervalles de distribution ainsi que les composés majoritaires relevés pour les principales sources de n-alcane.

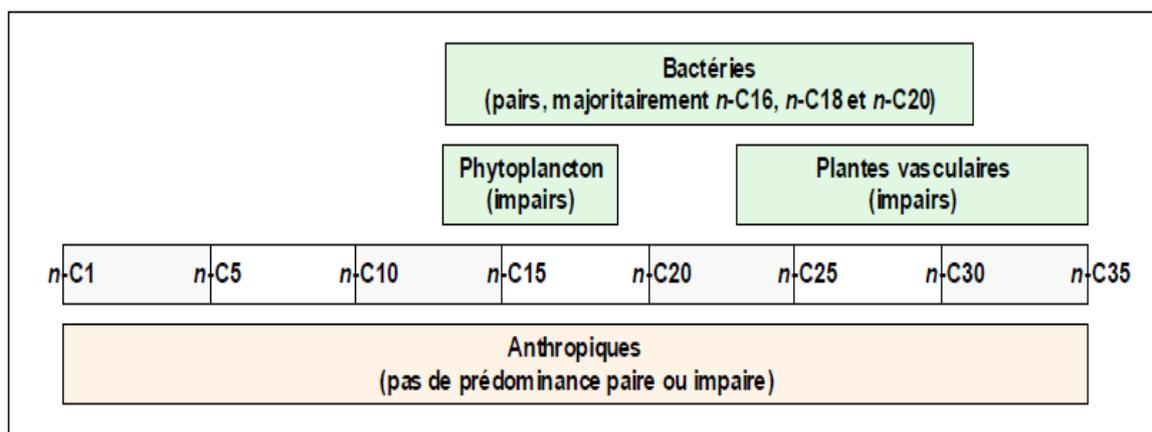


Figure 10: Schéma général de la distribution des n-alcane en fonction de la source (Rocher et al., 2004)

Les n-alcane synthétisés par le phytoplancton ou présents dans les cires cuticulaires des végétaux supérieurs terrestres dérivent de réactions de décarboxylation des acides gras. Ils sont donc caractérisés par une prédominance des n-alcane à nombre impair de carbone (n-C27, n-C29, n-C31, n-C33, n-C35) dans le cas des végétaux supérieurs et n-C15, n-C17, n-C19 pour les algues phytoplanctoniques. Les bactéries sont à l'inverse capables de synthétiser des n-alcane à nombre pair d'atomes de carbones ou de dégrader préférentiellement les n-alcane à nombre impair de carbones (Rocher et al., 2004). Dans le cas des sources anthropiques, la distribution des n-alcane est variable mais ne présente généralement pas de prédominance des n-alcane pairs ou impairs.

Les n-alcane majoritaires sont le plus souvent légers même si certaines sources anthropiques peuvent émettre des n-alcane lourds (Rocher et al., 2004). En plus, Rocher et al. (2004) estiment ainsi que les moteurs diesel ou essence émettent des n-alcane dans une gamme n-C15 à n-C27 (maximum au niveau du n-C20 ou du n-C21). La distribution est similaire pour les huiles lubrifiantes avec un maximum au niveau du n-C19. Le spectre de distribution du diesel s'étend jusqu'au n-C33 avec une prédominance des n-alcane légers (C10 - C23) (Commendatore et al., 2000).

IV-3-3. Sources de contamination par les hydrocarbures aliphatiques

La répartition des sources des hydrocarbures aliphatiques a été effectuée en utilisant les rapports des indices de diagnostic aliphatique (IDA) (LMW/HMW, nC17/Pr, n-C18/Ph, pristane/phytane et le Carbone Préférence Index (CPI)) afin de différencier la source biogène de la source pétrogène (**Gdara et al., 2020**).

IV-3-3-1. Rapport LMW/HMW

L'indice LMW/HMW (hydrocarbures de faible et de haut poids moléculaire) est défini comme le rapport entre la concentration d'alcane LMW (C10 - C23) par rapport à la concentration d'alcane HMW (C24 - C36). Des valeurs de rapport de 1,0 ont été rapportées pour les algues, le plancton et le pétrole, tandis que les bactéries sédimentaires, l'eau de mer, les animaux marins, les plantes supérieures et les sédiments présentent des valeurs relativement plus faibles (inférieures à 1) (**Commendatore et al., 2000; Wang et al., 2020**). Lorsque les valeurs sont supérieures à 1, cela indique la présence d'huiles non biodégradées (**Keshavarzifard et al., 2020**).

IV-3-3-2. Carbone Préférence Index (CPI)

Le Carbone Préférence Index (CPI) est l'indice le plus commun pour la détermination des sources d'hydrocarbures aliphatiques (**Wang et al., 2015**). C'est un indicateur de diagnostic aliphatique couramment utilisé afin de distinguer les sources anthropiques et biogéniques (**Emoyan et al., 2020**). Cet indice est défini comme le rapport des n-alcane à nombre impair de carbones sur les n-alcane à nombres pairs de carbone. Il présente des valeurs comprises entre 0,74 et 1,56 dans le cas des hydrocarbures d'origine pétrolière; tandis que les valeurs CPI comprises entre 3 et 6 sont indicatives de sources biogènes et terrestres (**Emoyan et al., 2020**). Le calcul du CPI peut s'effectuer sur différents intervalles. Le CPI se calcule sur une gamme basse (n-C12 à n-C19) et sur une gamme haute (n-C20 à n-C37) (**Emoyan et al., 2020; Yang et al., 2014**).

IV-3-3-3. Rapports Pristane/Phytane, nC17/pristane et n-C18/phytane

Les rapports de pristane/phytane, n-C17/pristane et n-C18/phytane sont largement utilisés pour l'identification des sources des hydrocarbures dans l'environnement aquatique et pour avoir le taux de dégradation du pétrole (**Liu et al., 2020**). Le pristane est introduit comme un indice d'hydrocarbures provenant de sources biologiques (zooplanctons et/ou organismes marins et oxydation ou réduction de la chlorophylle) (**Zaghden et al., 2017**). Lorsque le rapport Pristane/Phytane est supérieur à 1, cela indique la présence d'hydrocarbures aliphatiques biogéniques (zooplanctons et/ou organismes aquatiques) tandis que le rapport avec une valeur inférieure à 1 implique une dominance d'origine pétrolière. Par conséquent, les rapports plus élevés de n-C17/pristane et nC18/phytane indiquent un apport récent de pétrole (faible niveau de

dégradation moléculaire des hydrocarbures), tandis que les rapports plus faibles de ces indices peuvent indiquer la présence de produits pétroliers dégradés (Gdara et al., 2020).

IV-3-4. Toxicité des hydrocarbures aliphatiques et naphthéniques

Tous les hydrocarbures ne sont pas toxiques. Les hydrocarbures aliphatiques et naphthéniques ont un comportement toxique (Aghadadashi et al., 2017). Ces composés sont cancérigènes et sont considérés par la Directive Cadre sur l'Eau comme des substances dangereuses prioritaires (Wang et al., 2010). Lors des pollutions des eaux continentales, seuls les composés HAP sont susceptibles d'interagir avec l'eau dans l'environnement en raison de leur solubilité, contrairement aux composés aliphatiques et aux naphthènes qui sont insolubles.

IV-4. Hydrocarbures aromatiques

De formule générale C_nH_{2n-6} , les hydrocarbures aromatiques sont caractérisés par la présence d'au moins un cycle à six atomes de carbone, présentant un système particulier de liaison. Cela confère à la molécule une grande stabilité, ainsi que certaines propriétés chimiques, dans les industries cosmétiques, textiles et pharmaceutiques (Aghadadashi et al., 2017). En général, les hydrocarbures aromatiques sont moins abondants que les alcanes, et ne représentent que 10 à 30 % des hydrocarbures totaux d'un brut pétrolier.

IV-4-1. Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont une sorte de contaminants organiques de l'environnement composés de deux ou plusieurs nombres de cycles benzéniques (Liu et al., 2020).

Les HAP constituent un groupe de produits chimiques qui se forment lors de la combustion incomplète du charbon, du pétrole, du gaz, du bois, des déchets ou d'autres substances organiques, comme le tabac et la viande carbonisée (Rodrigue et al., 2020). Ils se trouvent partout et sont pour la plupart de nature hydrophobe, capables de se bioaccumuler dans les tissus des animaux et des humains. Les HAP sont présents dans le sol, l'eau, les sédiments et l'air ambiant. Ils sont omniprésents en raison de leur bioaccumulation et de leur transport à longue distance.

Tableau III : Quelques HAP et leurs usages (Bubu-Davies et al., 2021)

HAP	Usages
Naphthalène (Nap)	Il est utilisé comme insecticide, comme additifs de carburants dans l'industrie automobile, comme solvant et inhibiteur de corrosion dans le secteur pétrolier. Il sert à la fabrication de nombreux produits comme des matériaux de construction, des produits pharmaceutiques, des produits agricoles et d'autres produits chimiques.
Phénanthrène (Phe), Fluoranthène (Fla), Fluorène (Fle)	Ils sont utilisés dans des polymères, des teintures, des pigments, des surfactants, des dispersants, des agents tannants, des solvants, des résines et des ramollissants de caoutchouc.
Pyrène (Pyr)	Le pyrène est utilisé industriellement dans la fabrication de teintures, dans la synthèse de composés optiques utilisés pour leur brillance, comme additif dans les huiles d'isolation électrique.
Anthracène (Ant)	Il est utilisé dans la fabrication de certains colorants et dans les produits de préservation du bois.
Acénaphthène (Ace)	Il est utilisé pour la fabrication de teintures, de plastiques, de diluants, de produits pharmaceutiques, de produits chimiques, de pesticides, le traitement de certains aliments, pigments et diluants pour les produits de préservation du bois.
Chrysène (Chr)	Il est utilisé pour la fabrication de teintures, de produits pharmaceutiques et agrochimiques, il est également utilisé comme fumigeant dans les ménages, comme musée du sol, etc.
Acénaphthylène (Acy)	C'est un constituant du goudron, et on le trouve aussi dans la houille ainsi qu'en très faible quantité dans le pétrole.
Benzo (a) Pyrène (B(a)P)	C'est un composé utilisé comme cancérigène chimique dans des modèles expérimentaux de cancer. Ce composé omniprésent se retrouve dans le goudron de houille, la fumée de tabac et de nombreux aliments, notamment les viandes grillées.

En raison de ces caractères défavorables, les HAP ont attiré l'attention des organismes concernés dans le monde entier. Le tableau III présente quelques HAP et leurs usages. Les HAP sont

généralement classés comme pyrogènes, pétrogènes et biogènes en fonction de leur origine. Ils sont libérés dans l'environnement en grandes quantités par diverses activités humaines et ils peuvent avoir des effets additifs ou synergiques avec d'autres contaminants environnementaux (Ofori et al., 2020).

IV-4-2. Propriétés physiques, chimiques et structure des HAP

Les HAP sont considérés comme des molécules apolaires (Figure 11). Ils sont répertoriés comme des substances prioritaires par la directive-cadre européenne sur l'eau.

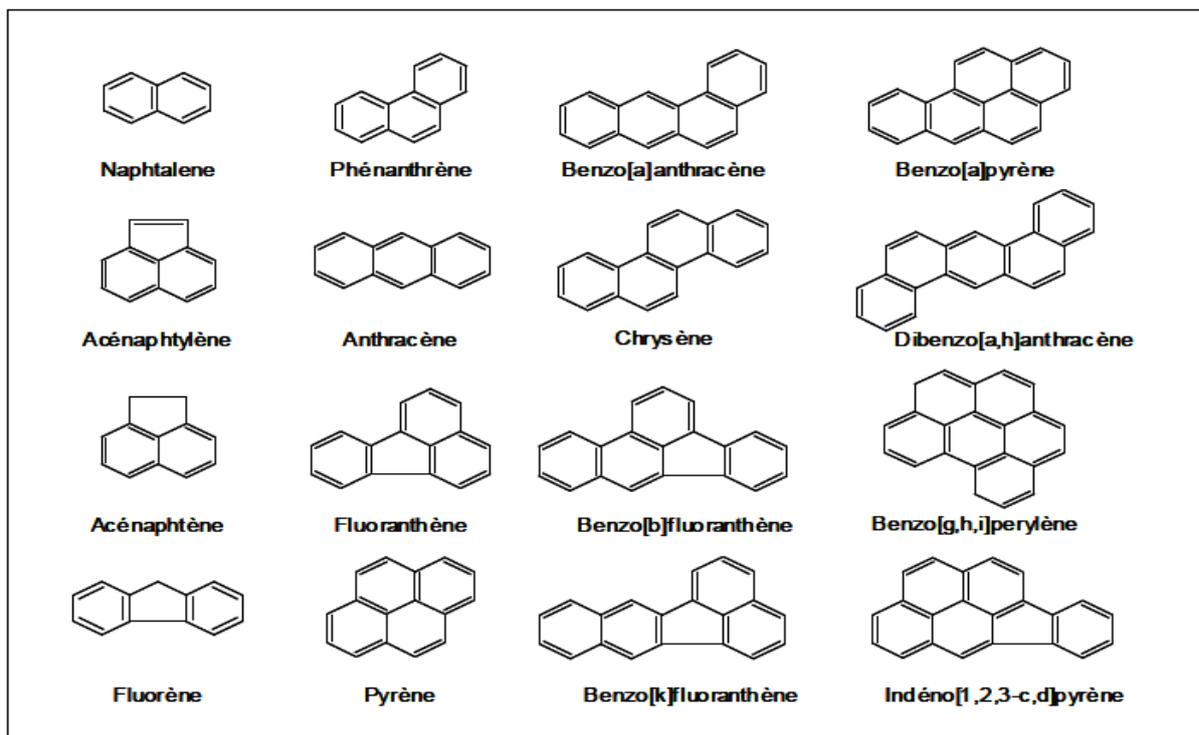


Figure 11: Structures moléculaires de quelques hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (Bubu-Davies et al., 2021)

Il existe environ une centaine de HAP identifiée dans l'environnement. Seulement seize (16) HAP ont été réglementés en tant que polluants organiques prioritaires par l'Agence américaine de protection de l'environnement (US EPA) et donc présentent un intérêt dans la surveillance environnementale. (Balgobin et Singh, 2019).

Selon le nombre de cycles benzéniques, on peut classer les HAP en HAP "légers" (≤ 3 cycles) et HAP "lourds" (≥ 4 cycles). Les propriétés physiques et chimiques des HAP dépendent de leurs structures et de leurs masses moléculaires (Liu et al., 2020).

Ces propriétés conditionnent leur devenir et leur distribution dans l'environnement. Leur caractère hydrophobe augmente avec le nombre de cycles aromatiques, alors que leur solubilité diminue. Les faibles pressions de vapeur des HAP leur confèrent une faible volatilité qui diminue

avec le poids moléculaire, à l'exception du naphthalène, qui peut se volatiliser de la surface de l'eau ou du sol (**Hadibarata et al., 2019**).

IV-4-3. Sources de contamination des HAP

La production des HAP est associée à la combustion incomplète de matières contenant du carbone et de l'hydrogène, telles que le charbon, le pétrole brut, le bois, le gaz, ainsi que la combustion de polypropylène et de polystyrène, de déchets communaux et industriels, et de pneus usagés (**Balgobin et Singh, 2019**). Les HAP peuvent être utilisés comme traceurs géochimiques anthropiques et sont utilisés pour identifier les origines des polluants. Les sources des HAP sont largement considérées comme très importantes pour l'étude de leur transport et de leur utilisation. Les HAP dans l'environnement proviennent typiquement d'un mélange constitué de sources naturelles et anthropiques appartenant à trois catégories: pétrogénique, pyrogénique et diagénétique (**Liu et al., 2020**). Il a été démontré que les apports de sources naturelles qui comprennent les feux de forêts, les éruptions volcaniques et les suintements pétroliers naturels sont relativement négligeables dans les environnements contemporains (**Agbozu et al., 2020**). En revanche, les sources anthropiques priment et parmi elles la combustion de biomasse (bois) et de combustibles fossiles (charbon et pétrole) contribuent de façon beaucoup plus significative que les déversements et les accidents pétroliers. L'apport de HAP d'origine pétrogénique est généralement ponctuel et confiné localement. Dans les sédiments marins, une partie plus ou moins importante des HAP résulte de processus de diagenèse de la matière organique (phytoplancton ou résine de plantes terrestres) (**Rullkötter et al., 2006**). La contribution de ces HAP dite « diagénétique » est également associée à une échelle locale. Différents rapports entre les HAP de faible et de forte masse moléculaire ont été utilisés pour analyser les principales sources d'émission de ce composé dans les sols et les sédiments pour déterminer si les sources prédominantes sont pyrogènes ou pétrogènes (**Balgobin et Singh, 2019**). Au voisinage de zones fortement industrialisées et urbanisées, les hydrocarbures d'origines anthropiques semblent prédominer sur ceux d'origines naturelles (**Asghar et al., 2016**).

IV-4-4. Effets écotoxiques des HAP

Il y a eu une prise de conscience alarmante sur la préoccupation des HAP pour la santé humaine, même à des concentrations infimes. Les HAP ont tendance à augmenter avec le temps. Ils sont connus pour être cancérigènes, mutagènes, tératogènes et peuvent avoir des effets néfastes sur la santé humaine, la faune, la flore et la vie aquatique comme le montre le tableau IV.

Tableau IV : Effets des HAP sur la santé (Bubu-Davies et al., 2021)

HAP	Effets
Naphthalène (Nap); Benzo (b) Fluoranthène (B(b)F)	Toxique, cancérigène ; tumeurs du tractus gastro-intestinal et des poumons.
Pyrène (Pyr)	Toxique.
Anthracène (Ant)	Toxique, sensible à la peau, irrite les yeux, nausées, vomissements, diarrhée.
Acénaphylène (Acy); Benzo (a) anthracène (B (a) A)	Toxique, irrite les yeux, cancérigène, malformations cardiaques, asthme infantile, irritations cutanées.
Benzo (a) Pyrène (B (a) P)	Toxique, irrite les yeux, cancérogène avéré (groupe 1).
Dibenz (a, h) anthracène (DB (ah) A)	Toxique, tumeurs du sein, des poumons, cancérigène probable (groupe 2A du CIRC), irrite la peau et les yeux, dégradation des globules rouges, malformations cardiaques, asthme infantile, nausées, vomissements et diarrhée.
Acénaphène (Ace), Fluorène (Fle)	Faible toxicité.
Fluoranthène (Fla), Benzo (k) Fluoranthène B (k) F, Indeno (1,2,3,cd) Pyrène (IND), Benzo (g,h,i) Pérylène (B (ghi) P)	Cancérigène.

*CIRC : Centre International de Recherche sur le cancer.

En raison de leurs caractéristiques toxiques, persistantes, mutagènes et cancérigènes, les HAP sont dangereux pour le biote et les environnements et sont potentiellement préjudiciables à la santé humaine. Les organismes aquatiques bioaccumulent les HAP car ils ont des membranes qui sont facilement pénétrées par les HAP en raison de leur lipophilie. Par conséquent, l'absorption alimentaire des HAP par le biais des poissons et de l'eau est un problème de santé publique (Tongo et al., 2017). En raison de l'effet toxique, du risque pour la santé humaine et de leur persistance dans l'environnement, il est important de surveiller leurs concentrations. En dehors des sols fortement contaminés par les HAP, les invertébrés terrestres sont probablement affectés par les HAP du sol. Les différentes voies par lesquelles les mammifères peuvent absorber

les HAP sont l'inhalation, le contact cutané et l'ingestion. En outre, les plantes peuvent également absorber les HAP du sol contaminé via les racines et les transloquer à leur tour vers d'autres parties de la plante. Les facteurs qui régulent les taux d'absorption des HAP par les plantes sont la concentration, la solubilité dans l'eau, leur état physico-chimique et le type de sol. Les effets phytotoxiques déclenchés par les HAP sont rares. Les niveaux de HAP trouvés dans les poissons et les crustacés sont supposés être beaucoup plus élevés que dans l'environnement naturel. La bioaccumulation a également été signalée chez les invertébrés terrestres (Tongo et al., 2017).

Conclusion partielle

La pollution chimique est liée à la présence de substances indésirables ou dangereuses provoquant des déséquilibres chimiques de l'eau et donc des sédiments. Cette étude bibliographique a permis de mettre en exergue la présence de polluants chimiques (organiques et métalliques) dans la colonne d'eau et les sédiments qui contribuent à la pollution des écosystèmes marins de la zone côtière ivoirienne. Plusieurs chercheurs ont montré que la présence des hydrocarbures et des métaux sont sources d'énormes problèmes environnementaux favorisant la dégradation de la qualité de l'eau et des sédiments. En effet, les sédiments contaminés peuvent avoir des effets toxicologiques pour la plupart sur les espèces d'organismes vivants dans les sédiments et atteindre à leur vie. Pour se faire des méthodes d'évaluation de ses polluants dans l'eau et les sédiments s'avèrent donc plus que nécessaires à savoir l'indice de géoaccumulation (I_{geo}), le facteur d'enrichissement (FE), le facteur de contamination (FC), l'indice de charge de pollution (PLI), le degré de contamination modifié (mCd), la toxicité aiguë potentielle (UT) et l'indice de risque potentiel (IR). Les contaminants organiques que sont, les hydrocarbures aliphatiques (n-alcanes) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) permettent de réaliser la distribution des n-alcanes, de s'assurer de la source de contamination dans les sédiments à travers des indices de rapports diagnostiques (LMW/HMW, Carbone Préférence Index (CPI), Pristane/Phytane, nC17/pristane et n-C18/phytane) afin d'évaluer le niveau de contamination et de toxicité sur le biote. Il a été démontré que les données actuelles des teneurs des polluants chimiques dans les sédiments peuvent être comparées aux valeurs guides de qualité des sédiments « SQG » pour confirmer le niveau de toxicité et évaluer les risques écologiques. Les méthodes statistiques multivariées (analyse de corrélation de Pearson et analyse en composantes principales (ACP)) peuvent permettre d'établir les relations entre les polluants chimiques, afin de prédire les sources communes pour une meilleure identification des facteurs polluants.

DEUXIÈME PARTIE :
MATÉRIEL ET MÉTHODES

CHAPITRE V : MATÉRIEL

Introduction

Ce chapitre présente l'essentiel du matériel utilisé pour la caractérisation des paramètres physiques et chimiques de l'eau, mais également pour la caractérisation des polluants métalliques et organiques dans les sédiments.

V-1. Zone d'étude

La zone d'étude choisie se situe le long du littoral Ivoirien (Figure 12). Elle s'étend sur une longueur de 204 kilomètres allant de Toukouzou-Hozalem à Assinie, entre la latitude 5°15'0" N - 5°00'0" N et la longitude 4°35'0" W - 3°20'0" W. Cette zone est exposée à divers facteurs anthropiques (pêche intensive, activités industrielles, activités pétrolières, destruction des mangroves et démographie galopante) et surtout naturels (érosion des plages, élévation du niveau de la mer, ondes de tempête).

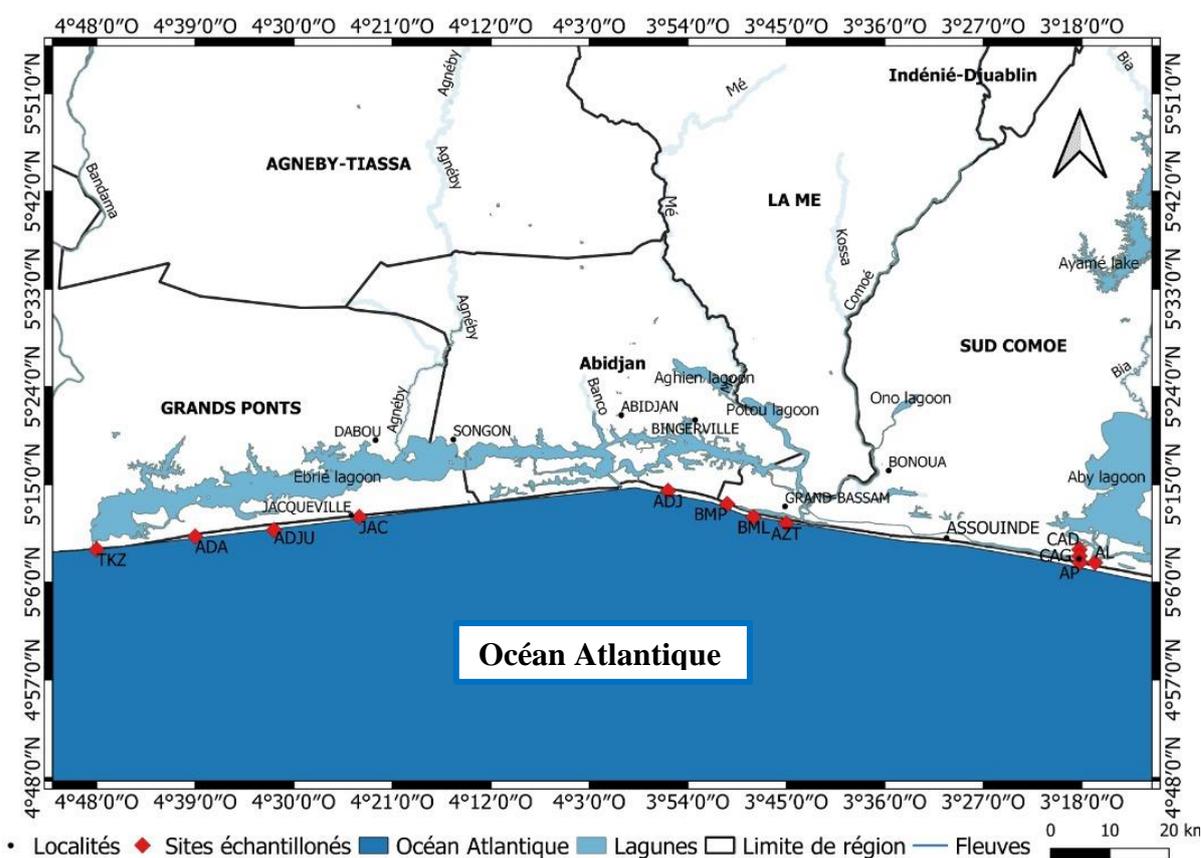


Figure 12 : Carte de localisation de la zone du littoral (Toukouzou Hozalem – Assinie)

Les menaces sur le littoral dues à l'activité humaine sont nombreuses. Il s'agit notamment de la pollution causée par l'urbanisation, la surpopulation et l'industrialisation des côtes. On note également la pollution chimique et organique, la pollution microbienne, la pollution due aux hydrocarbures et enfin la pollution atmosphérique. Les sources les plus connues de la pollution

organique sont les rejets industriels et les divers déchets domestiques. Les sources les plus importantes de pollution par les hydrocarbures sont généralement le déballastage des pétroliers ou les opérations de manutention des cargaisons. Il existe également une pollution due à l'exploration et à l'exploitation du pétrole brut au large de la Côte d'Ivoire qui se manifeste par la présence des boules de goudron sur les plages.

V-2. Sites de prélèvement

Dans cette étude, 12 sites d'échantillonnages ont été sélectionnés et numérotés comme suit : Toukouzou (TKZ), Addah (ADDA), Adjué (ADJU), Jacqueville (JAC), Adjouffou (ADJ), Bassam-Modeste Plage (BMP), Bassam-Modeste Lagune (BML), Azurety (AZT), Assinie-Plage (AP), Assinie-Lagune (AL), Assinie Canal Droite (ACD), Assinie Canal Gauche (ACG) (Tableau V). Ces sites ont été choisis en raison des activités anthropiques intenses (transports maritimes, activités industrielles, activités pétrolières, tourisme, pêche...) qui sont susceptibles de contaminer les sédiments en ETM et en polluants organiques. Dans la zone de Jacqueville à Toukouzou, la profondeur d'eau de l'estuaire varie entre 5 et 15 m ; dans la zone d'Assinie, la profondeur d'eau au niveau du canal varie entre 5 et 45 m.

Tableau V : Coordonnées géographiques des sites d'échantillonnages

Site	Code	Latitude	Longitude
	TKZ	5° 9' 4,260" N	4° 48' 9,000" W
	ADA	5° 10' 22,080" N	4° 39' 8,940" W
	ADJU	5° 11' 16,440" N	4° 32' 23,940" W
	JAC	5° 12' 6,780" N	4° 24' 27,120" W
	ADJ	5° 14' 37,080" N	3° 55' 49,500" W
Littoral	BMP	5° 13' 18,459" N	3° 50' 31,482" W
(Toukouzou	BML	5° 12' 32,480" N	3° 48' 34,465" W
Hozalem –Assinie)	AZT	5° 11' 52,740" N	3° 45' 25,140" W
	CAD	5° 9' 0,000" N	3° 18' 13,629" W
	CAG	5° 8' 28,119" N	3° 18' 19,149" W
	AP	5° 7' 49,406" N	3° 18' 17,493" W
	AL	5° 7' 57,600" N	3° 17' 13,740" W

Toutes les zones du littoral ont une bathymétrie de 0 m. Un GPS (Global Positioning System) portatif a été utilisé pour déterminer les coordonnées géographiques de tous les points de prélèvement d'eau et de sédiments. Les coordonnées géographiques de ces sites de prélèvements sont consignées dans le tableau V.

Les échantillons sont composés de sédiments et d'eaux. Les échantillons de sédiments ont été prélevés à l'aide d'un échantillonneur Van Veen au niveau des lagunes et d'une spatule en polyéthylène le long du littoral, puis placés dans des bouteilles en verre préalablement lavées et rincées à l'eau déionisée. Les échantillons d'eaux (Figure 13) ont été prélevés à l'aide de bouteilles en verre d'un litre préalablement lavées et rincées à l'eau déionisée.



Figure 13: Echantillonnage d'eau et de sédiments le long du littoral

V-3. Appareillage

V-3-1. Sonde multi-paramètre portatif de type pH/cond 340i set b

Les paramètres physiques se rapportent aux paramètres dont l'objet est la mesure d'une caractéristique physique de l'eau.



Figure 14: Sonde multi-paramètre portatif de type pH/cond 340i set b

Ils ont été mesurés à chaque point de prélèvement à l'aide d'une sonde multi-paramètre portatif de type pH/Cond 340i set b, (WTW, Angleterre, Figure 14) équipée d'un microprocesseur qui permet de déterminer les paramètres tels que le pH, la température, la conductivité électrique, le taux de sels dissous (TDS), la salinité et l'oxygène dissous.

V-3-2. Spectrophotomètre DR 2800

Le spectrophotomètre DR 2800 est un appareil multifonction (Figure 15 ; HACH, USA) permettant de déterminer plusieurs paramètres en fonction du kit de réactifs utilisés. Il est destiné à identifier les composés chimiques présents dans l'eau, par balayage de longueurs d'onde. Il permet de donner la concentration de ces espèces dans l'eau analysée.



Figure 15: Spectrophotomètre DR 2800

V-3-3. Four

La teneur en matière organique a été déterminée par la méthode de la perte au feu à l'aide d'un four de marque CX-GF20/30VT d'origine Chinoise (Figure 16). Il a une température minimale de 30 °C et une température maximale de 3 000 °C. Avec un taux de chauffage de 550 °C/min, et une puissance de chauffage de 60 KW, ce four a permis de déterminer le pourcentage en matière organique (% MO).



Figure 16: Four (CX-GF20/30VT)

V-3-4. Calcimètre Bernard

L'estimation du taux de carbonate de calcium contenu dans les échantillons a été réalisée à l'aide du calcimètre Bernard (1967) (Figure 17).



Figure 17: Calcimètre Bernard

Le principe consiste à attaquer à froid les sédiments avec l'HCl dilué à 10 % afin de déterminer le volume de CO₂ dégagé dans le tube nanométrique du calcimètre Bernard.

Le calcimètre Bernard est composé d'une burette de dosage de 100 mL, d'une ampoule de forme sphérique avec robinet, d'un tuyau souple à couper en 2, d'un erlenmeyer de 100 mL,

d'un bouchon avec tube coudé en verre, d'un bouchon avec tube droit en verre, d'un thermomètre.

La mesure du CO₂ produit par action de l'acide chlorhydrique sur une masse de terre connue, permettra la détermination de la masse de calcaire ayant réagi et donc la teneur en calcaire de l'échantillon analysé.

V-3-5. Loupe binoculaire

La loupe binoculaire est un instrument qui permet d'obtenir une image agrandie en relief avec l'objet observé, à travers deux oculaires (Figure 18).



Figure 18: Loupe binoculaire pour la description lithologique

Elle permet d'observer les sédiments et de décrire leur texture et ne demande aucune préparation. La loupe binoculaire a un grossissement de 10 à 100.

V-3-6. Tamiseuse

Une tamiseuse vibrante (Figure 19) avec une colonne de quinze (15) tamis de type AFNOR a été utilisée pour l'analyse granulométrique afin d'étudier la répartition des tailles des grains. Elle est liée à un ordinateur qui permet de calculer automatiquement les pourcentages des différents constituants granulométriques.



Figure 19: Tamiseuse (AS 200 Control) vibrante à une colonne de quinze tamis (AFNOR)

V-3-7. Spectrométrie de fluorescence X (XRF)

La fluorescence X est une technique reconnue pour l'analyse des éléments traces dans les matériaux géologiques, les sols et les boues préparées sous forme de granulés pressés. Le SPECTRO XEPOS (modèle AMETEK, France) (Figure 20) est un spectromètre XRF de paillasse conçu pour les analyses multi-élémentaires afin d'identifier et de quantifier les éléments chimiques présents dans un échantillon.



Figure 20: Spectromètre de fluorescence X (XRF)

V-3-8. Extracteur soxhlet

Le système soxhlet (Figure 21) est composé d'un extracteur, d'un réfrigérant et d'un ballon à fond rond de 500 mL. Cet appareil est fait de matière en verre permettant l'extraction d'une espèce chimique contenue dans une poudre solide par un solvant continu. L'extracteur comporte un tube permettant la vidange automatique du réservoir. A l'intérieur de l'extracteur soxhlet on introduit une cartouche en cellulose (33 × 118 mm) dans le réservoir contenant 50g de poudre de sédiments qui ont été broyés, tamisés précédemment et qui ont été bouchés avec de la laine de verre pour éviter tout reflux. L'extraction a été réalisée à partir d'un mélange de solvants organiques de 400 ml c'est-à-dire de dichlorométhane (99,8% de pureté) et de méthanol (99,9% de pureté) dans une proportion de (300 : 100 volume/volume) pendant 24h avec quelques quelques pierres ponce qui ont été ajoutées et chauffées afin de permettre l'évaporation du solvant. Ces dernières ont pour but de créer des centres d'ébullitions douces grâce à leurs nombreux micropores.



Figure 21: Extracteur Soxhlet

V-3-9. Appareil de filtration sous vide

L'appareil de filtration sous vide (Figure 22) a permis de séparer les particules solides qui se trouvent dans le liquide extrait à l'aide d'un papier filtre.

Principe

La trompe à eau est reliée au robinet. La fiole à vide est maintenue à l'aide d'une potence et est reliée à la trompe à eau à l'aide d'un tuyau souple. Une dépression dans l'erenmeyer est

créée par un appel d'air. Le mélange à filtrer est alors aspiré au travers du papier filtre afin de retirer les fines particules. On a utilisé le dichlorométhane comme solvant de rinçage et on a récupéré le filtrat limpide.

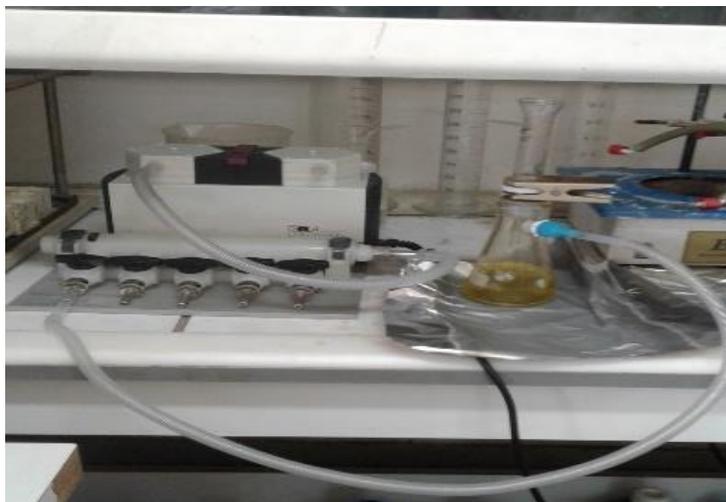


Figure 22: Appareil de filtration sous vide (LABOPORT, KnF Neuberger ; Germany)

V-3-10. Évaporateur rotatif

L'évaporateur rotatif (rotavapor) (Figure 23) permet de distiller rapidement les solvants, dans le but de concentrer partiellement une solution. Le principe de cet appareil est basé sur la distillation simple sous vide, ce qui permet d'éliminer rapidement de grandes quantités de solvant.

Principe

On concentre une grande partie du solvant à l'aide du rotavor à une température maximale de 30°C sous un vide maximum de 200mbar.

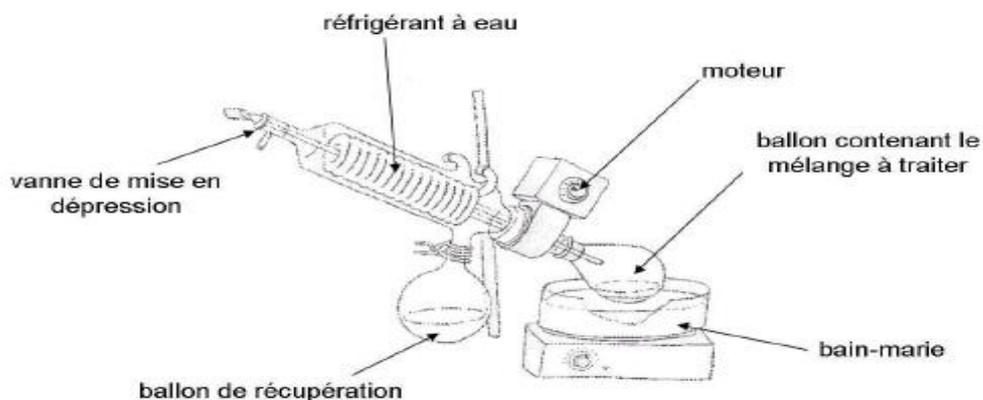


Figure 23: Evaporateur rotatif (IKA, Germany)

Le solvant n'est pas évaporé complètement afin d'éviter la perte de molécules légères. Le solvant a été évaporé jusqu'à garder environ 20 à 30ml de solvant dans le ballon. La pompe a permis de créer un vide dans le ballon afin de diminuer la température d'évaporation du solvant. Ce dernier est alors récupéré dans un ballon de récupération.

VI-3-11. Chromatographie sur colonne

La technique de la chromatographie sur colonne (Figure 24) est une chromatographie en phase liquide qui a pour but de séparer et purifier les différents constituants d'un mélange.

➤ Préparation de la silice et de l'alumine

La silice et l'alumine ont été lavées deux fois avec un mélange de méthanol et de dichlorométhane (50/50 en volume) puis ont été séchées et conservées dans des erlenmeyers à col rodé. La silice et l'alumine ont été activées dans un four à 120°C pendant une nuit. Elles ont été conservées de façon hermétique pendant 24 heures avant utilisation.

➤ Préparation de la colonne de silice et alumine

Les colonnes en verre (dimensions 1 cm de diamètre x 30 cm de longueur) ont été préalablement séchées et les robinets en téflon ont été nettoyés au bain à ultrason dans du méthanol pur. La laine de verre a été placée au fond de la colonne. Les colonnes ont été rincées une fois au méthanol puis deux fois à l'hexane (99,1% de pureté).

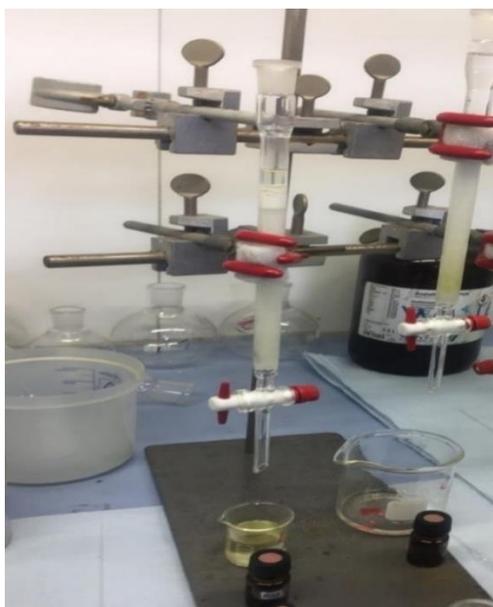


Figure 24: Colonnes chromatographiques de purification (gel de silice / alumine)

La colonne a été remplie à environ 3/4 avec du gel de silice puis à l'aide de l'entonnoir, il a été ajouté de l'alumine à 1/4 au-dessus du gel de silice en gardant toujours un excès de n-hexane au-dessus des couches. Une spatule de sulfate de sodium anhydre (Na_2SO_4) a été introduite dans la colonne au-dessus de l'alumine.

Pendant cette étape et tout le long de la purification, la colonne chromatographique ne doit jamais dessécher. L'extrait purifié a été transféré dans un pilulier de 10ml pré-pesé et étiqueté.

VI-3-12. Turbovapeur

Le turbovapeur (Figure 25) a permis de sécher le liquide de purification sous flux d'azote (N_2 de pureté 99,999%) à 38°C jusqu'à environ 1ml. Enfin, à l'aide d'une pipette pasteur la fraction concentrée a été transvasée dans un pilulier de 2 ml pré-pesé et étiqueté puis passée à l'analyse au GC-MS.



Figure 25: Turbovapeur (CALIPER, USA)

VI-3-13. Chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (GC-MS)

Le Chromatographe en phase gazeuse (GC) est couplé à un détecteur quadripôle (spectromètre de masse Perkin Elmer clarus 600) avec une source d'ionisation par impact électronique (EI) (Figure 26). Le système GC-MS est équipé d'une colonne HP 5MS Agilent 19091S-433UI (30 m x 250 μm x 0,25 μm). L'injecteur automatique de type Split/Splitless est à programmation de température avec un passeur automatique d'échantillons de 108 positions.

L'ensemble du système est piloté par un ordinateur muni d'un logiciel de traitement des données « TurboMass » et d'un logiciel de gestion des bases de données « Ms Search ». Deux modes d'acquisition complémentaires permettent une identification et une quantification précise des échantillons.



Figure 26: Chromatographe en phase gazeuse (Perkin Elmer Clarus 680) couplé à un spectromètre de masse Perkin Elmer clarus 600

Le mode qualitatif (mode FULL SCAN) permet l'identification des composés présents dans l'échantillon par comparaison avec les spectres de masse disponibles dans les banques de données. Le mode quantitatif (mode SIM « Single Ion Monitoring ») permet d'augmenter la sensibilité, d'améliorer grandement la sélectivité et la limite de détection en réduisant le bruit de fond.

L'identification des HAP est réalisée par l'acquisition du courant ionique total (TIC) et des spectres de masses complets, ainsi que par comparaison aux temps de rétentions chromatographiques déterminés pour les étalons des composés purs. L'ensemble présente une interface avec une station informatique de pilotage, d'acquisition et de traitement des données.

VI-3-14. Chromatographe en phase gazeuse à détecteur d'ionisation de flamme (GC-FID)

La chromatographie en phase gazeuse à détecteur d'ionisation de flamme (GC-FID) est une technique de séparation des molécules d'un mélange gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. Elle se fait à l'aide d'un chromatographe (Figure 27). Elle a pour rôle d'identifier les différentes molécules des saturés, afin de renseigner sur les caractéristiques relatives de l'huile présent dans un échantillon. Le principe de fonctionnement

de cet appareil est basé sur deux phases ; la phase mobile (l'hélium) et la phase stationnaire (grains de silice). Il est principalement composé d'un four, d'un système d'injection, d'une colonne capillaire, d'un système de détection, d'un logiciel (Clarity) et d'un système de détendeur-régulateur.



Figure 27: Chromatographe en phase gazeuse à détecteur d'ionisation de flamme (Agilent Technologies 6850)

Lors de l'injection manuelle, la seringue traverse une pastille en caoutchouc appelée septum pour se retrouver dans une petite chambre en amont de la colonne appelée injecteur. Celui-ci est traversé par le gaz porteur, ainsi les différents composés de l'échantillon vont être emportés par le gaz porteur à travers la colonne et se séparer les uns des autres en fonction de leurs affinités avec la phase stationnaire.

CHAPITRE VI : MÉTHODOLOGIE

Introduction

Plusieurs méthodes d'analyses décrites dans ce chapitre ont servi à aboutir à la détermination des paramètres physiques et chimiques des échantillons d'eau et de sédiments qui seront exploités dans l'interprétation de cette étude.

VI-1. Échantillonnage

Les activités d'échantillonnage ont été réalisées de novembre 2017 à février 2019 en six campagnes sur quatre saisons : une grande saison sèche de janvier à mars (GSS) ; une grande saison des pluies d'avril à juin (GSP) ; une petite saison sèche de juillet à septembre (PSS) et une petite saison des pluies d'octobre à décembre (PSP). Les échantillons de sédiments et d'eaux ont été prélevés à une profondeur de 10 à 50 cm. Ainsi, pour chaque point d'échantillonnage une bouteille d'un litre a été immergée à environ 50 cm. Au total, cent quarante-quatre (144) échantillons (72 échantillons de sédiments et 72 échantillons d'eau) ont été prélevés et transportés dans des glacières réfrigérées à 4°C. Ces échantillons ont été conservés au congélateur jusqu'à leur analyse.

VI-2. Détermination des paramètres physiques et chimiques des échantillons d'eau

L'ensemble des méthodes utilisées pour la détermination des paramètres physiques et chimiques est résumé dans le tableau VI.

Tableau VI : Méthodes d'analyses des paramètres physiques et chimiques

Paramètres physiques et chimiques de l'eau	Appareillage	Normes
Température (°C)		AFNOR NF T90-008
Potentiel d'hydrogène (pH)	Sonde multi-paramètre portatif de type pH /Cond 340i set b	AFNOR NF ISO 10523
Conductivité électrique (CE)		AFNOR NF EN 27888
Solides dissous totaux (TDS)		
Salinité (‰)		
Oxygène dissous (OD)		AFNOR NF EN 25813
Nitrates (NO ₃ ⁻)		AFNOR ISO 7890-3
Nitrites (NO ₂ ⁻)		AFNOR ISO 7890-3
Ammonium (NH ₄ ⁺)		AFNOR ISO 6778
Orthophosphate (PO ₄ ³⁻)	DR 2800	AFNOR NF T90-023
Phosphore Total		AFNOR ISO 6878
Azote Total		
Sulfates (SO ₄ ²⁻)		AFNOR (T90-040)
Demande biochimique en oxygène (DBO ₅)		AFNOR NF EN 1899

VI-3. Détermination de la matière organique (MO) dans les sédiments

La teneur totale en matière organique (MO) a été déterminée en utilisant la méthode de la perte au feu (**Khan et al., 2016**). La perte au feu est une valeur estimative et peut être considérée comme la teneur en éléments volatiles. Pour la détermination de la matière organique (MO), 4 g d'échantillons ont été calcinés dans le four à 550 °C pendant 4 h et à 950 °C pendant 2 h. La matière organique, a été déterminée à l'aide de l'équation 15 :

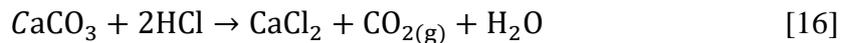
$$MO (\%) = \left(\frac{B - C}{B} \right) * 100 \quad (15)$$

Où B et C sont respectivement les masses des sédiments séchés avant et après la combustion dans le four.

VI-4. Détermination du taux de carbonate de calcium dans les sédiments

L'analyse calcimétrique permet de mesurer la teneur en carbonate de calcium (CaCO₃) d'un sédiment (**Vatan, 1967**). Elle consiste à attaquer le sédiment avec de l'acide chlorhydrique (HCl) à froid dilué à 10% et à mesurer le volume de dioxyde de carbone (CO₂) dégagé dans

le tube manométrique gradué. La réaction se produisant à l'attaque a pour équation bilan (I) suivante :



Un tableau de correction (température - pression) permet de passer du volume de dioxyde de carbone dégagé à la teneur, en pourcentage de carbonate de calcium. L'appareil utilisé est le calcimètre Bernard.

➤ Principe de base

« Le sédiment est d'abord broyé dans un mortier en porcelaine et ensuite tamisé avec un tamis de maille 250µm. On obtient ainsi une poudre fine. On pèse 1 g de cette poudre que l'on verse dans un erlenmeyer de 100 cm³. On verse de l'acide chlorhydrique (HCl) à froid dilué à 10% dans un tube à essai. On insère avec délicatesse le tube à essai dans l'erlenmeyer contenant déjà le sédiment à analyser, sans verser l'acide sur le sédiment. L'erlenmeyer est ensuite fermé hermétiquement avec le bouchon relié au tube gradué du calcimètre. On équilibre les niveaux d'eau salée du tube gradué et de l'ampoule du calcimètre Bernard en abaissant plus ou moins celle-ci. On note alors le volume V1 sur le tube gradué. On incline l'erlenmeyer de façon à répandre l'acide sur le sédiment, tout en le tenant par le haut du col pour éviter un échauffement qui dilaterait le gaz. On agite lentement l'erlenmeyer afin d'accélérer la réaction. Lorsque la réaction est terminée, on lit sur le tube gradué du calcimètre la division sur laquelle s'est arrêté le liquide, on note alors le volume V2 tout en amenant au même niveau les liquides dans l'ampoule et dans le tube manométrique. On note également la température dans l'erlenmeyer au cours de la réaction. Le volume de dioxyde de carbone dégagé, en cm³, est donc :

$$V (\text{CO}_2) = V_2 - V_1 \quad [17]$$

Pour avoir le pourcentage de carbonate de calcium, on multiplie le volume de CO₂ dégagé par le coefficient du tableau de correction (K t/p) correspondant à la température dans l'erlenmeyer (24°C), à la pression atmosphérique et au coefficient de masse (Voir annexe).

VI-5. Analyse lithologique

L'analyse lithologique a permis la description des sédiments (argile, sable, limon) à l'aide de la loupe binoculaire, en fonction du type de sédiment observé. Un certain nombre de critères de description a donc été pris en compte (Thior et al., 2019). Il s'agit de la transparence, de la teinte, de la couleur et de la taille.

VI-6. Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique a été effectuée principalement sur les fractions de sédiments du littoral. Après un lavage avec de l'eau de robinet, les échantillons ont été attaqués par du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) à 50 % et du chlorure d'hydrogène (HCl) à 30 % avant d'être séchés à l'étuve à 60° C pendant deux heures. Après le séchage, la loupe binoculaire a été utilisée pour trier les échantillons afin d'enlever les éléments indésirables (micas, bois, coquilles de crustacés, grès, ...). L'échantillon « propre » a été pesé pour avoir la masse totale et déversé ensuite sur la colonne de quinze (15) tamis de mailles décroissantes 2000 µm, 1250 µm, 1000 µm, 800 µm, 630 µm, 500 µm, 400 µm, 315 µm, 250 µm, 200 µm, 125 µm, 100 µm, 63 µm, 53 µm, 20 µm. Cette colonne de tamis posée sur la tamiseuse permet d'effectuer un tamisage continu pendant trente (30) minutes. A la fin du tamisage, le refus de chaque tamis a été pesé afin de déterminer la masse de chacune des fractions de sable d'où le pourcentage de chaque classe granulométrique.

VI-7. Détermination des concentrations des éléments traces métalliques (ETM)

La concentration des éléments traces métalliques a été déterminée par XRF.



Figure 28: Technique de préparation des pastilles

Au préalable, les sédiments ont été séchés à la température ambiante (environ 23° C) pendant cinq jours jusqu'à poids constant. Vingt grammes (20 g) d'échantillons sont tamisés pour éliminer le gravier et les débris grossiers, sur une colonne de tamis de mailles : 2 mm, 1 mm, 500 µm et 250 µm. Une partie aliquote après tamisage de l'échantillon est broyée et homogénéisée par un vibro broyeur à billes (RETSCH GmbH, Type MM400 ; 42781 Haan, Allemagne) enfin tamisée à nouveau pour obtenir une taille moyenne de grain d'environ 60 µm. Quatre grammes (4 g) de poudre broyée d'échantillons ont été prélevés et mélangés à 1g de liant (Fluxana BM-0002-1-CEROX). Le mélange a été comprimé ensuite dans une cartouche en aluminium à l'aide d'une presse de 15 tonnes (Specac ; Atlas TM manual 15Ton

hydraulic Press, England) dans le but de former des pastilles de 5 g. Pour l'analyse, les échantillons ont été placés dans un passeur automatique du spectromètre XRF.

➤ **Principe de base**

Un électron des couches internes a été excité par un photon de la région des rayons X. Pendant le processus de désexcitation, un électron saute d'un niveau d'énergie supérieur pour remplir la lacune ainsi formée. La différence d'énergie entre les deux couches est définie comme un rayon X émis par l'atome. Le spectre des rayons X est accumulé pendant ce processus présentant un certain nombre des pics caractéristiques. Les énergies des pics ont permis d'identifier les éléments présents dans l'échantillon (analyse qualitative), tandis que les intensités des pics ont permis de fournir la concentration relative ou absolue (analyse quantitative). Les échantillons ont été irradiés par des rayons X obtenus soit par des électrons formés par un filament chauffé (effet joule) et ont été accélérés sur une cible métallique par une différence de potentiel de plusieurs milliers de volts. Les électrons des orbitales les plus proches du noyau de l'atome ont été excités par ces rayons, afin de passer à un niveau d'énergie supérieure. Lors du retour à l'équilibre, l'atome a été "désexcité" par la transition d'un électron de niveau inférieur. Ce qui lui a conféré une énergie potentielle plus basse ; le surplus d'énergie a été libéré sous forme d'un rayonnement X avec une énergie précise, caractéristique de chaque élément chimique. Ce phénomène est appelé fluorescence X. L'intensité des rayons de fluorescence X, émis par l'échantillon à un niveau d'énergie spécifique, est proportionnelle à la concentration de cet élément dans l'échantillon. Par conséquent, en recueillant les rayons de fluorescence X émis sur le détecteur, et par la mesure de leurs énergies et de leurs intensités, les éléments chimiques des échantillons sont donc identifiés et quantifiés.

➤ **Calibration**

L'étalonnage des éléments majeurs et traces a été effectué en mesurant une série de matériaux de référence internationaux. L'exactitude et la précision des analyses XRF ont été vérifiées par des mesures répétées de matériaux de référence au STANDARD interne IGGE IRMA, GSR-5 (Geochemical Standard Reference sample rock) pour la standardisation et pour contrôler la performance de l'instrument avec des compositions élémentaires connues. Les limites de détection et de quantification sont données en annexes.

➤ **Technique d'analyse des échantillons**

Les pastilles d'échantillons ont été conservées dans le système XRF à une tension de 34,80 KV et un courant de 1 mA dans le tube à rayons X. Un tube de basse puissance pris comme

source de rayonnement a permis l'analyse simultanée d'éléments allant du sodium à l'uranium. Chaque analyse complète a duré environ 15 minutes. Les mesures ont été effectuées à l'aide du SPECTRO XEPOS, équipé d'un tube à rayons X à fenêtre d'extrémité en Pd de 50 W, refroidi par air forcé, d'un SDD haute résolution, appelé VITUS, et d'un changeur de cibles à 8 positions comprenant un monochromateur BRAGG (HOPG) et un polariseur BARKLA ainsi que six cibles secondaires. La résolution du détecteur VITUS était de 149 eV (Mn K α) à un taux de comptage d'entrée de 100 000 cps. Toutes les mesures sont effectuées en rinçant la chambre à échantillon avec de l'hélium N 60 (99,9999%) et la concentration de chaque élément a été réalisée par un logiciel (X-LabPro). Les résultats sont traités à l'aide du logiciel Spectraplus. Les concentrations en métaux ont été exprimées en mg/kg de poids sec. Les concentrations des 11 éléments traces métalliques (ETM) suivants ont été fournies : Zn, Cr, Ni, Pb, Cu, Cd, V, Mn, Fe, Al et As. Les limites de détection et de quantification des différents ETM sont indiquées en annexe.

VI-8. Évaluation de la toxicité des sédiments

Pour évaluer la toxicité des sédiments, les valeurs guides sédimentaires (Sediment Quality Guidelines) « SQG » sont utilisées afin d'associer les niveaux de contaminants à de possibles effets biologiques sur les organismes benthiques (Li et al., 2015). Elles ont été déterminées de manière empirique à partir de la compilation de nombreuses études menées *in situ*, en laboratoire ou via la modélisation, sur des espèces benthiques marines ou estuariennes ; en étudiant les liens entre les effets toxicologiques (tests de toxicité) et les mesures chimiques (concentrations en contaminants) dans les sédiments. Selon Macdonald et al. (2000) les valeurs ERL (Effect Range low) et ERM (Effect Range Medium) représentent les critères d'évaluation dans le premier cas et les valeurs TEL (Threshold Effect Level) et PEL (Probable Effect Level) dans le second. Ces seuils permettent de distinguer pour chaque contaminant les gammes de concentrations pour lesquelles des effets biologiques sont rarement (en dessous des ERL et TEL), occasionnellement (entre les ERL et ERM ou entre TEL et PEL) ou fréquemment rencontrés (au-dessus des ERM ou PEL).

Le quotient moyen du PEC (mPECq) a été utilisé également et calculé comme suit dans l'équation 16.

$$mPECq = \sum_{n=1}^n \left(\frac{C_i}{PEC} \right) \quad (18)$$

Où n est le nombre de métaux, C_i est la concentration du métal dans les sédiments, et PEC est la concentration d'effet probable de chaque métal. Les sédiments sont définis comme toxiques si $mPECq > 0,5$ et non toxiques si $mPECq < 0,5$ (Macdonald et al., 2000).

VI-9. Évaluation de la toxicité aiguë potentielle

Pour évaluer dans quelle mesure les organismes aquatiques peuvent être influencés par la pollution des sédiments, une toxicité aiguë potentielle peut être estimée (Pedersen et al., 1998). La toxicité aiguë potentielle des contaminants dans les sédiments échantillons est la somme des unités toxiques (ΣUT) définie comme le rapport des concentrations déterminées de l'élément i (C_i) à la valeur Probable Effects Level (PEL) de l'élément i .

$$UT = \frac{C_i}{PEL_i} \quad (19)$$

Si la valeur ΣUT est < 4 , elle indique une faible toxicité, la valeur de ΣUT de 4 pourrait constituer un seuil important pour identifier les effets toxiques, tandis que si la valeur ΣUT est > 4 , elle indique une toxicité modérée pour l'écosystème.

VI-10. Méthode d'analyse des HAP

Les HAP dans les sédiments ont été déterminés par le Chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (GC-MS). Les concentrations sont généralement faibles et varient fortement dans le temps et dans l'espace. Le schéma ci-dessous (Figure 29) a permis de résumer les étapes de préparation des échantillons précédant l'analyse au GC-MS.

➤ Traitement des échantillons

Les analyses ont été effectuées sur des prises d'essais d'environ 50g d'échantillons préalablement séchés, broyés, tamisés à 2 mm et homogénéisés. Le matériel de traitement est constitué de matière en téflon, en acier inoxydable, en verre et du papier en aluminium. La verrerie lavée aux solvants organiques et à l'eau a été mise à l'étuve pour le séchage entre 50°C (pour les solvants) et 100°C (pour l'eau) pendant une nuit. Des gants en nitrile ont été utilisés pour toutes les étapes d'analyses qui s'effectuent pour la plupart sous une hotte aspirante.

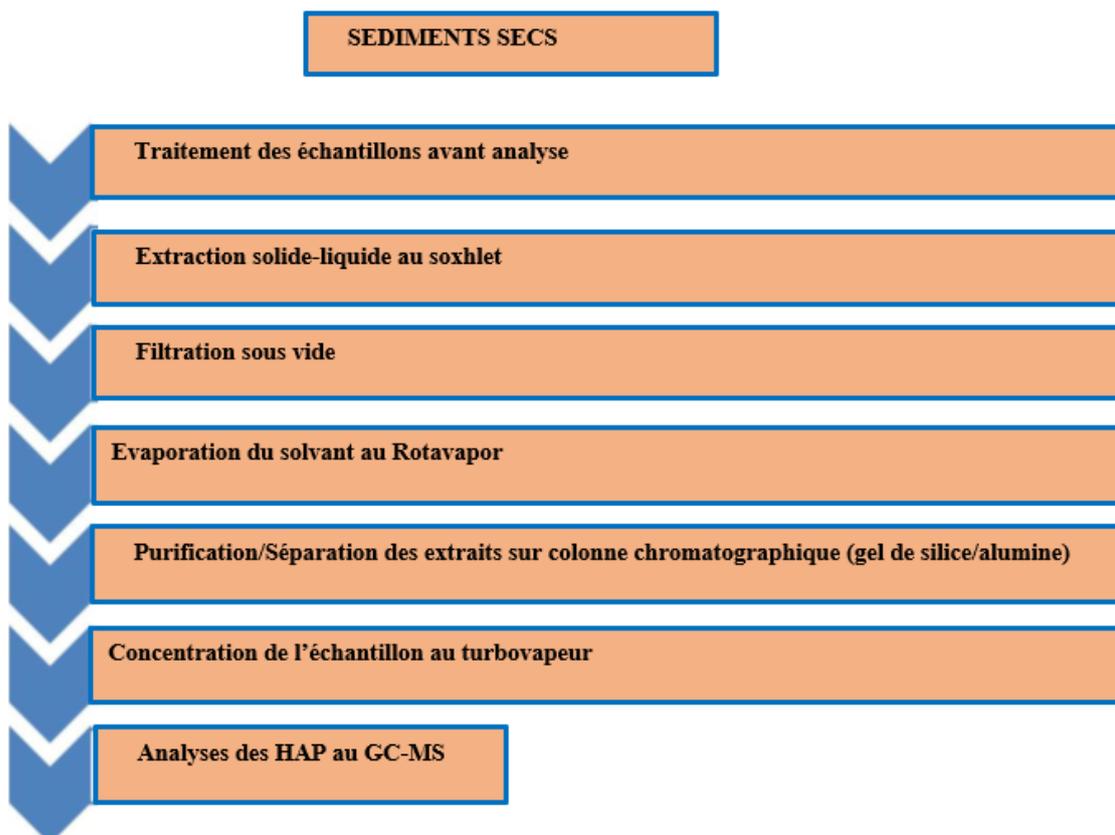


Figure 29: Processus d'analyse des HAP au GC-MS

➤ **Extraction solide-liquide au soxhlet**

Le but de cette extraction a été de dissoudre sélectivement et de retirer les espèces chimiques contenus dans les sédiments à partir d'un mélange de solvant organique de dichlorométhane et de méthanol (300 : 100, volume/volume) pendant 24h.

➤ **Filtration sous vide**

La filtration sous vide a permis de filtrer l'extrait obtenu au soxhlet après l'extraction.

➤ **Évaporation du solvant au rotavapor**

L'évaporation d'un solvant au rotavapor est une distillation sous vide qui permet de séparer le solvant des autres constituants du mélange (le produit synthétisé et d'éventuels sous-produits ou impuretés) en vue de les concentrer.

➤ **Purification/séparation des extraits sur colonne chromatographique (gel de silice/alumine)**

La purification a permis d'éliminer les composés extraits susceptibles d'interférer avec les composés recherchés.

Tableau VII : Conditions opératoires utilisées en GC-MS

	Volume injecté	5 µL
Conditions d'injection de l'injecteur	Température	70 °C
	Débit de purge	60 mL/min
	Durée de purge	2,53 min
	Débit total	62,5 mL/min
	Pression	30 psi
	Type de gaz	Hélium
	Conditions du four	Température initiale
Durée initiale		2 min
Premier gradient		13 °C/min jusqu'à 200 °C, isotherme pendant 0 min
Deuxième gradient		5 °C/min jusqu'à 290 °C, isotherme pendant 5 min
Conditions de la colonne	HP 5MS Agilent 19091S-433UI	30 m x 250 µm x 0,25 µm
	Débit du gaz vecteur	1 mL/min, débit constant
	Type de gaz	Hélium
Conditions de la ligne de transfert	Température	325 °C
Conditions du spectromètre de masse	Température de la source SM	230 °C
	Température du quadripôle SM	180 °C
	Délai du solvant	5 min
	Énergie d'ionisation	70 eV

➤ **Concentration de l'échantillon au turbovapeur**

Le turbovapeur a servi à concentrer la solution en la chauffant et en évaporant les gaz. Il est connecté à un conduit de gaz (l'azote).

➤ **Étalonnage et quantification au GC-MS**

Les teneurs en hydrocarbures saturés et en hydrocarbures aromatiques ont été déterminées à partir d'un étalonnage interne, dans cette étude il s'agit du 5a androstane.

Il a été utilisé pour calculer les rendements de récupération sur l'ensemble des manipulations depuis l'extraction. Les rendements inférieurs à 50% indiquent des pertes lors des étapes d'extraction ou de purification. Les échantillons dont les rendements ne dépassent pas 50 %

sont rejetés. Il s'agit donc d'un critère d'acceptation ou de rejets des résultats sur la base du bon déroulement du protocole analytique. L'étalon interne doit respecter différents critères, il doit être absent du sédiment considéré, son facteur de réponse doit être proche de celui des molécules étudiées, son temps de rétention doit être proche de celui des composés et ne doit pas correspondre à celui d'un autre composé. Les limites de détection et de quantification des HAP sont indiquées en annexe.

L'ensemble des conditions opératoires utilisées en GC-MS est présenté dans le tableau VII.

VI-11. Analyse des hydrocarbures aliphatiques

Les hydrocarbures aliphatiques dans les sédiments ont été déterminés par GC-FID.

Tableau VIII : Conditions opératoires utilisées en GC-FID

Température d'injection	Température de détection	Colonne capillaire	Conditions du four	Vitesse du gaz vecteur (azote)
220 °C	300 °C	SE54 (5 % PhME Silicone) de 25 m x 0,32 mm diamètre 0,17 Qm d'épaisseur de film	60 à 290 °C à 3 °C/min et maintenu à 290 °C pendant 20 min	1,2 mL/min

Dans cette étude, les différentes méthodes de préparation des échantillons avant l'analyse au GC-MS s'applique aussi bien à la préparation des échantillons avant l'analyse au GC-FID, cependant les conditions opératoires diffèrent. L'analyse au GC-FID consiste à injecter 1 µL de l'échantillon dans le chromatographe après préanalyse des échantillons. Les différents hydrocarbures aliphatiques analysés au GC-FID sont présentés en annexe.

Les conditions opératoires utilisées dans le cas des analyses au GC-FID sont présentées dans le tableau VIII.

VI-12. Évaluation des risques écologiques

L'évaluation des risques écologiques est un processus qui évalue la probabilité que les effets écologiques négatifs puissent se produire ou se produisent en raison de l'exposition à un ou plusieurs facteurs de stress. L'indice de risque écologique potentiel (IR) est utilisé pour estimer le degré de pollution des ETM dans les sédiments ou les sols (Hakanson, 1980). L'IR est la somme des risques écologiques potentiels d'un métal individuel i (Er^i). Il représente la

sensibilité d'une communauté biologique à une substance toxique et illustre le risque écologique potentiel causé par les contaminants.

L'indice de risque écologique potentiel des multi-éléments (IR) peut être calculé par différentes formules indiquées par les équations 17, 18 et 19 :

$$IR = \sum_{i=1}^n E_r^i \quad (20)$$

$$E_r^i = T_r^i \times C_f^i \quad (21)$$

$$C_f^i = \left(\frac{C_s^i}{C_n^i} \right) \quad (22)$$

T_r^i est le facteur de toxicité biologique d'un élément individuel i (Tableau IX) ; C_f^i , C_s^i et C_n^i sont respectivement le facteur de contamination, la concentration dans les sédiments et la valeur de référence de fond pour l'élément i .

Selon **Hakanson. (1980)**, l'IR, causé par les ETM dans les sédiments de surface des zones côtières, pourrait être classé en quatre catégories :

- risque écologique faible : $Er^i < 40$, $IR < 150$;
- risque écologique modéré : $40 \leq Er^i < 80$, $150 \leq IR < 300$;
- risque écologique important : $80 \leq Er^i < 160$, $300 \leq IR < 600$;
- risque écologique significativement élevé : $160 \leq Er^i < 320$, $IR \geq 600$.

Tableau IX : Valeurs de T_r^i de certains éléments (**Hakanson, 1980 ; Xu et al., 2020**)

Eléments	Cd	Ni	Pb	Cu	Zn	As	Cr	V	Mn
T_r^i	30	6	5	5	1	10	2	2	1

VI-13. Évaluation de la toxicité des sédiments par les HAP

Pour évaluer le risque écotoxicologique pour chaque échantillon, la méthode des équivalents de toxicité (TEQ) initiée par **Nisbet et LaGoy. (1992)** a été utilisée comme suit dans l'équation 20.

$$TEQ = \sum C_i * TEF_i \quad (23)$$

TEQ est l'équivalent toxique du composé de référence. C_i et TEF_i représentent respectivement la concentration en HAP et le facteur d'équivalence toxique (Nisbet et LaGoy, 1992). Selon l'approche (USEPA, 1993) ($TEF = 1$ pour tous les HAP cancérigènes et $TEF = 0$ pour tous les HAP non cancérigènes).

Tableau X : Facteurs d'équivalence toxique TEF (Jimenez et al., 2014)

Composés HAP	Facteurs d'équivalence toxique TEF	
Naphthalène	Nap	0,001
Acénaphthylène	Acy	0,001
Acénaphthène	Ace	0,001
Fluorène	Fle	0,001
Phénanthrène	Phe	0,001
Anthracène	Ant	0,010
Fluoranthène	Fla	0,001
Pyrène	Pyr	0,001
Benzo (a) anthracène	B(a)A	0,100
Chrysène	Chr	0,010
Benzo (k) Fluoranthène	B(k)F	0,100
Benzo (b) Fluoranthène	B(b)F	0,100
Benzo (a) Pyrène	B(a)P	1,000
Dibenz (a,h) anthracène	DB(ah)A	1,000
Indeno (1,2,3,cd) Pyrène	IND	0,100
Benzo (g,h,i) Pérylène	B(ghi)P	0,010

Pour la famille des HAP, le choix du benzo[a]pyrène ou B[a]P, a été bien caractérisé comme composé de référence sur le plan toxicologique comme étant l'un des cancérigènes les plus puissants du groupe. La concentration totale équivalente de BaP (BaP_{eq}) a été calculée par la somme des BaP_{eq} de chaque HAP en utilisant les facteurs d'équivalence de toxicité. Les sols contenant, BaP_{eq} < 100 µg/kg sont considérés comme non contaminés, les sols contenant BaP_{eq} compris entre 100 et 1000 µg/kg sont considérés comme légèrement contaminés et les sols contenant, BaP_{eq} compris entre 1000-10.000 µg/kg sont considérés comme significativement contaminés (Alawi et Azeez, 2016). Le tableau X présente les facteurs d'équivalence toxique TEF.

VI-14. Méthodes statistiques

Introduction

Les méthodes statistiques multivariées (l'analyse de corrélation et l'Analyse en Composantes Principales (ACP)) permettent d'obtenir des représentations graphiques résumant l'information contenue dans un tableau de données. Elles peuvent favoriser l'identification des sources et la typologie de la pollution, ainsi que l'identification des associations entre les échantillons et les variables (**Natasha et al., 2020**).

Les analyses statistiques ont été faites sur les paramètres étudiés dans le sédiment ainsi que sur les paramètres physiques et chimiques de l'eau. Le traitement statistique permet une meilleure exploitation des données et facilite leur interprétation. L'analyse de variance (ANOVA unidirectionnelle à un facteur) a été utilisée pour évaluer la différence entre les saisons, entre les polluants et entre les sites de prélèvement. L'analyse de corrélation de Pearson a été utilisée non seulement pour établir une relation entre les teneurs en métaux des sédiments et celles des polluants organiques (HAP) mais aussi entre les différents paramètres physiques et chimiques des sédiments et de l'eau. Plus sa valeur absolue est élevée (tend vers 1), plus les variables sont corrélées. Par contre, plus il tend vers 0, plus cette liaison est faible. Ces analyses statistiques (valeur moyenne, minimum, maximum, écart-type, analyse de variance, analyse à la composante principale, classification hiérarchique ascendante et corrélation de Pearson) ont été réalisées avec le logiciel XLSTAT (version 2017). Les représentations graphiques ont été effectuées à l'aide des logiciels Microsoft Excel 2016 version office 365 proplus.

➤ Analyse de Variance

L'analyse de variance (ANOVA) a pour but de vérifier si les moyennes de plusieurs séries de données sont égales. Dans une analyse de variance, lorsqu'une hypothèse d'égalité des niveaux de facteurs est rejetée, on cherchera à savoir quelles sont, parmi les moyennes considérées, celles qui diffèrent significativement (**Kouakou et al., 2016**).

➤ Coefficients de corrélation

Le coefficient de corrélation de Pearson ou coefficient de corrélation linéaire mesure la force des relations entre les paires de contaminants au sein des échantillons. Il permet de mesurer la liaison entre deux variables quantitatives et d'étudier les liaisons entre différentes variables quantitatives mesurées sur des échantillons représentatifs d'une population donnée. Le but est

de vérifier la pertinence de différents systèmes de mesure et de prédire une variable par une autre afin de comprendre le mécanisme d'un phénomène (**Kouakou et al., 2016**).

➤ **Analyse en Composantes Principales**

L'Analyse en Composantes Principales (ACP), en tant qu'outil analytique multivariée, est utilisée pour réduire un ensemble de variables originales et pour extraire un petit nombre de facteurs latents afin d'analyser les relations entre les variables observées (**Rastegari et al., 2016**). La réduction se fait en transformant les variables originales en un nouvel ensemble de variables appelées composantes principales (**Kahlon et al., 2018**). Elle permet d'analyser les relations entre les variables observées afin de trouver les sources possibles de leurs origines. L'ACP a l'avantage sur les autres méthodes car elle permet une meilleure identification des facteurs polluants (**Natasha et al., 2020**).

➤ **Méthode de krigeage**

Le principal objectif de la géostatistique est la prédiction spatiale, encore appelée krigeage, consistant à prédire une variable régionalisée d'intérêt sur un domaine d'étude, à partir des données observées à certains emplacements. Le krigeage repose fondamentalement sur la modélisation et l'estimation de la structure de dépendance spatiale. La description de cette dernière se fait couramment à l'aide d'outils statistiques, calculés sur l'ensemble du domaine d'intérêt et sous une hypothèse de stationnarité. Seule la méthode d'interpolation par krigeage repose sur une méthode statistique satisfaisante et permet d'obtenir la vraie variance d'estimation.

Conclusion partielle

Plusieurs méthodes ont été mises en œuvre pour l'identification et la détermination des polluants organiques et métalliques dans les sédiments et dans l'eau. Parmi ces méthodes, on note les paramètres d'évaluation de la qualité des eaux, les méthodes d'évaluations de la contamination, de la toxicité des sédiments par les ETM, le dosage des hydrocarbures aliphatiques et des hydrocarbures aromatiques polycycliques par les méthodes chromatographiques (GC-FID et GC-MS).

TROISIÈME PARTIE :
RÉSULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE VII : CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DE L'EAU DU LITTORAL

Introduction

Ce chapitre s'attellera à présenter les caractéristiques de plusieurs paramètres physiques et chimiques de l'eau du littoral à savoir la température (T), le potentiel d'hydrogène (pH), l'oxygène dissous (OD), la conductivité électrique (CE), la salinité, le taux de sels dissous (TDS), l'azote (N), le phosphore (P), les nitrates (NO_3^-), les nitrites (NO_2^-), l'ammonium (NH_4^+), l'orthophosphate (PO_4^{3-}), les sulfates (SO_4^{2-}) et la demande biochimique en oxygène (DBO_5).

VII-1. Caractéristiques physiques

Les propriétés physiques de l'eau du littoral prélevée dans les 12 stations sont consignées dans le tableau XI. Les températures enregistrées oscillent entre 26,52 °C (ADJ) et 30,39 °C (BML) avec une moyenne de $28,23 \pm 1,19$ °C. Sur l'ensemble des 12 stations, on observe une faible évolution du pH allant de 6,88 (ACD) à 7,74 (ADDA) avec une moyenne de $(7,44 \pm 0,32)$. L'analyse du tableau XI montre que les eaux du littoral ivoirien sont presque neutres et relativement froides. Les valeurs de pH et de température sont comparables à celles rencontrées dans la plupart des eaux de la lagune côtière du Bénin **Chouti et al. (2017)** soumises à un stress anthropique et aussi à celles trouvées par **Kouame et al. (2020)** au niveau de la lagune Ebrié. Ces auteurs ont obtenu des valeurs de pH allant de 6,45 à 7,89 et des températures comprises entre 25 et 31 °C. Les pH des eaux du littoral sont de même comparables à ceux obtenus par **Chouti et al. (2017)** qui varient de 7,2 à 7,53. Ces eaux correspondent à la directive fixée par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) pour les eaux de surface. Ce qui permet de conclure que les valeurs obtenues sont dans la limite du tolérable (**OMS, 2020**). Au niveau de l'oxygène dissous, les teneurs varient de 5,93 mg/L (ACG) à 7,46 mg/L (AZT) avec une moyenne de $6,56 \pm 0,52$ mg/L. Au regard des différentes valeurs d'oxygène dissous, l'eau du littoral constitue un milieu de vie moins propice pour les poissons et la vie aquatique. En effet, **Koffi et al. (2019)** évoquent qu'un milieu propice à la vie aquatique doit avoir une concentration en oxygène dissous comprise entre 4 et 5 mg/L tandis qu'elle est de 6 mg/L en moyenne pour la consommation humaine. Dans l'ensemble les valeurs d'oxygène dissous respectent toutes la norme de l'**OMS, (2020)** qui recommande des valeurs comprises entre 5 et 14 mg/L. Les résultats montrent aussi que ces eaux présentent des valeurs élevées de la conductivité électrique, du TDS et de la salinité. Ces eaux contiennent des teneurs élevées en sels. Les valeurs obtenues étant supérieures à celles fixées par l'OMS (entre 200 et 1 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour la conductivité électrique et entre 500 et 1 000

mg/L, pour les taux de sels dissous), l'eau du littoral n'est pas apte à la consommation humaine, car elle atteste d'une forte minéralisation (**Chouti et al., 2017**). La minéralisation des eaux du littoral ivoirien serait principalement due à l'intrusion saline de l'eau de mer (**Oga et al., 2016**).

Tableau XI : Propriétés physiques de l'eau du littoral ivoirien

Sites échantillonnés	T (°C)	pH	Oxygène dissous (mg/L)	CE (mS/cm)	Salinité (‰)	TDS (g/L)
TKZ	27,50	7,72	6,58	50,64	33,14	25,36
ADDA	27,29	7,74	6,98	51,46	33,73	25,72
ADJU	26,52	7,72	6,87	52,03	34,18	26,02
JAC	28,22	7,71	6,67	48,85	31,99	24,51
ADJ	26,52	7,74	6,61	50,87	33,70	25,41
BML	30,39	7,01	6,13	20,69	11,95	23,56
BMP	28,41	7,57	7,14	49,43	32,61	24,72
AZT	27,22	7,57	7,46	51,89	33,65	25,97
ACD	29,46	6,88	5,94	10,14	21,97	5,69
ACG	29,33	6,99	5,93	10,39	6,09	23,27
AL	28,88	7,23	6,18	18,77	12,17	19,05
AP	28,78	7,37	6,90	37,74	24,22	18,87
Normes OMS	< 30	6,5-8,5	5,00-8,00	0,05-1,5	0,1	0,5-1
Valeurs moyennes	(28,23 ± 1,19)	(7,44 ± 0,32)	(6,56 ± 0,52)	(37,74 ± 17,45)	(24,46 ± 11,82)	(24,14 ± 2,52)

Toukouzou (TKZ), Addah (ADDA), Adjué (ADJU), Jacqueville (JAC), Adjouffou (ADJ), Bassam-Modeste Plage (BMP), Bassam-Modeste Lagune (BML), Azurety (AZT), Assinie-Plage (AP), Assinie-Lagune (AL), Assinie Canal Droite (ACD), Assinie Canal Gauche (ACG).

Les valeurs élevées de salinité obtenues par la présente étude sont en accord avec celles de **Adandedjan et al. (2012)** stipulant que la salinité de l'eau sur la lagune côtière est élevée avec une moyenne de 5,28mg/L. Par ailleurs, Les eaux du littoral particulièrement celles d'Abidjan reçoivent les eaux usées de la ville en provenance des différentes communes. Ces eaux usées imposent leur pH aux eaux du littoral surtout au niveau de la lagune Ebrié. Pour tous les paramètres étudiés, les résultats montrent une variation plus ou moins faible d'une station à une autre.

VII-2. Caractéristiques chimiques

Le tableau XII présente les valeurs des paramètres chimiques de l'eau (N, NO₂⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, P, PO₄³⁻, SO₄²⁻ et DBO).

Tableau XII : Caractéristiques chimiques de l'eau du littoral ivoirien

Sites échantillonnés	N (mg/L)	NO ₂ ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	P (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	DBO ₅ (mg/L)
TKZ	20,170	0,010	2,690	0,120	5,440	0,250	895,710	764,170
ADDA	18,680	0,020	2,830	0,110	3,540	0,270	915,560	671,830
ADJU	14,830	0,010	2,690	0,160	4,900	0,290	919,120	675,000
JACQ	23,070	0,005	3,050	0,110	11,350	0,140	911,950	501,600
ADJ	41,830	0,020	2,280	0,120	21,470	0,140	858,380	535,870
BML	14,830	0,010	3,800	0,150	9,670	0,420	709,960	456,330
BMP	23,670	0,010	3,000	0,100	6,630	0,100	835,690	689,670
AZT	20,120	0,020	0,560	0,170	14,710	0,240	852,080	528,570
ACD	9,170	0,020	4,560	0,150	9,080	0,320	419,280	148,330
ACG	9,570	0,200	3,990	0,130	9,530	0,400	436,730	165,670
AL	10,170	0,020	5,390	0,140	11,280	0,250	630,280	244,000
AP	19,330	0,010	4,140	0,100	7,130	0,160	823,420	747,830
Normes OMS		0,10	50,00	0,50		6,70	250,00	100,00
Valeurs moyennes ± écarts types	(18,780 ± 8,840)	(0,030 ± 0,050)	(3,250 ± 1,240)	(0,130 ± 0,020)	(9,560 ± 4,900)	(0,250 ± 0,100)	(767,350 ± 180,460)	(510,739 ± 219,698)

Toukouzou (TKZ), Addah (ADDA), Adjué (ADJU), Jacqueville (JAC), Adjouffou (ADJ), Bassam-Modeste Plage (BMP), Bassam-Modeste Lagune (BML), Azurety (AZT), Assinie-Plage (AP), Assinie-Lagune (AL), Assinie Canal Droite (ACD), Assinie Canal Gauche (ACG).

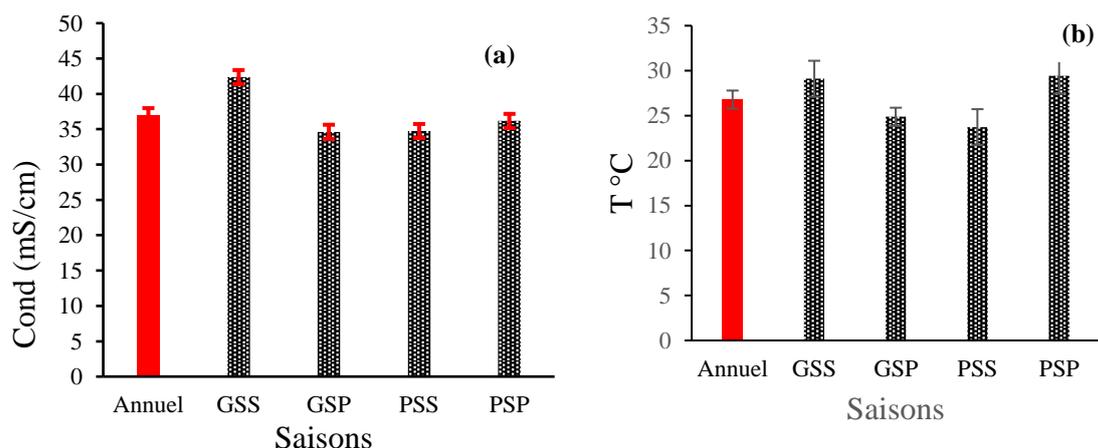
Les ions sulfates sont en concentration très élevées dans les différentes localités (Tableau XII). Les concentrations en SO₄²⁻ sont élevées par rapport à la réglementation de (OMS, 2012). Cela résulterait de l'augmentation de la charge bactérienne due aux rejets industriels et domestiques en grandes quantités dans ces eaux (Frisbie et al., 2012). Les concentrations en ions nitrates varient de 0,560 à 5,390 mg/L et les concentrations en ions nitrites varient de 0,005 à 0,200 mg/L et sont toutes inférieures à la valeur prédite par l'OMS. Les faibles concentrations en ions nitrates et nitrites seraient liées d'une part au faible processus de nitrification entre l'ammonium et les nitrates et d'autre part à une faible décomposition de la matière organique et à une faible utilisation des produits azotés et des engrais de synthèse dans le sol. (Sonawane, 2019). En effet, les nitrates sont la résultante des ions ammonium (Ameur

et al., 2014). Ceci indique que les eaux ne sont pas soumises à un risque de pollution par les nitrates. Les valeurs de phosphates sont comprises entre 0,100 mg/l (BMP) et 0,420 mg/l (BML) avec une moyenne de $(0,25 \pm 0,10)$ mg/L. D'une manière générale, les valeurs en phosphates rencontrées dans les eaux du littoral sont très faibles en phosphate et sont toutes en dessous de la valeur seuil de l'OMS ($\leq 6,7$) (OMS, 2012). L'apport en excès de substances nutritives ainsi que le phénomène d'eutrophisation seraient négligeables. Ainsi, il n'y aurait pas de risques de pollutions liées aux activités agricoles. La majeure partie des sites d'échantillonnages présentent une pollution nette vis-à-vis de la DBO₅. Les valeurs moyennes de DBO₅ varient de 148,33 mg/L (ACD) à 764,17 mg/L (TKZ). L'augmentation des teneurs en DBO₅ des eaux du littoral peut s'expliquer par l'introduction des conditions de dégradation de la matière organique par les microorganismes dont l'activité s'intensifie avec la diminution de la vitesse d'écoulement et avec le réchauffement des eaux **Togue et al. (2017).**

VII-3. Variation saisonnière des paramètres physiques

Les paramètres tels que la conductivité, la température, les TDS, le pH et l'oxygène dissous ont été choisis pour évaluer l'impact de la pluviométrie sur les paramètres chimiques. Il ressort de l'analyse statistique que les concentrations des différents paramètres physiques varient en fonction des différentes saisons (Figure 30). La conductivité et la température sont importantes durant la grande saison sèche. La température élevée durant cette saison (Figure 30) pourrait être liée au rayonnement solaire très important durant la grande saison sèche. Cela confirme les résultats de **Soro et al. (2016)** qui ont observé de faibles valeurs de température en période pluvieuse et de fortes valeurs en période sèche. L'augmentation de la température n'affecte pas la qualité des eaux du littoral car elle n'intervient pas dans les processus bactériens et microbiens comme la nitrification et la dénitrification. L'ensemble des valeurs de la température reste inférieures à 30° C (**Frisbie et al., 2012**). La forte conductivité (42, 37 mS/cm) durant la grande saison sèche pourrait être liée au fait que durant cette saison, l'arrêt des pluies entraîne un manque de dilution des eaux. Ce constat est en accord avec ceux de **Gadhia et al. (2012)** ; **Izonfuo et Bariweni (2001)** qui ont remarqué que la conductivité diminue sous l'effet de la dilution. Elle reste tout de même élevée durant les 4 saisons observées au niveau du littoral ivoirien. Les TDS sont un indicateur de la présence des sels inorganiques. Ils prennent en compte à la fois les ions positifs (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ...) et les ions négatifs (Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , HCO_3^-) ainsi que certaines matières inorganiques et organiques. En période de grande saison sèche, l'augmentation des TDS dans les eaux du littoral est liée à un manque d'eau fluviale. En effet, pendant la période sèche, cet état des eaux est provoqué par la pénétration de l'eau de l'océan dans le littoral et aussi par

l'intervention anthropique très chargée en matière dissoute et très minéralisée. Ainsi, ces valeurs très élevées de TDS dans les eaux du littoral entraînent une forte toxicité de celles-ci (**Koffi et al., 2019**). Aussi, nous constatons que les valeurs de conductivité et celles des TDS ont une variation proportionnelle au cours des différentes saisons de l'année. Cette proportionnalité a été prouvée par **Rusydi. (2018)** et **Oga. (2016)**. Ces auteurs ont déterminé un coefficient de corrélation de 0,98 entre les TDS et la conductivité électrique. Tout comme la température et la conductivité, l'oxygène dissous est important en période de grande saison sèche. Les valeurs d'oxygène dissous varient de 6 à 8 mg/L sur l'ensemble des saisons et sont comparables à celles de **Kouame et al. (2020)** qui ont estimé au niveau de la lagune Ebrié des valeurs de 3 à 8 mg/L. **Togue et al. (2017)** ont fait un constat similaire de l'augmentation de l'oxygène dissous en période de sécheresse dans la rivière Nkam au Camérout. Le pH est aussi un paramètre très important dans l'évaluation de la qualité et du traitement de l'eau. Celui de l'eau du littoral est moins impacté par les saisons. Il varie de 7,32 à 7,58. La plus petite valeur de pH est enregistrée pendant la grande saison sèche et la plus grande valeur de pH durant la grande saison pluvieuse (Figure 30). En effet, durant la saison pluvieuse, les différents cours d'eau et les eaux usées qui alimentent les eaux du littoral sont chargées de matières chimiques plus ou moins alcalines responsables de l'augmentation du pH. Ces eaux peuvent être qualifiées de naturelles si l'on se réfère à **Rodier et al. (1984)**. Selon ces auteurs, pour des valeurs de pH comprises entre 6 et 8,5, l'eau est considérée naturelle. Les eaux du littoral respectent dans leur ensemble la norme fixée par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) pour les eaux de surface (**OMS, 2020**).



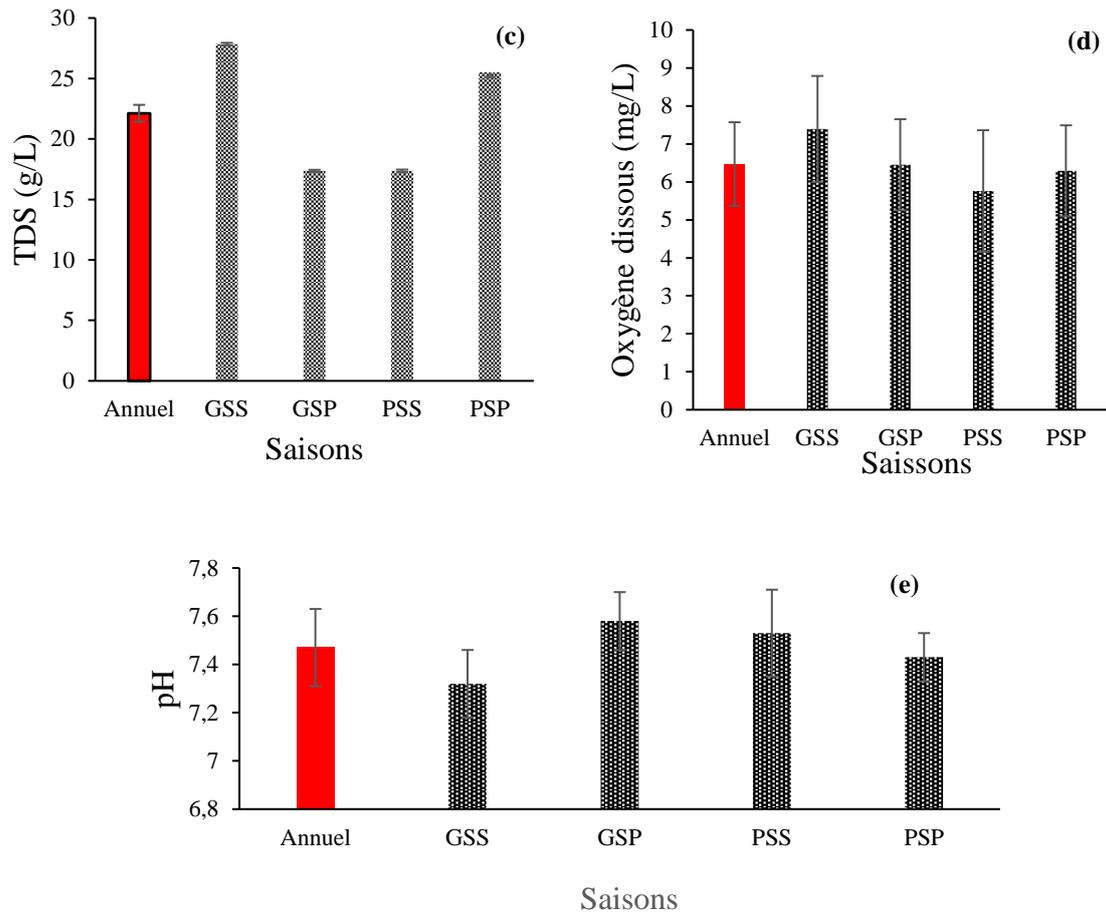


Figure 30: Impact des saisons sur la conductivité (a), la température (b), les TDS (c), l'oxygène dissous (d) et le pH (e)

GSS : grande saison sèche ; GSP : grande saison pluvieuse ; PSS : petite saison sèche ; PSP : petite saison pluvieuse

VII-4. Variation saisonnière de la demande biochimique en oxygène (DBO)

La variation saisonnière de la demande biochimique en oxygène (DBO) en fonction des saisons est illustrée par la figure 31.

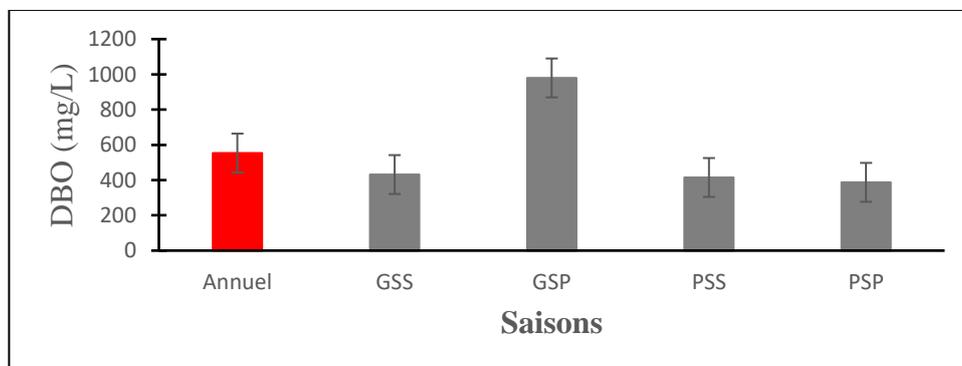


Figure 31: Impact des saisons sur la DBO₅

GSS : grande saison sèche ; GSP : grande saison pluvieuse ; PSS : petite saison sèche ; PSP : petite saison pluvieuse

La DBO est plus élevée durant la saison pluvieuse. Cette augmentation de la DBO₅ en période pluvieuse a été observée par **Kouamé et al. (2020)** lors de l'évaluation saisonnière de la présence de mercure dans la lagune Ebrié de la Côte d'Ivoire.

Cette augmentation serait liée aux eaux fluviales en provenance des villes qui bordent le littoral. En effet, en se déversant dans les eaux du littoral, l'eau de pluie apporte une forte matière organique due aux particules de sol et des rejets humains. Plusieurs études (**Togue et al., 2017 ; Aissaori et al., 2017**) ont montré que les eaux fluviales sont en partie responsables de l'élévation de la teneur en DBO₅ car contribue à la dilution de la charge organique. Ce constat est similaire à celui de **Gadhia et al. (2012)** en Inde. En effet, ces auteurs ont relevé la responsabilité des activités anthropiques telles que l'agriculture, la pêche, l'industrie, le transport maritime et les rejets urbains.

VII-5. Variation saisonnière des nutriments (phosphore et azote total)

La variation saisonnière des nutriments (phosphore et azote) en fonction des saisons est représentée par la figure 32.

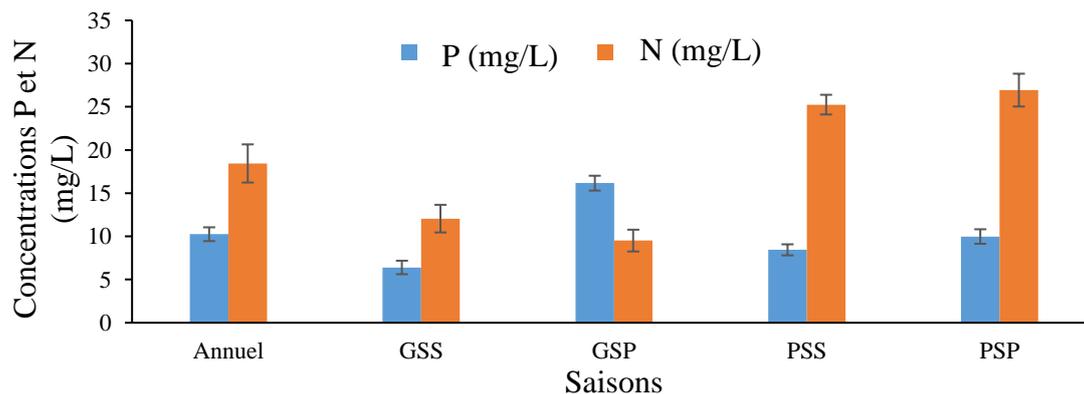


Figure 32: Impact des saisons sur les nutriments

GSS : grande saison sèche ; GSP : grande saison pluvieuse ; PSS : petite saison sèche ; PSP : petite saison pluvieuse

L'analyse de la figure 32 indique que le phosphore est important pendant la grande saison pluvieuse en comparaison aux autres saisons. Contrairement au phosphore, l'azote total est plus important durant la petite saison des pluies. Le phosphore et l'azote qui sont des éléments importants pour la croissance des plantes sont inclus dans les différents fertilisants utilisés. Ainsi, les eaux fluviales pourraient les drainer et les accumuler dans les eaux du littoral qui reçoivent la quasi-totalité des eaux de toutes les localités environnantes. Ce constat est similaire à celui de **Koffi et al. (2019)**. Ces auteurs ont constaté une augmentation de l'azote dans la rivière Elala liée aux activités champêtres environnantes.

VII-6. Variation saisonnière des sulfates dans les eaux du littoral

La concentration des ions sulfates est élevée en période de grande saison sèche comme celle des TDS (Figure 33). Ce qui montre une relation entre ces deux paramètres. Cependant, la variation des ions sulfates pendant les différentes saisons n'est pas significative ($P > 0,05$). Ces eaux ne sauraient être utilisées sans un traitement préalable. En effet, les eaux du littoral ont des concentrations en ions sulfates supérieures à la norme (OMS, 2012). Ce constat est conforme à celui fait par Koffi *et al.* (2019) au niveau de la lagune Adjin et à celui de Kouamé *et al.* (2020) au niveau de la lagune Ébrié.

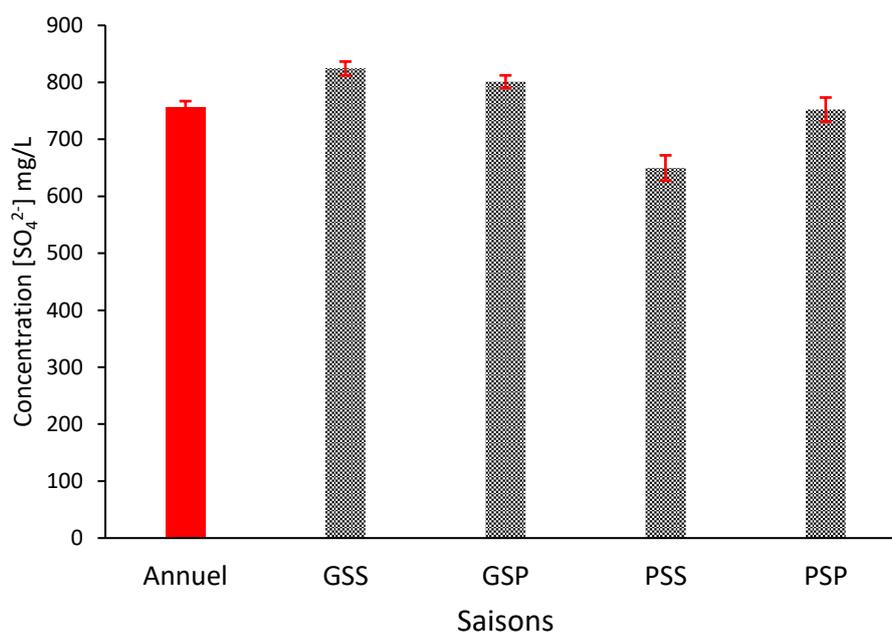


Figure 33: Impact des saisons sur les ions sulfates

GSS : grande saison sèche ; GSP : grande saison pluvieuse ; PSS : petite saison sèche ; PSP : petite saison pluvieuse

Conclusion partielle

Les caractéristiques physiques et chimiques de l'eau du littoral ivoirien sont variables selon la saison. La demande biochimique en oxygène est fortement impactée par la grande saison pluvieuse et l'azote par la petite saison sèche. Hormis cette fluctuation des paramètres physiques et chimiques, l'eau du littoral ivoirien ne peut être consommée ni utilisée pour irrigation sans traitement préalable. Seule la petite saison pluvieuse a un impact sur les métaux tels que le nickel, le cuivre et l'arsenic.

CHAPITRE VIII : CARACTÉRISTIQUES DES SEDIMENTS DU LITTORAL IVOIRIEN

Introduction

Dans ce chapitre, les effets de la matière organique, de la texture et de la taille des grains sur la variation spatiale des métaux dans les sédiments sont mis en évidence. Par ailleurs, la distribution des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des hydrocarbures aliphatiques (HA) présents dans les sédiments sont étudiés.

VIII -1. Composition des sédiments

Les teneurs en matière organique (MO), argile, limon, sable, calcaire et la texture des échantillons de sédiments sont présentées dans le tableau XIII.

Tableau XIII : Caractéristiques des sédiments du littoral ivoirien

Sites échantillonnés	Texture	Matière organique (%)	CaCO ₃ (%)	Sable (%)	Argile + Limon (%)
TKZ	Sable moyen	0,43	0,75	98,14	1,86
ADDA	Sable moyen	0,46	0,88	97,50	2,50
ADJU	Sable grossier	0,36	0,78	98,51	1,49
JACQ	Sable moyen	0,46	0,70	97,82	2,18
ADJ	Sable grossier	0,34	0,60	92,09	7,91
BML	Sable fin	0,55	0,67	98,35	1,65
BMP	Sable fin	0,43	0,70	98,32	1,68
AZT	Sable fin	0,60	0,64	97,87	2,13
ACD	Sable fin	0,40	0,67	97,67	2,33
ACG	Sable fin	0,43	0,71	98,06	1,94
AL	Sable très fin	1,17	1,36	96,94	3,06
AP	Sable très fin	0,65	1,35	97,6	2,40
Moyenne		(0,51 ±	(0,82 ±	(98,48 ±	(2,59 ±
± Écart type	-	0,23)	0,26)	1,76)	1,73)

Toukouzou (TKZ), Addah (ADDA), Adjué (ADJU), Jacquville (JAC), Adjouffou (ADJ), Bassam-Modeste Plage (BMP), Bassam-Modeste Lagune (BML), Azurety (AZT), Assinie-Plage (AP), Assinie-Lagune (AL), Assinie Canal Droite (ACD), Assinie Canal Gauche (ACG).

L'analyse texturale indique que les sédiments sableux sont dominants dans la majorité des sites échantillonnés et varient de sables très fins à très grossiers. L'abondance de sable, d'argile-limon varient respectivement de 92,09 % (ADJ) à 98,51 % (ADJU) avec une moyenne de $(98,48 \pm 1,76)$ % et de 1,49 % (ADJUE) à 7,91 % (ADJ) avec une moyenne de $(2,59 \pm 1,73)$ %. La teneur en matière organique est généralement faible, elle varie de 0,34 à 1,17 %, avec une moyenne de $(0,51 \pm 0,23)$ %. La matière organique est un paramètre qui affecte la quantité d'ETM dans les sédiments. Elle joue un rôle important dans la rétention et l'accumulation des métaux. Les sédiments enrichis en matière organique réagissent avec les métaux et créent des complexes métalliques (**Khan et al., 2016**). Cette teneur en matière organique augmente avec la diminution de la taille des grains. Des valeurs plus élevées de matière organique et de carbonate sont observées sur les sites AL et AP. Cela peut être dû à la turbulence plus faible des énergies de dépôt et donc à une sédimentation de particules à grains fins dans les sédiments des sites AL et AP. Les valeurs élevées de matière organique et de carbonate observées sont dues au fait que ces sites ne reçoivent pas d'énergie de dépôt élevée venant des vagues du littoral. La plupart des matières organiques sont finalement déposées dans les sédiments de fonds marins à travers une série de processus physiques, chimiques et biologiques (**Bastami et al., 2015**). Cela peut être dû à la faible turbulence de l'eau qui permet la sédimentation des particules à grains fins.

VIII -2. Éléments traces métalliques dans les sédiments

VIII -2-1. Concentrations des ETM dans les sédiments

Les concentrations des ETM mesurées dans les sédiments sont présentées dans le tableau XIV. Les valeurs de fond utilisées sont celles de la croûte continentale supérieure (UCC) (**Gao et Chen, 2012; Hu et al., 2013; Rudnick et al., 2003**). Les concentrations moyennes des ETM dans les échantillons de sédiments sont classées par ordre décroissant : $Fe > Al > Cr > Mn > V > Zn > Ni > Pb > As > Cu > Cd$. Les teneurs en Cr, As et Cd sont plus élevées que celles de la croûte continentale supérieure. Ces métaux sont susceptibles d'être toxiques (**Hu et al., 2013**). Les niveaux de contamination observés en plomb et en cadmium sont liés aux eaux usées domestiques, minérales et industrielles (**Diop et al., 2015**). En outre, **Kouakou et al. (2016)**, ont mesuré les niveaux de Cd, Cu, Zn et Pb dans les sédiments du canal de Vridi et ont trouvé des concentrations de Pb, Cd et Zn plus élevées que celles de cette étude en raison des activités industrielles intenses qui s'y déroulent à savoir la raffinerie de pétrole à proximité de la zone d'étude et du trafic maritime intense.

Tableau XIV : Valeurs moyennes de la concentration en ETM dans les sédiments (mg/kg)

Sites	Zn	Cr	Ni	Pb	Cu	Cd	V	Mn	Al	Fe	As
TKZ	185,25	883,42	21,52	26,65	17,33	3,22	250,50	2148,05	18915,00	89730,17	3,93
ADDA	14,92	144,82	15,75	3,35	5,92	3,80	42,83	118,53	14012,50	13018,33	8,13
ADJU	9,22	323,68	14,40	2,63	5,58	3,38	25,33	83,33	13697,50	9232,00	5,75
JACQ	8,57	534,60	23,68	3,43	6,07	3,37	40,15	81,37	13697,50	8789,83	5,68
ADJ	9,77	557,92	19,77	3,40	5,63	3,60	40,33	62,35	11087,00	7479,98	6,20
BML	39,72	399,60	17,78	46,43	9,13	3,78	42,83	46,05	11410,00	12962,33	8,10
BMP	10,20	184,92	14,20	2,70	6,20	2,67	35,50	123,00	13055	12532,82	15,22
AZT	12,55	140,42	21,42	3,12	5,92	3,88	43,17	115,09	15292,50	35530,00	17,43
ACD	8,92	577,65	14,67	2,40	6,65	2,33	31,67	25,40	9163,75	4804,33	0,25
ACG	14,25	332,97	13,70	1,93	7,55	2,95	34,83	41,00	8129,25	4510,67	1,47
AL	16,95	441,70	15,92	2,55	7,55	2,95	33,33	52,85	11890,50	10491,17	4,60
AP	15,50	653,87	14,85	2,13	7,32	1,08	34,67	92,25	10047,75	17653,33	18,37
Moyenne	28,82	431,30	17,37	8,39	7,57	3,08	54,59	249,12	12533,19	18894,58	7,93
UCC	67,00	92,00	47,00	17,00	28,00	0,09	140,00	770,00	83 100,00	39 200,00	5,00

Toukouzou (TKZ), Addah (ADDA), Adjué (ADJU), Jacqueville (JAC), Adjouffou (ADJ), Bassam-Modeste Plage (BMP), Bassam-Modeste Lagune (BML), Azurety (AZT), Assinie-Plage (AP), Assinie-Lagune (AL), Assinie Canal Droite (ACD), Assinie Canal Gauche (ACG).

Les concentrations des ETM dans cette étude sont dans la même gamme que celles déterminées dans d'autres zones de Bangladeh dans le canal de Kutubdia de la côte méditerranéenne de l'Egypte pour le Cr, le Cu, le Mn, le Ni, le Pb et le Zn en raison des déversements d'huiles des navires et des rejets d'autres effluents industriels (**Soliman et al., 2015**). Il en est de même selon **Ngeve et al. (2015)** sur la côte du Cameroun. Par contre, on observe des valeurs élevées qui seraient dues aux déchets industriels et domestiques. La comparaison entre les stations de prélèvement a montré que la quantité de métaux varie d'un site à l'autre. Cette variation pourrait être liée à la variabilité des sources d'apport en métaux. Leur extension importante à travers ces sites peut être influencée par les conditions hydrodynamiques de la côte. Les concentrations les plus élevées en Fe, Al, Pb, Mn, Cr, V, Zn et Cu (Tableau XIV) ont été enregistrées sur le site TKZ directement soumis aux rejets des plateformes pétrolières. Cela pourrait être dû à l'impact direct des activités anthropiques telles que l'exploitation pétrolière, qui pourrait augmenter la concentration d'une multitude de polluants dans cette station. Selon **Marcaccio et al. (2003)**, la forte teneur en ETM dans la région côtière du golfe persique en Iran était due à des activités humaines importantes telles que les rejets industriels, pétroliers, maritimes, les rejets d'eaux usées, les effluents

pétrochimiques, les rejets des bateaux et des navires. Les concentrations les plus faibles ont été enregistrées sur les sites d'ACG, ACD, ADJU, JAC, ADJ, AZT, AP. Ces zones ne sont pas directement soumises aux actions des activités industrielles, des eaux usées urbaines et des eaux usées domestiques. Ceci peut être expliqué par le fait que, sur ces sites, il y avait moins d'activités anthropiques comparativement aux autres (**Spagnoli et al., 2014**). Les niveaux élevés de Pb pourraient être liés à sa localisation autour et en aval des plateformes pétrolières où des activités de navigation et de pêche ont également lieu. D'autres raisons pourraient être liées aux rejets d'effluents d'eaux usées industrielles, pétrolières et domestiques sans traitement préalable dans cet estuaire (**Adimalla et al., 2019**). La forte concentration de Pb sur le site de BML est le résultat d'apports provenant des déchets urbains et des émissions de gaz d'échappement des véhicules. Ceci est cohérent avec les sources générales de contamination des sols par le Pb dans cette région, où la valeur du plomb a été estimée à 30,56 mg/kg avec des stations situées en bordure d'un long tunnel et d'une autoroute côtière à fort trafic de transit (**Ustaoglu et al., 2020**). Afin de déterminer l'état de la pollution en ETM dans les sédiments côtiers, les concentrations obtenues dans cette étude ont été comparées à celles rapportées dans d'autres études (Tableau XV). Les concentrations moyennes de Cr, Mn et As dans les sédiments côtiers sont les plus élevées dans la zone d'étude pour tous les sites d'échantillonnages. Les concentrations de Zn, Pb, Cu, Cd étaient plus élevées dans le nord de la Grèce où les activités industrielles et maritimes indiquent l'effet cumulatif de la charge anthropogénique des activités sur les zones côtières urbaines (**Christophoridis et al., 2020**). Il en est de même pour les métaux Ni, V et Fe sur la côte camerounaise en raison d'importantes activités industrielles et de la pollution naturelle provenant du volcan du Mont Cameroun (**Ngeve et al., 2015**). Les valeurs élevées de ces métaux sont dues au développement des activités de pêche, des activités agricoles, des eaux usées, des déchets industriels et municipaux, des déchets rejetés par les pétroliers, de la combustion de combustibles fossiles, des combustibles issus de la présence de raffineries de pétrole ou encore de l'accumulation de polluants dans les sédiments (**Goher et al., 2019**).

Tableau XV: Comparaison des teneurs en ETM dans les sédiments (mg/kg)

Localisation	Zn	Cr	Ni	Pb	Cu	Cd	V	Mn	Fe	As	References
Zone côtière ivoirienne	8,57–185,25	140,42–883,42	13,70–24,53	1,93–46,43	5,58–17,33	1,08–3,88	25,33–	25,40–	4510–89730	0,25–	(Oura et al., 2021)
Moyenne	28,82	431,30	17,37	8,39	7,57	3,08	250,50	2148,05	18894,58	18,37	
Lagune de Nador	554,9	71,6	-	135	150,8	1,6	-	-	-	-	(Ngeve et al., 2015)
Côte du Cameroun	7,9–212	5,13–328	1,59–457	1,14–21	1,0–64	0,01–0,21	-	-	3473,9–136,762	-	(Jamshidi et al., 2016)
Mer Caspienne	88,07	102,02	43,27	11,9	39,33	0,55	117,84	-	4,32%	11,01	(Mirzaei et al., 2020)
Côte algérienne	101,3	97,9	32,3	27,3	19,7	0,2	124,1	365,6	3,09	21,8	(Ahmed et al., 2018)
Canal Vridi (Côte d'Ivoire)	157,86	-	-	96,56	5,74	4,99	-	-	-	-	(Kouakou et al., 2016)
Côte du golfe persique (Iran)	1,35	1,11	0,89	0,73	2,03	0,04	-	-	1,86	-	(Mirzaei et al., 2020)

VIII -2-2. Variation saisonnière des ETM dans les sédiments du littoral

Le milieu marin est influencé par divers processus tels que les processus physico-chimiques, biologiques et hydrologiques (marées, vagues et autres). Les variations saisonnières des concentrations des différents ETM sont consignées dans le Tableau XVI.

Tableau XVI : Concentration totale des ETM dans les sédiments par saisons (mg/kg)

Saisons	PSP	GSP	GSS	PSS
Al	13010,17 ± 4090,32	10966,92 ± 2137,31	10861,38 ± 2079,53	13091,92 ± 4067,38
Zn	40,73 ± 28,72	13,80 ± 7,78	11,77 ± 6,83	54,09 ± 29,74
Cr	459,33 ± 293,78	500,12 ± 230,03	429,73 ± 259,32	309,56 ± 169,16
Ni	16,72 ± 5,49	19,12 ± 9,62	14,28 ± 1,85	22,13 ± 10,38
Pb	9,31 ± 21,62	3,37 ± 2,68	4,48 ± 2,37	19,43 ± 6,17
Cu	8,22 ± 5,98	6,75 ± 1,75	6,86 ± 1,65	8,5 ± 6,42
Cd	2,90 ± 1,76	3,30 ± 2,08	3,06 ± 1,79	3,23 ± 2,30
V	80,12 ± 29,38	40,75 ± 16,15	36,50 ± 10,96	53,56 ± 16,15
Mn	494,37 ± 178,78	50,09 ± 20,81	56,75 ± 28,05	342,31 ± 157,82
Fe	27703,79 ± 631,92	19417,41 ± 4560,23	9017,41 ± 4560,23	20507,58 ± 2691,07
As	9,18 ± 5,58	7,43 ± 6,56	6,71 ± 5,29	8,35 ± 7,92

GSS : grande saison sèche ; GSP : grande saison pluvieuse ; PSS : petite saison sèche ; PSP : petite saison pluvieuse

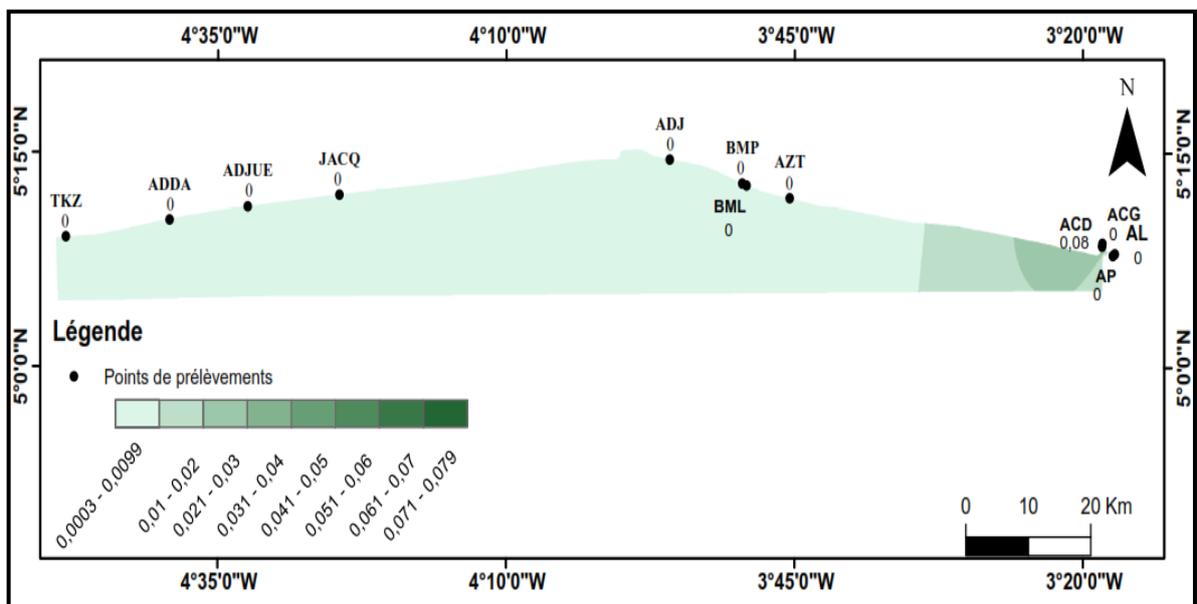
Les augmentations des concentrations des ETM observées pendant la saison des pluies ont montré une très grande similarité avec d'autres études (**Kahlon et al., 2018**). Les concentrations moyennes du Cr, du Cd et de l'As sont supérieures à la valeur de la croûte continentale supérieure. Quant aux Zn, Ni, Pb, Cu, V, Mn, Al et Fe, les concentrations moyennes sont inférieures à la valeur de la croûte continentale supérieure. Ainsi, pour le Cr, les valeurs moyennes des concentrations totales (mg/kg) sont de (459,33 ± 293,78), (500,12 ± 230,03), (429,73 ± 259,32), (309,56 ± 169,16) respectivement en PSP, GSP, GSS et PSS. Les teneurs en As (mg/kg) sont de (9,18 ± 5,58), (7,43 ± 6,56), (6,71 ± 5,29) et (8,35 ± 7,92) respectivement en PSP, GSP, GSS et PSS. Les concentrations maximales en Cr, et As sont observées pendant la saison des pluies (PSP, GSP). La concentration de métaux pendant la saison des pluies pourrait être due à la perturbation des fonds marins par le courant côtier, au phénomène de remontée des eaux et des vagues, mais aussi à la proximité des zones fortement industrialisées (**Kouakou et al., 2016**). Il y a un transport d'un grand volume de sédiments et d'une grande quantité de polluants de la terre vers l'environnement marin et finalement un dépôt dans la mer. Cela peut donc conduire à une augmentation de la concentration en métaux dans les sédiments

et dans l'eau de mer (Mirzaei et al., 2020; Zhang et al., 2019). La faible concentration de l'As pendant la GSP ($7,43 \pm 6,56$) peuvent s'expliquer par la diffusion de chaque élément dans la phase dissoute, en raison des conditions physiques et chimiques (pH, matière organique), certainement par les phénomènes de dilution qui s'opèrent par un apport de sédiments moins ou peu contaminés (Yobouet et al., 2013). Les fortes concentrations en ETM obtenues pendant les saisons sèches, pourraient s'expliquer par les phénomènes d'absorption du fait des conditions physico-chimiques. Par exemple, le pH élevé en saison sèche favorise la fixation des éléments traces métalliques dans les sédiments (Yobouet et al., 2013). Enfin, la côte serait confrontée à une réduction des apports et des flux, de sorte que les solides en suspension sont déposés (Mirzaei et al., 2020).

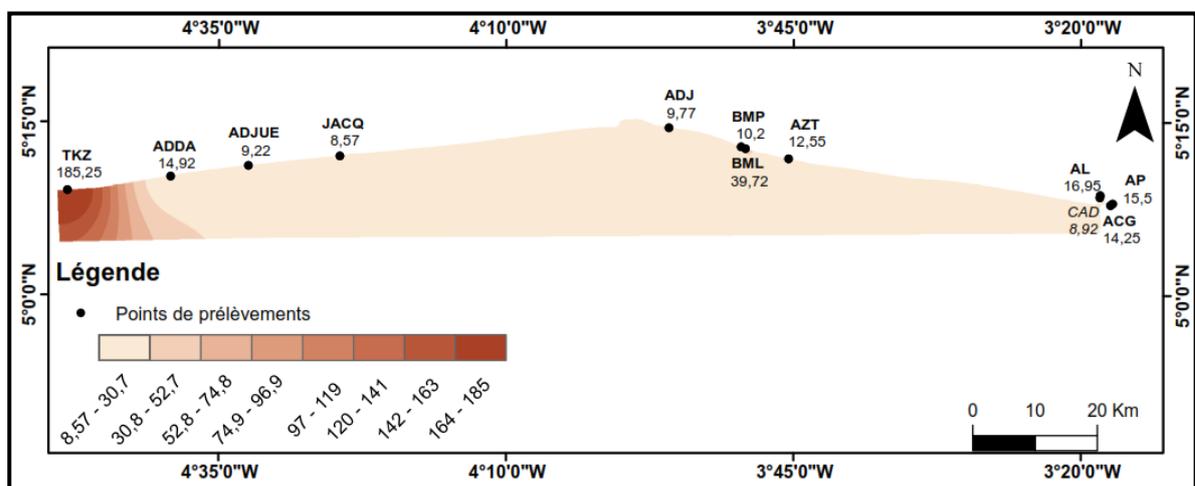
VIII -2-3. Distributions spatiales des ETM

Les cartes des distributions spatiales des ETM étudiées (Figure 34) ont été produites en utilisant la méthode de krigeage. Les différents modèles de distribution observés pourraient résulter de différentes affinités entre les ETM pour les sédiments et des sources des ETM. L'hétérogénéité des sédiments (texture et composition granulométrique) est fonction de la distribution spatiale des échantillons. On note une variation de la texture, des plus fines à l'Est jusqu'aux plus grossières à l'Ouest, comme l'a rapporté Park et al. (2017) dans la baie de Jiaozhou. La principale source de métaux est d'origine exogène. Les métaux proviennent de sources ponctuelles de pollution résultant de différents types d'activités humaines, à l'exception de l'Al, du Fe et du Mn, qui sont abondants dans la croûte terrestre (Goher et al., 2019). Les tendances spatiales et temporelles des ETM étudiés ont montré une augmentation localisée des concentrations de Cd, Cr, Cu, Mn, Fe et Zn dans les zones chaudes : TKZ résultant principalement de différents types d'effluents industriels et de déchets pétroliers qui sont en amont des sources de pollution. Elles ont ensuite diminué progressivement en s'éloignant de ces zones chaudes. Le modèle de distribution des ETM a montré une nette augmentation d'Ouest à l'Est jusqu'à l'estuaire du BML. Parmi les métaux étudiés, la variation spatiale de l'As, est la plus faible, avec quelques points chauds localisés de manière aléatoire. Contrairement aux autres métaux, les schémas de distribution de Ni et Cd dans les fractions de sédiments ne montrent aucune variation spatiale et saisonnière. La concentration de Cr dépasse la valeur de fond géochimique (Tableau XIV). L'apport en chrome est principalement régi par la composition naturelle du sol de la zone d'étude (Ogundele et al., 2019). Le cadmium a une distribution spatiale relativement uniforme le long du littoral (Figure 34). Les concentrations élevées de Pb à TKZ (moyenne = 26,65 mg/kg) et à BML (moyenne = 46,43mg/kg) indiquent

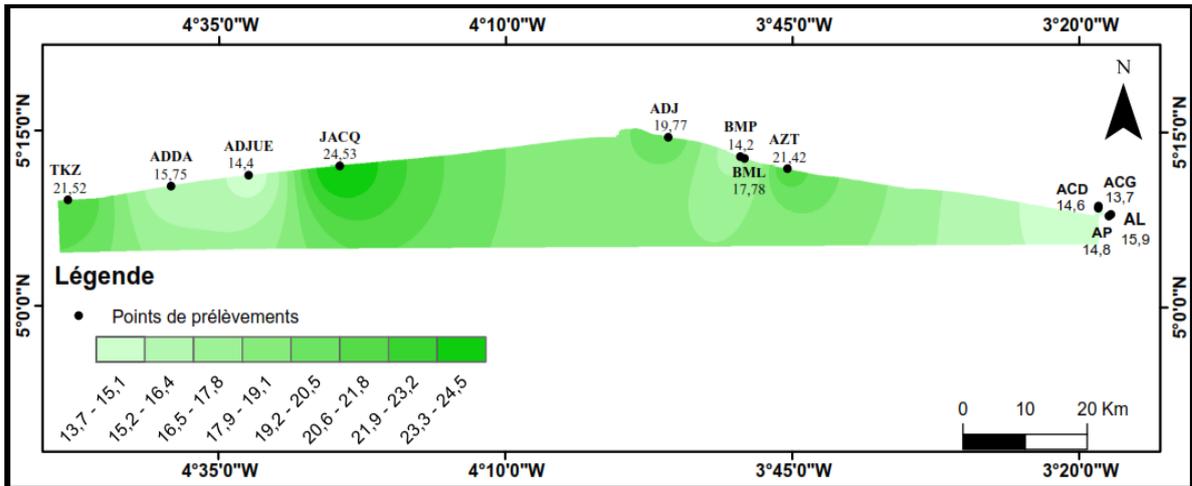
l'importance majeure des apports anthropiques sur ces sites, qui sont considérés comme la principale source de concentrations élevées de Pb dans les sédiments marins (Liang *et al.*, 2017). Les concentrations élevées de l'As qui se produisent localement sur les plages de BMP, AZT et AP peuvent provenir de sources naturelles ou anthropiques influencées par des mécanismes hydrologiques (Campredon, 2013). Les sources naturelles d'As sont les roches sédimentaires marines, les eaux souterraines et les combustibles fossiles (charbon, pétrole) par lixiviation du sol et infiltration de l'eau. Les sources anthropiques de pollution par l'As proviennent principalement de l'exploitation minière, de la combustion de matières fossiles, des activités industrielles, de l'industrie du bois, de l'utilisation de pesticides, du déversement et de l'incinération de déchets en amont et en aval de ces sites. Ils sont introduits dans l'environnement sous forme de dépôts secs et de précipitations (Campredon, 2013).



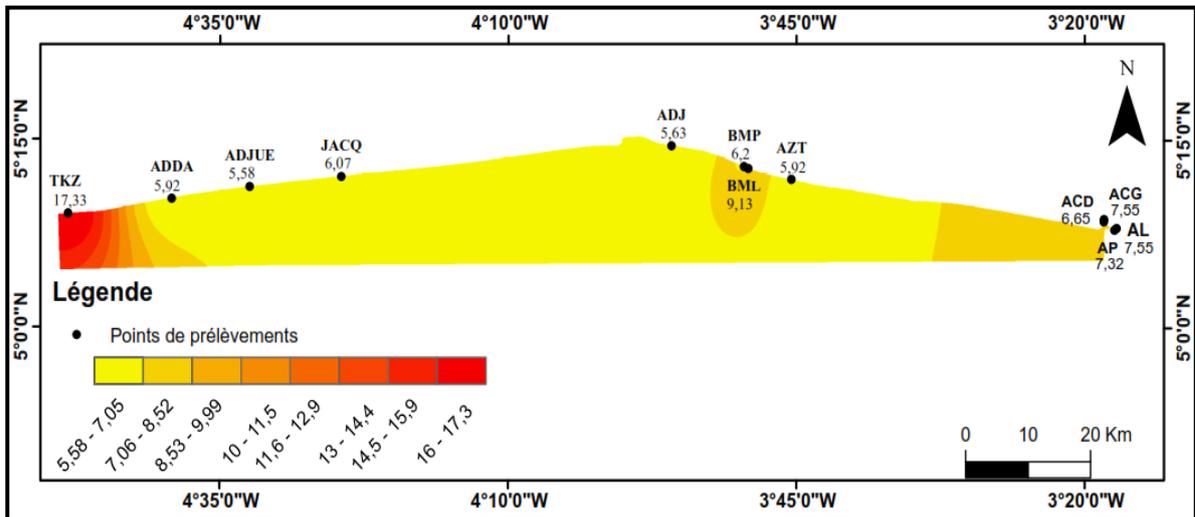
(a)



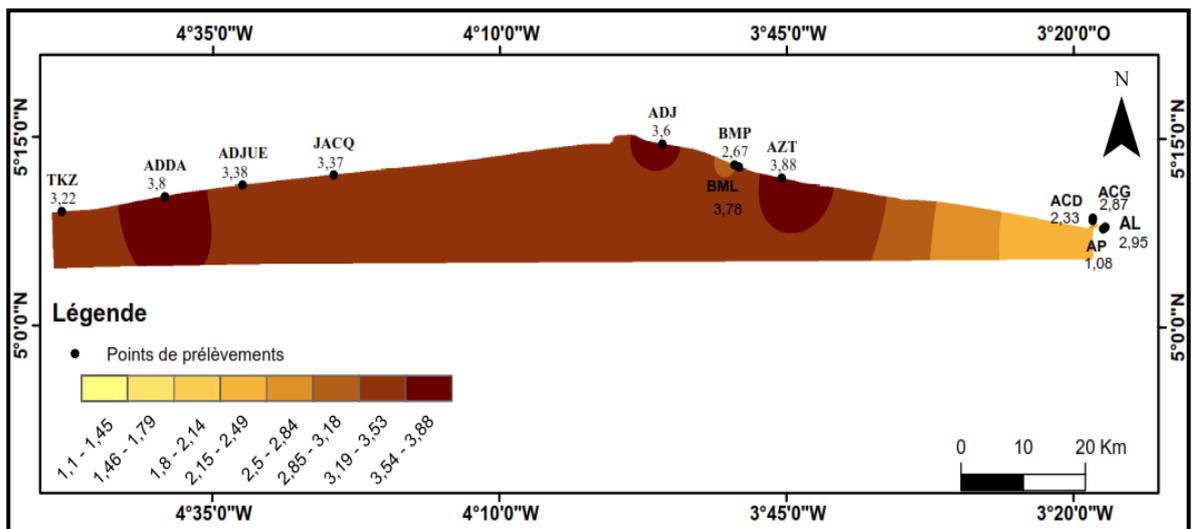
Zn (b)



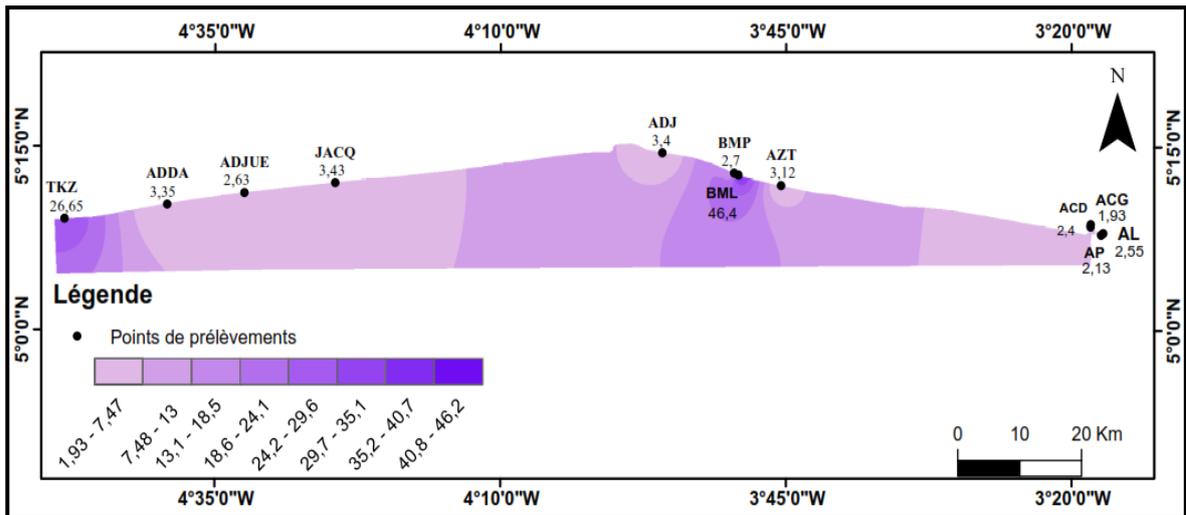
Ni (c)



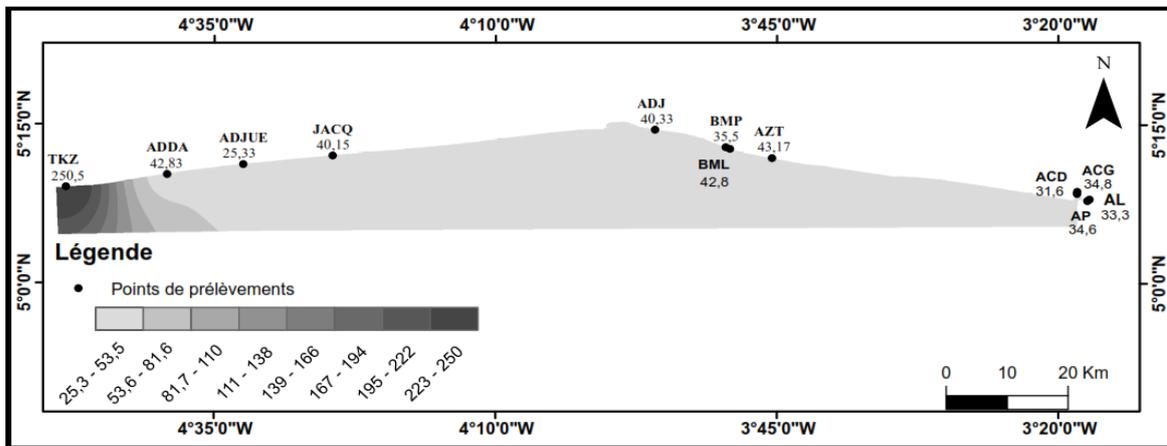
Cu (d)



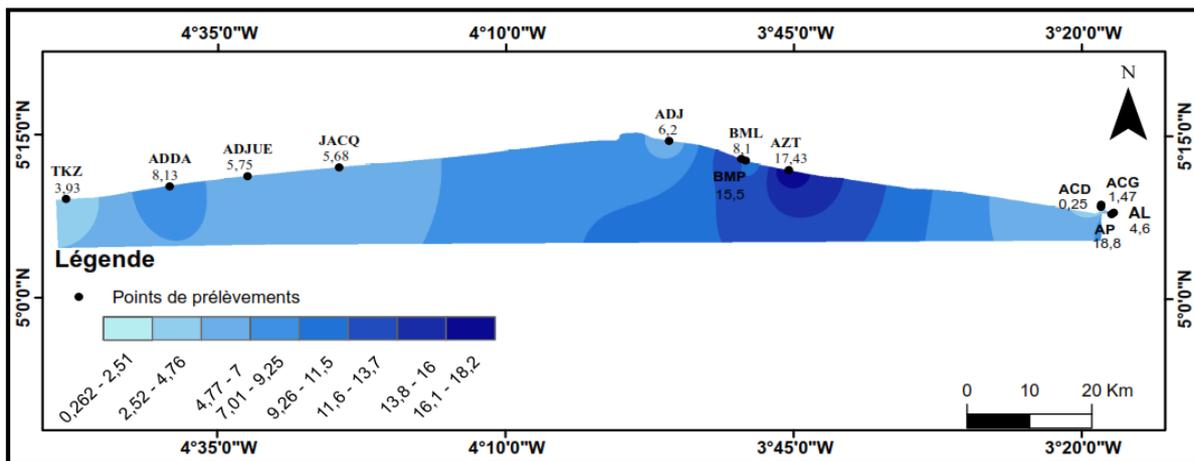
Cd (e)



Pb (f)



V (g)



As (h)

Figure 34: Distribution des ETM dans les sédiments du littoral Cr (a), Zn (b), Ni (c), Cu (d), Cd (e), Pb (f), V (g), As (h)

VIII -2-4. Contamination des sédiments par les ETM

VIII -2-4-1. Indice de géoaccumulation (I_{géo})

Les valeurs de l'indice de géoaccumulation des sédiments pour les différents ETM sont présentées dans le tableau XVII.

En considérant les valeurs moyennes de l'I_{géo}, les sédiments ne sont pas pollués par Al, As, Cu, Ni, Pb, V, Mn, Fe et Zn (Muller, 1969). L'indice de géoaccumulation moyen indique que ces métaux sont considérés comme naturels sur tous les sites. Le Cd est le contaminant le plus élevé parmi les onze métaux étudiés, suivi du Cr. Sur les douze sites étudiés, seule la station TKZ (I_{géo} = 0,24) est considérée comme "non polluée à modérément contaminée" par rapport aux autres sites qui ne sont pas pollués.

Tableau XVII: Indice de géoaccumulation des sédiments du littoral

Stations	Indice de géoaccumulation											
	Al	Zn	Cr	Ni	Pb	Cu	Cd	V	Mn	Fe	As	Moyenne
TKZ	-2,94	0,88 ^a	2,68 ^c	-1,71	0,06 ^a	-1,28	4,58 ^e	0,25 ^a	0,90 ^a	0,61 ^a	-0,93	0,24
ADDA	-3,16	-2,75	0,06 ^a	-2,16	-2,93	-2,83	4,81 ^e	-2,29	-3,28	-2,18	0,12 ^a	-2,70
ADJUE	-0,99	-3,45	1,23 ^b	-2,29	-3,28	-2,91	4,65 ^e	-3,05	-3,79	-2,67	-0,38	-2,53
JACQ	-3,26	-3,55	1,95 ^b	-1,52	-2,89	-2,79	4,64 ^e	-2,39	-3,83	-2,74	-0,40	-2,60
ADJ	-3,50	-3,36	2,01 ^c	-1,83	-2,91	-2,90	4,74 ^e	-2,38	-4,21	-2,71	-0,27	-2,68
BML	-3,32	-1,34	1,53 ^b	-1,99	0,86	-2,20	4,81 ^e	-2,29	-4,65	-2,18	0,11 ^a	-2,14
BMP	-3,25	-3,30	0,42 ^a	-2,31	-3,24	-2,76	4,31 ^e	-2,56	-3,23	-2,06	1,02 ^b	-2,84
AZT	-3,15	-3,00	0,03 ^a	-1,72	-3,03	-2,83	4,85 ^e	-2,28	-3,32	-0,73	1,22 ^b	-2,51
ACD	-3,82	-3,49	2,07 ^c	-2,26	-3,41	-2,66	4,11 ^e	-2,73	-5,51	-3,61	-4,91	-3,60
ACG	-3,84	-2,82	1,27 ^b	-2,36	-3,72	-2,48	4,41 ^e	-2,59	-4,82	-3,70	-2,35	-3,19
AL	-3,58	-2,57	1,68 ^b	-2,15	-3,32	-2,48	4,45 ^e	-2,66	-4,45	-2,49	-0,71	-2,71
AP	-3,83	-2,70	2,24 ^c	-2,25	-3,58	-2,52	3,00 ^d	-2,60	-3,65	-1,74	1,29	-1,93
Moyenne	-3,22	-2,94	2,24	-2,05	-2,86	-2,55	4,45	-2,53	-4,07	-2,44	-1,08	

^a : Non pollué à modérément pollué ; ^b : Modérément pollué ; ^c : Modérément à fortement pollué ; ^d : Fortement pollué ; ^e : Fortement à extrêmement pollué

VIII -2-4-2. Facteur de contamination (FC) et indice de charge de Pollution (PLI)

Les valeurs de FC et du PLI pour les ETM dans la zone côtière ivoirienne sont présentées dans le tableau XVIII. Selon ce tableau, la valeur moyenne de FC du Cr est comprise entre 3 et 6 et celle du Cd est supérieure à 6. Ce qui dénote d'une "contamination considérable à très élevée" par ces métaux. Une contamination modérée des sédiments en As (FC moyen = 1,59) a été observée. De même, le facteur de contamination indique une faible contamination en Pb, Fe,

Zn, Ni, V, Al, Cu et Mn. Les valeurs calculées de l'indice de charge de pollution (PLI) des métaux dans les sédiments vont de 0,12 à 32,68 avec une moyenne de 3,62. Ces valeurs diminuent comme suit : Cd (32,68) > Cr (4,05) > As (1,05) > Ni (0,36) > Fe (0,33) > V (0,31) > Cu (0,26) > Pb = Zn (0,24) > Al (0,14) > Mn (0,10). De plus, les valeurs PLI indiquent que Cd, Cr et As sont les principaux métaux contribuant à la pollution des sédiments. Les valeurs élevées de PLI peuvent être dues aux ruissellements agricoles, aux activités industrielles, aux effluents d'eaux usées municipales, aux activités pétrolières et à d'autres apports anthropiques.

Tableau XVIII : Indice de charge de Pollution (PLI) des ETM des sédiments

ETM	Min (FC)	Max (FC)	Moyenne (FC)	PLI
Al	0,11	0,19	0,14	0,14
Zn	0,13	2,76	0,43	0,24
Cr	1,53	9,60	4,69	4,05
Ni	0,29	0,52	0,37	0,36
Pb	0,11	2,73	0,49	0,24
Cu	0,20	0,62	0,27	0,26
Cd	12	43,11	34,19	32,68
V	0,18	1,79	0,39	0,31
Mn	0,03	2,79	0,32	0,12
Fe	0,12	2,29	0,49	0,33
As	0,05	3,67	1,59	1,05

VIII -2-4-3. Degré de contamination modifié (mCd)

Les valeurs de mCd pour les métaux étudiés dans les sédiments sont présentées sur la figure 35. Les valeurs mCd de Zn, Cr, Ni, Pb, Cu, Cd, V, Mn, Fe et As pour les 12 stations sont comprises entre 2,24 et 5,33. Ce qui stipule que les sédiments présentent un degré de contamination modéré ($2 \leq mCd < 4$) pour certains et élevé pour d'autres. ADDA (mCd = 4,30), TKZ (mCd = 5,33), JACQ (mCd = 4,20), ADJ (mCd = 4,45), BML (mCd = 4,80) et AZT (mCd = 4,61) ont pu être classés comme ayant une valeur élevée de mCd ($4 \leq mCd < 8$) et donc de degré de contamination élevé. Les valeurs élevées de mCd sont dues aux valeurs élevées du facteur de contamination du Cd (FC = 34,19) et du Cr (FC = 4,69). Un facteur de contamination élevé d'un ETM implique un degré de risque élevé pour l'environnement aquatique (Saleem et al., 2015). Ces résultats obtenus confirment ceux obtenus par Konan et Albert. (2018). En effet dans cet estuaire, les différentes valeurs de FC indiquent que les sédiments sont modérément contaminés par les métaux traces étudiés sauf le Cd qui pollue très fortement ces sédiments.

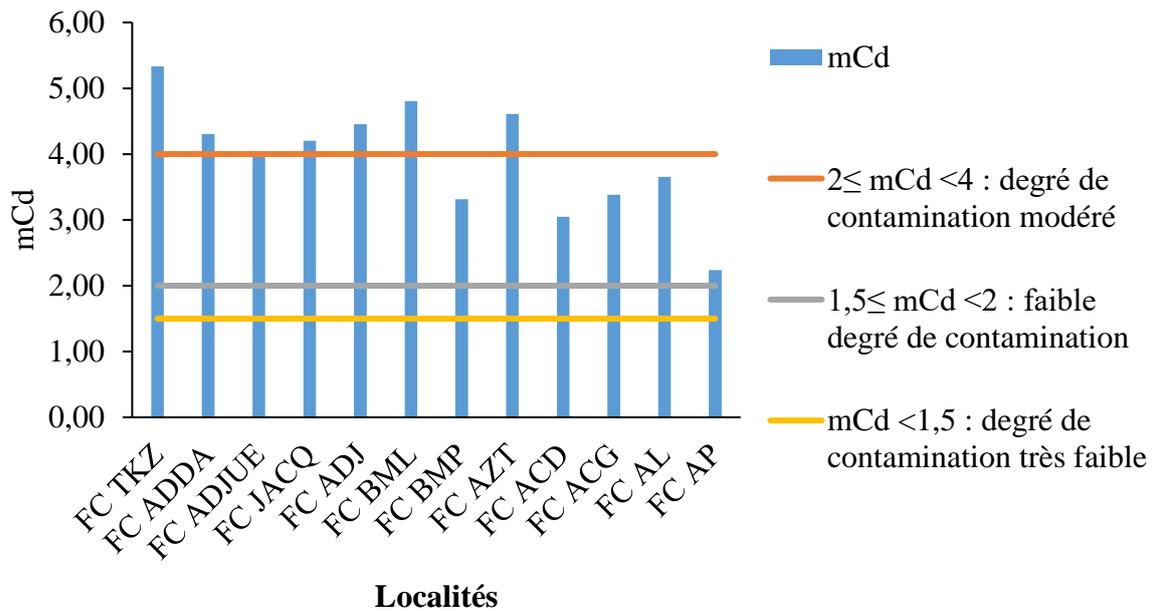


Figure 35: Degré de contamination modifié en fonction des stations

Les risques écologiques qui en résultent sont donc faibles pour le Cu, le Ni et le Zn, considérables pour le Pb et très élevés pour le Cd. Cet état du Canal de Vridi est essentiellement dû à une immigration massive et incontrôlée et aux fortes pressions anthropiques exercées sur ce site. Dans le cas de cette étude, les valeurs élevées de mCd semblent être dues aux rejets de combustibles de raffinage, aux déchets pétroliers, industriels et chimiques, à la navigation et au trafic pétrolier.

Dans l'ensemble, toutes les stations peuvent être considérées avec un degré de contamination modéré. Cependant, celles de TKZ, ADDA, JACQ, ADJ, BML et AZT ont des degrés élevés si l'on se réfère à la classification mCd.

VIII -2-5. Sources potentielles des polluants métalliques

VIII -2-5-1. Facteur d'enrichissement (FE)

Le facteur d'enrichissement est un indice utilisé pour différencier les sources de pollution métallique (naturelle ou anthropique) (Almeida et al., 2020). L'aluminium a été choisi comme élément normalisateur dans la détermination du facteur d'enrichissement (FE) pour le calcul des enrichissements métalliques anthropiques car il est naturellement présent dans les sédiments (Almeida et al., 2020).

Tableau XIX : Facteur d'enrichissement (FE) des sédiments

Sites	Facteur d'enrichissement									
	Zn	Cr	Ni	Pb	Cu	Cd	V	Mn	Fe	As
TKZ	14,19	49,27	2,35	3,79	3,18	183,57	9,18	14,31	11,74	4,03
ADDA	1,32	9,36	1,99	0,55	1,26	250,98	1,82	0,62	1,97	9,67
ADJUE	0,89	22,66	1,97	0,47	1,28	241,93	1,17	0,53	1,52	7,41
JACQ	0,81	37,02	3,32	0,61	1,38	238,53	1,83	0,43	1,43	7,24
ADJ	1,10	45,77	3,17	0,71	1,52	301,91	2,17	0,61	1,72	9,36
BML	3,93	28,83	2,51	8,55	2,16	27,77	2,03	0,40	2,19	10,75
BMP	0,97	12,77	1,92	0,48	1,41	188,54	1,61	0,65	2,28	19,35
AZT	1,10	9,00	2,69	0,51	1,25	254,24	1,82	0,53	5,35	20,56
ACD	1,25	58,93	2,93	0,63	2,23	24,98	2,12	0,31	1,15	0,47
ACG	2,02	34,44	2,77	0,51	2,57	303,44	2,37	0,51	1,09	2,80
AL	2,02	38,36	2,71	0,57	2,15	261,91	1,90	0,39	2,14	7,35
AP	2,19	67,16	2,99	0,56	2,47	113,40	2,34	1,13	4,26	34,72
Moyenne	2,65	34,46	2,61	1,49	1,90	238,35	2,53	1,70	3,07	11,14

Toukouzou (TKZ), Addah (ADDA), Adjué (ADJU), Jacquerville (JAC), Adjouffou (ADJ), Bassam-Modeste Plage (BMP), Bassam-Modeste Lagune (BML), Azurety (AZT), Assinie-Plage (AP), Assinie-Lagune (AL), Assinie Canal Droite (ACD), Assinie Canal Gauche (ACG).

Les résultats présentés dans le tableau XIX montrent que les valeurs du FE des sédiments varient de 1,25 à 238,35. Le facteur d'enrichissement moyen pour les ETM étudiés diminue dans l'ordre de : Cd > Cr > As > Fe > Zn > Ni > V > Cu > Mn > Pb >. Selon **Yan et al. (2020)** il n'y a pas d'enrichissement en Mn, en Pb et en Cu dans les sédiments car les FE correspondants sont inférieurs à 2. Ces métaux sont d'origine naturelle.

Les valeurs de FE moyennes de Ni, Zn, Fe, V, Cr, As et Cd étant supérieures à 2, indiquent que ces polluants sont d'origines anthropiques. Un enrichissement important en Arsenic avec (FE = 11,14) est observé. Cela indique une pollution significative (**Sutherland et al., 2004**). Parmi les métaux sélectionnés, on note une pollution élevée du Cr (FE = 34,46) et une pollution extrêmement élevée du Cd (FE = 238,35). De plus, les valeurs FE indiquent que tous les sites sont extrêmement pollués en cadmium. Ces concentrations élevées en cadmium sont principalement dues aux activités humaines, aux déversements des effluents urbains, industriels non traités (raffineries, huileries industrielles, huileries végétales, carburants, polluants organiques) vers la zone côtière (**Musong et al., 2021**). Selon **Diaby et al., (2017)**, les concentrations en Cadmium sont 5 à 127 fois plus importantes dans les décharges que dans les sols. C'est le cas de la décharge d'Akouédo qui draine son lixiviat issu des déchets solides vers

la lagune Ebrié. Cela constitue une source potentielle de pollution des eaux souterraines et de surface en métaux principalement en cadmium.

VIII -2-5-2. Analyse de corrélation de Pearson

L'analyse de corrélation de Pearson a été appliquée pour déterminer la distribution et la corrélation entre les métaux dans les sédiments étudiés. Le tableau XX présente les variables, leurs corrélations avec les différents axes ainsi que les valeurs propres des trois composantes et leur contribution à la variance totale cumulative. L'analyse de variance a montré une différence significative entre les métaux ($p < 0,05$) (**Jamshidi et al., 2016**). La première composante principale (F1), représente 53,44 % de la variance totale. Elle est significativement corrélée avec le Zn ($r = 0,988$), le Cu ($r = 0,961$), le V ($r = 0,982$), le Mn ($r=0,968$), le Fe ($r=0,936$) ; moyennement corrélé au Cr ($r = 0,651$), au Ni ($r=0,610$) au Pb ($r=0,577$) ; inversement corrélé à l'As ($r = -0,184$) et très faiblement corrélé au Cd ($r = 0,145$). Les fortes concentrations en Fe, montrent que l'enrichissement en Fe est dû à un processus naturel. Le fer étant généralement lié à la nature géochimique des sédiments (**Kouakou et al., 2016**). Dans ce cas, cette composante (F1) représente une plus grande proportion des sources naturelles. Ainsi, les métaux suivants : Zn, Cu, Mn et Fe sont probablement de sources naturelles en raison de leurs faibles valeurs en FE et en Igéo.

Les polluants anthropiques dans l'ensemble de la zone étudiée peuvent être attribués à des sources telles que le transport maritime, les sites pétroliers en offshore, les usines pétrochimiques et autres installations industrielles. Une analyse de corrélation a aussi été réalisée pour établir des relations entre les métaux et déterminer la source commune. Le tableau XXI représente la matrice de corrélation montrant les relations entre les métaux. L'analyse de ce tableau montre que la matrice de corrélation de Pearson donne des valeurs de coefficient, pour les différents métaux avec une forte corrélation. Les coefficients de corrélations supérieurs à 0,70 ont été considérés comme significatifs (**Kouakou et al., 2016**). Au cours de la période d'étude, le Cd, le Cr, le Ni, l'As et le Pb ne présentent pas de variations spatiales significatives ($p > 0,05$), tandis que le Fe, le Cu, le V, le Mn et le Zn, présentent des variations spatiales ($P < 0,05$). Il existe une corrélation forte et positive supérieure à 0,70 entre les métaux suivants : V/Cu ($r = 0,946$) ; Mn/V ($r = 0,996$) ; Cu/Mn ($r = 0,936$) ; Cu/Fe ($r = 0,876$) ; Fe/V ($r = 0,949$) ; Fe/Mn ($r = 0,949$) ; Zn/Fe ($r = 0,931$) ; Zn/Mn ($r = 0,982$) ; Zn/V ($r = 0,988$) ; Zn/Cu ($r = 0,979$) ; Al/Cd ($r=0,741$). Les corrélations sont moyennes pour Zn/Cr ($r = 0,623$) ; Cr/Cu ($r = 0,660$) ; Cr/V ($r = 0,617$) ; Cr/Mn ($r = 0,610$) ; Ni/Fe ($r = 0,618$) ; Pb/Cu ($r = 0,605$).

Tableau XX: Variance exprimée par chaque facteur

Métaux	F1	F2	F3
Al	0,133	0,931	0,089
Zn	0,988	-0,055	0,008
Cr	0,651	-0,609	-0,081
Ni	0,610	0,476	0,080
Pb	0,577	0,266	-0,222
Cu	0,961	-0,165	-0,025
Cd	0,145	0,861	-0,444
V	0,982	-0,043	0,045
Mn	0,968	-0,068	0,074
Fe	0,936	0,081	0,272
As	-0,184	0,274	0,919
Valeur propre	5,878	2,394	1,193
% Variance totale	53,437	21,762	10,850
% Variance cumulative	53,437	75,199	86,049

Ces différentes corrélations pourraient indiquer une source commune ou un processus identique régulant leur évolution dans l'environnement. Cette corrélation positive significative indique que les ETM ont été redistribués dans les sédiments par les mêmes processus physico-chimiques ou ont eu une source similaire (**Bastami et al., 2015**). Les corrélations significatives élevées entre Fe, Cu, V, Mn, Zn, Cd et Al montrent une distribution uniforme pour ces différents métaux. Cela signifie que ces métaux ont tendance à s'accumuler ensemble et qu'ils ont des sources communes pouvant provenir d'activités industrielles, maritimes et/ou urbaines ainsi que des comportements comparables dans les sédiments. Le Fe et l'Al sont généralement liés à la nature géochimique des sédiments (**Kouassi et al., 2015**).

Tableau XXI : Analyse des corrélations de Pearson

Variabes	Al	Zn	Cr	Ni	Pb	Cu	Cd	V	Mn	Fe	As
Al	1										
Zn	0,102	1									
Cr	-0,498	0,623	1								
Ni	0,411	0,493	0,304	1							
Pb	0,296	0,554	0,271	0,347	1						
Cu	-0,022	0,979	0,660	0,406	0,605	1					
Cd	0,741	0,088	-0,395	0,522	0,308	-0,013	1				
V	0,118	0,988	0,617	0,540	0,444	0,946	0,097	1			
Mn	0,109	0,982	0,610	0,496	0,402	0,936	0,062	0,996	1		
Fe	0,209	0,931	0,481	0,618	0,400	0,876	0,110	0,949	0,949	1	
As	0,291	-0,197	-0,329	0,097	-0,093	-0,230	-0,214	-0,184	-0,170	0,068	1

La valeur de signification est de 0,7

Ainsi, la corrélation positive avec le Fe indique que les métaux proviennent de sources similaires et se sont également déplacés ensemble avec des contributions mineures des activités pétrolières et industrielles (**Kouassi et al., 2015**). Les valeurs négatives des coefficients de corrélation entre Al/Cr ($r = - 0,498$); Al/Cu ($r = - 0,022$); Zn/As ($r = - 0,197$); Cr/As ($r = - 0,329$); Cr/Cd ($r = - 0,395$); Pb/As ($r = - 0,093$); Cu/As ($r = - 0,230$); Cd/As ($r = - 0,214$); V/As ($r = - 0,184$); Mn/As ($-0,170$), ne reflètent aucune interaction. Ces métaux n'ont ni le même plan factoriel ni le même mécanisme déterminant leur évolution dans l'environnement. Des changements différents dans la concentration des ETM à différentes saisons suggèrent une variabilité et des sources ponctuelles de ces métaux (**Arfaeina et al., 2017**).

VIII -2-5-3. Distribution des métaux selon les facteurs

A partir des facteurs F1 et F2 le cercle de corrélation de la figure 36 a été obtenu. La figure 36 montre que les métaux forment 3 groupes. Un groupe formé uniquement par l'As. Un deuxième groupe qui renferme l' Al, le Cd, le Ni, le Pb et le Fe. Le Mn, Zn, V, Cu et Cr quant à eux forme le troisième groupe.

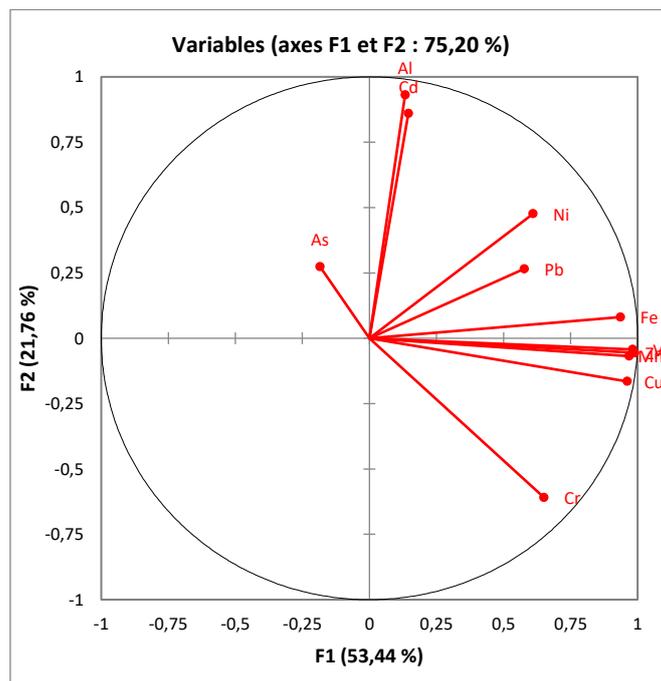


Figure 36: Distribution des métaux selon les facteurs F1 et F2

Les résultats de l'analyse en composantes principale réalisés ont montré que les deux premiers axes représentent 75,20% de la variabilité totale des données. La projection des variables a donné le cercle de corrélation (figure 36) qui a indiqué que :

- Toutes les variables explicatives sont généralement proches du cercle de corrélation sauf As, Ni, Cr et Pb. Ces variables donc bien représentées. Mais As, Ni, Cr et Pb le sont dans une moindre mesure.
- L'axe F1 (encore appelé facteur F1 ou composante principale F1) est fortement et positivement corrélé aux valeurs élevées du Cu, Fe, Mn, Zn et V. Il est négativement corrélé à l'As.
- L'axe F2 est fortement et positivement corrélé aux valeurs élevées de l'Al et du Cd.

Si l'on considère l'étude de **Diabagaté et al. (2020)**, ces groupes indiquent des origines communes des métaux appartenant au même groupe.

VIII -2-5-4. Variation saisonnière des métaux

Sur l'ensemble des métaux analysés seulement quatre ont montré une différence significative avec certaines saisons de l'année. Il s'agit du Ni, Cu, As et le Cd. Cette influence des saisons

sur la variation des métaux a été indiquée en utilisant le test d'ANOVA (Tableau XXII). Une différence est considérée significative pour un p value < 0,05.

Tableau XXII : Test d'ANOVA

Métaux	GSS	GSP	PSS	PSP
Ni	0,0729	0,0073	0,0620	0,0050
Cu	0,0315	0,0315	0,1022	0,0034
As	0,2349	0,1506	0,2219	0,0186
Cd	0,7184	0,0023	0,0018	0,0051

Au regard des résultats obtenus, le Ni et le Cu sont influencés aussi bien par la grande saison pluvieuse que la petite saison pluvieuse avec des p-values respectifs de 0,0073 et 0,0050 pour le Ni et 0,0315 et 0,0034 pour le Cu. Quant à l'As, seule la petite saison a un impact sur ce métal. Cette influence se traduit par une différence significative dont le p-value = 0,0186. Le Cd est influencé par la grande saison pluvieuse avec un p-value= 0,0023, par la petite saison sèche et la petite saison pluvieuse avec des p-values respectifs de 0,0018 et 0,0051.

VIII -2-6. Impact des polluants sur le biote et les sédiments

VIII -2-6-1. Approche du niveau seuil des effets (TEC) et du niveau des effets probables (PEC)

Pour évaluer la qualité environnementale des sédiments, les concentrations moyennes des ETM ont été comparées aux valeurs seuils américaines ; Sediment Quality Guidelines (SQG). Le TEC et le PEC établis par **Macdonald et al. (2000)** permettent d'évaluer la qualité des sédiments marins et de l'eau douce. Le TEC identifie les concentrations des contaminants en dessous desquels les organismes vivants dans les sédiments ne sont pas affectés. Contrairement au TEC, le PEC identifie les concentrations des contaminants au-dessus desquels on observe des effets néfastes sur les organismes vivants dans les sédiments. Les concentrations des ETM dans les échantillons de sédiments ont été comparées à celles des valeurs TEC et PEC (Tableau XXIII).

Tableau XXIII : Comparaison des concentrations métalliques par rapport aux valeurs du TEC et du PEC

	Zn	Cr	Ni	Pb	Cu	Cd	As
TEC	121,00	43,30	22,70	35,80	31,60	0,99	9,79
PEC	459,00	111,00	48,60	128,00	149,00	4,98	33,00
Concentration moyenne	28,82	431,30	17,37	8,39	7,57	3,08	7,93
% échantillons < TEC	91,67	-	91,67	91,67	100,00	-	75,00
TEC < % échantillons < PEC	8,33	-	8,33	8,33	-	100,00	25,00
% échantillons > PEC	-	100,00	-	-	-	-	-

Les concentrations moyennes d'As, Zn, Ni, Pb et Cu sont inférieures au TEC. Ces métaux ne constituent donc pas de dangers pour la plupart des échantillons. Le Zn, le Ni, le Pb et l'As ont des concentrations moyennes comprises entre le TEC et le PEC. Le Zn, le Ni et le Pb sont toxiques pour l'environnement de la zone côtière au niveau des sites de TKZ, JAC et BML et l'As est toxique pour les stations BMP, AZT et AP. Cependant, le Cd et le Cr sont toxiques à 100 % pour toutes les stations. Ces résultats indiquent que les concentrations de Zn, Ni, Pb, As, Cd, et de Cr au niveau de la zone côtière ivoirienne sont susceptibles d'entraîner des effets nocifs sur les organismes vivants dans les sédiments. En outre, selon **Kouakou et al. (2016)**, seulement le Pb, le Cd et le Zn sont nocifs pour l'environnement du Canal de Vridi à cause des intenses activités industrielles qui s'y déroulent.

VIII -2-6-2. Toxicité biologique des métaux dans les sédiments

Pour évaluer la toxicité biologique de l'ensemble des métaux étudiés dans les sédiments, le quotient PECmoyen (m-PEC) a été utilisé (**Huang et al., 2020; Macdonald et al., 2000**) (**Tableau XXIV**).

Tableau XXIV : Évaluation de la toxicité biologique des métaux du littoral

Calcul du quotient m-PEC								
Stations	Zn	Cr	Ni	Pb	Cu	Cd	As	m-PEC
TKZ	0,40	7,96	0,44	0,21	0,12	0,65	0,12	1,41
ADDA	0,03	1,30	0,32	0,03	0,04	0,76	0,25	0,39
ADUE	0,02	2,92	0,30	0,02	0,04	0,68	0,17	0,59
JACQ	0,02	4,82	0,50	0,03	0,04	0,68	0,17	0,89
ADJ	0,02	5,03	0,41	0,03	0,04	0,72	0,19	0,92
BML	0,09	3,60	0,37	0,36	0,06	0,76	0,25	0,72
BMP	0,02	1,67	0,29	0,02	0,04	0,54	0,46	0,43
AZT	0,03	1,27	0,44	0,02	0,04	0,78	0,53	0,44
ACD	0,02	5,20	0,30	0,02	0,04	0,47	0,01	0,87
ACG	0,03	3,00	0,28	0,02	0,05	0,58	0,04	0,57
AL	0,04	3,98	0,33	0,02	0,05	0,59	0,14	0,74
AP	0,03	5,89	0,31	0,02	0,05	0,22	0,56	1,01
Moyenne m-PEC								
	m-PEC < 0,5			m-PEC > 0,5				
Pourcentage (%) des échantillons	25% non toxiques			75% toxiques				

Toukouzou (TKZ), Addah (ADDA), Adjué (ADJU), Jacqueville (JAC), Adjouffou (ADJ), Bassam-Modeste Plage (BMP), Bassam-Modeste Lagune (BML), Azurety (AZT), Assinie-Plage (AP), Assinie-Lagune (AL), Assinie Canal Droite (ACD), Assinie Canal Gauche (ACG).

Les valeurs du m-PECq ont été déterminées pour chaque échantillon de sédiment. Dans cette évaluation, les valeurs de m-PECq inférieures à 0,5, ne sont pas toxiques. En revanche, les échantillons de sédiments toxiques ont des valeurs de m-PEC supérieures à 0,5 (**Kouakou et al., 2016; Macdonald et al., 2000**). Les valeurs de la toxicité biologique des métaux dans les sédiments indiquent que 75 % des échantillons de sédiments ont des valeurs m-PECq supérieures à 0,5 alors que 25 % des échantillons de sédiments ont des valeurs m-PECq inférieures à 0,5. Par conséquent, la zone littorale (Toukouzou Hozalem- Assinie) serait toxique à 75 % pour la plupart des espèces d'organismes aquatiques vivants dans les sédiments.

VIII -2-6-3. Toxicité aiguë potentielle

La contribution des ETM respectifs à la somme des unités toxiques pour chacun des sites d'échantillonnages en fonction des concentrations des ETM est présentée à la figure 37. La

contribution de Cr est la plus élevée (63,01 %), suivie du Cd (17,13%), du Ni (9,51%) et de l'As (4,47%).

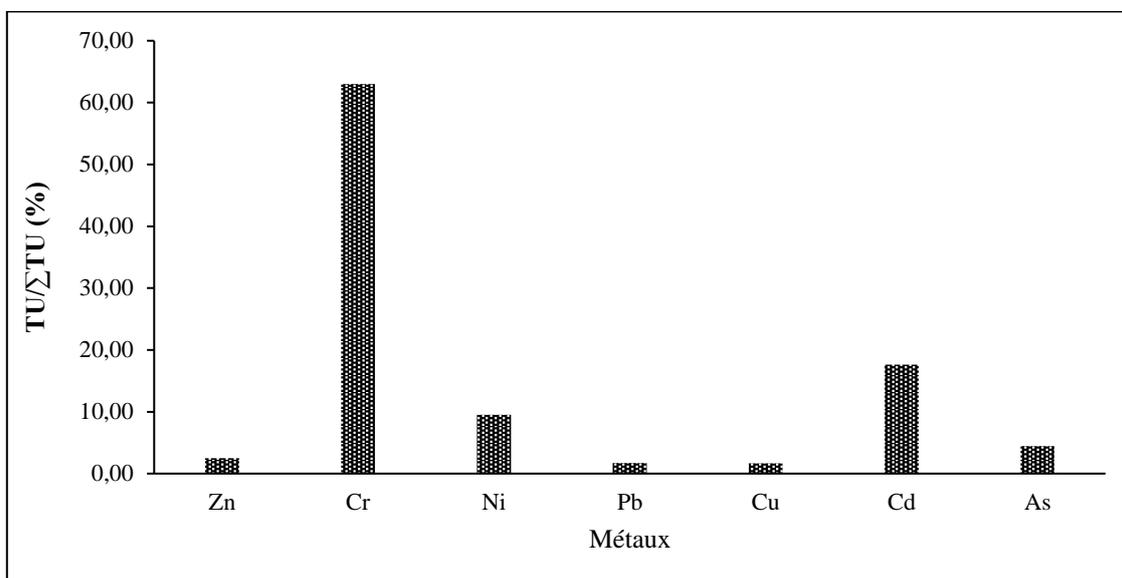


Figure 37: Contribution des ETM respectifs à la somme des unités toxiques

Les sommes des unités de toxicité (ΣTU) pour les différents métaux ont suivi l'ordre décroissant suivant : Cr (32,26) > Cd (8,77) > Ni (4,87) > As (2,29) > Zn (1,28) > Pb (0,89) > Cu (0,84). Les valeurs ΣTU supérieures à 4 indiquent des risques de toxicité modérés (**Pedersen et al., 1998**). En outre, la contamination peut entraîner une toxicité pour d'autres organismes benthiques, en particulier les mollusques, les crustacés et les poissons, dont de nombreuses espèces sont largement consommées sur les côtes ivoiriennes (**El Zrelli et al., 2015**). Par conséquent, elle présenterait un risque pour la santé humaine. Ces observations indiquent que la protection des écosystèmes côtiers ivoiriens est encore possible en prévoyant l'arrêt de tout type de déchets industriels en mer.

VIII -2-6-4. Risque écologique potentiel

La figure 39 présente l'indice de risque écologique potentiel (IR) des sédiments de la Côte ivoirienne. Sur les douze sites d'échantillonnages, onze sites ont des valeurs de risque écologique potentiel supérieures à 600, indiquant des risques écologiques très élevés pour ces stations. Seule la station AP est soumise à un risque écologique considérable avec IR = 415,63.

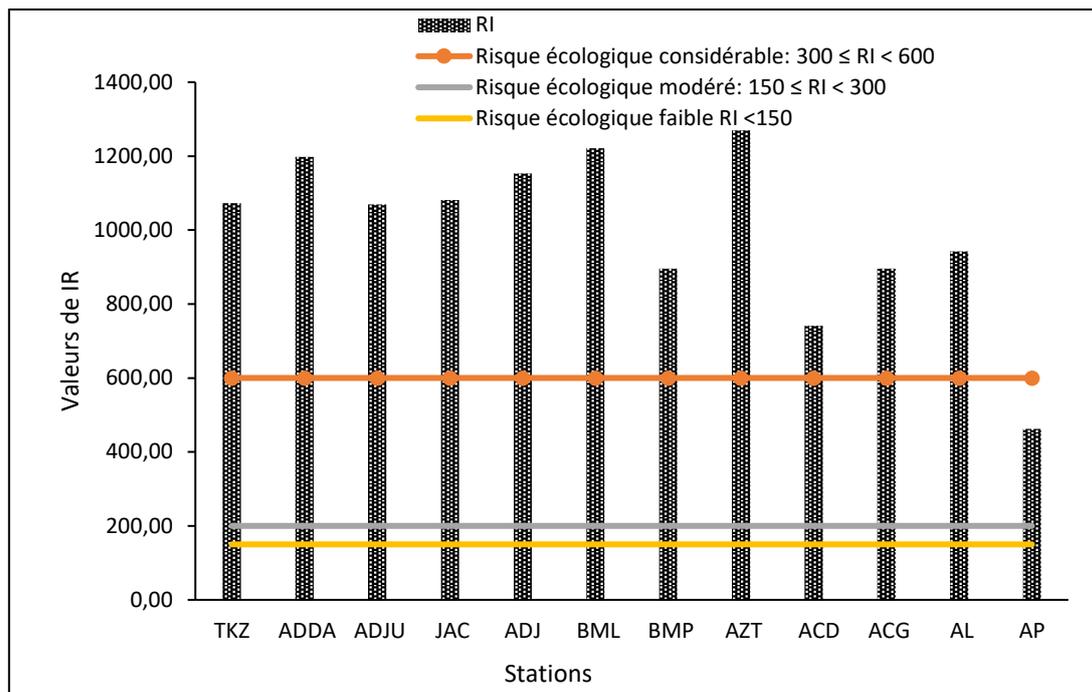


Figure 38: Indice de risque écologique potentiel (IR).

Les résultats montrent que le Cd (IR = 1 1079), l'As (IR = 475,65) et le Cr (IR = 295,65) ont les indices de risques écologiques potentiels les plus élevés dans les sédiments (Ngeve et al., 2015). Ils représentent donc les substances polluantes les plus critiques et sont susceptibles d'avoir des effets biologiques néfastes sur le biote. Ces valeurs élevées de l'IR sont probablement causées par des apports anthropiques tels que la production pétrolière en mer, la raffinerie de pétrole, les eaux de ballast déversées par les pétroliers et autres navires, un trafic maritime important, le transit des pétroliers, les zones portuaires, les unités industrielles, et les rejets d'eaux usées (Mirzaei et al., 2020).

VIII -3. HAP dans les sédiments

VIII -3-1. Identification des HAP dans les sédiments

Tous les sédiments analysés au GC-MS présentent une concentration détectable de HAP. Ainsi, 16 HAP ont été identifiés et quantifiés (Tableau XXV).

Tableau XXV : Teneur moyenne des 16 HAP dans les sédiments du littoral

Sites	Nap	Acy	Ace	Fle	Phe	Ant	Fla	Pyr	B(a)A	Chr	B(k)F	B(b)F	B(a)P	IND	DB (ah)A	B(ghi)P
TKZ	158,97	<LD	<LD	7,64	55,39	0,83	6,33	6,91	<LD	2,83	0,14	1,32	0,24	0,83	<LD	<LD
ADDA	64,1	<LD	0,12	1,96	15,2	0,01	2,62	3,51	0,02	0,82	<LD	0,18	0,09	0,59	0,46	0,99
ADJU	704,12	2	1,06	4,53	42,84	0,03	5,29	6,95	0,32	2,75	0,08	1,29	1,29	0,69	0,72	0,46
JAC	332,22	<LD	<LD	1,77	33,26	1,13	4,31	10,15	0,52	3,51	<LD	0,92	0,87	1,12	1,02	<LD
ADJ	33,87	<LD	1,63	4,83	57,13	1,27	8,05	40,03	0,51	5,16	0,85	1,78	0,47	0,83	0,98	1,07
BML	1422,73	0,16	1,61	0,77	98,66	78,86	2,35	11,99	<LD	7,71	<LD	1,89	1,66	0,2	0,47	0,16
BMP	36,71	0,31	1,6	4,86	34,99	<LD	4,77	6,19	<LD	5,44	<LD	1,1	1,87	0,52	1,33	2,66
AZT	9,36	0,02	<LD	2,58	15,47	0,33	4,13	8,88	0,92	6,53	0,06	<LD	0,09	0,87	1,06	0,51
ACD	11,66	0,29	0,39	1,41	13,64	0,14	1,28	6,02	0,11	0,85	0,06	1,82	0,09	1,23	0,99	0,78
ACG	21,05	0,65	0,35	9,46	55,74	8,91	20,89	5,1	0,03	5,45	0,06	0,28	0,15	0,32	0,67	0,81
AL	392,35	<LD	0,05	6,13	60,23	0,26	4,59	3,49	0,05	3,51	<LD	0,17	0,55	0,71	0,96	0,67
AP	805,54	<LD	0,76	0,66	18,5	0,37	2,94	3,78	0,07	0,86	0,06	0,4	0,22	1,08	2,21	0,56

Les concentrations moyennes varient de 0,19 à 332,72 mg/kg avec une concentration moyenne de $(25,73 \pm 16,10 \text{ mg/kg})$. Le benzo (k) fluoranthène présente la plus faible concentration dans les sédiments, allant de 0,17 à 1,89 mg/kg (moyenne de 0,19 mg/kg). Le naphthalène a la concentration moyenne la plus élevée $(332,72 \pm 140,78 \text{ mg/kg})$ des HAP totaux dans les sédiments, suivi du phénanthrène $(41,75 \pm 15,30 \text{ mg/kg})$, du pyrène $(9,42 \pm 4,90 \text{ mg/kg})$, de l'anthracène $(8,38 \pm 7,30 \text{ mg/kg})$ et du fluoranthène $(5,63 \pm 2,10 \text{ mg/kg})$. Les composés les moins dominants sont le benzo (k) fluoranthène, benzo (a) anthracène et acénaphthène. Ils représentent respectivement $0,19 \pm 0,09 \text{ mg/kg}$, $0,28 \pm 1,28 \text{ mg/kg}$ et $0,84 \pm 0,35 \text{ mg/kg}$ des sédiments. Cette abondance de naphthalène et de phénanthrène pourrait s'expliquer par les activités telles que l'exploitation pétrolière, le stockage tampon des produits pétroliers importés, le transport maritime, et le transport des navires. Contrairement à ce constat, **Kayembe et al. (2018)** avec des concentrations allant de 13 à 780 $\mu\text{g/kg}$, ont lié la présence des HAP au niveau de la Côte Atlantique de la République démocratique du Congo à d'autres activités anthropiques. En effet, ces auteurs estiment que ces polluants (HAP) proviennent d'effluents urbains, industriels et hospitaliers non traités, du ruissellement agricole, des déchets solides, et des décharges. Sur la base de la classification adoptée par **Baumard et al. (1998)**, le niveau de contamination des HAP est classé modérément contaminé à fortement contaminé.

En conséquence, 50 % des échantillons ont été présentés comme modérément contaminés (100-1000 ng/g) ; 18,75 % comme fortement contaminés (1000-5000 ng/g), et 31,25 % comme très fortement contaminés ($> 5000 \text{ ng/g}$). Cependant, le niveau de contamination des HAP des sédiments côtiers du golfe persique était assez faible dans les sédiments et variaient de 3,63 à 21,75 $\mu\text{g/kg}$ avec une moyenne de 6,35 $\mu\text{g/kg}$ par rapport à cette étude en raison de diverses sources telles que les complexes cimenteries, l'élevage de poissons et de crevettes, ainsi que l'activité urbaine et industrielle (**Abbasi et al., 2019**).

VIII-3-2. Distribution des HAP dans les sédiments en fonction des stations

Les HAP sont généralement classés en deux groupes principaux : les HAP de faible poids moléculaire (LMW) (HAP de 2 à 3 anneaux) et les HAP de poids moléculaire élevés (HMW) (HAP de 4 à 6 anneaux) (**Han et al., 2021**).

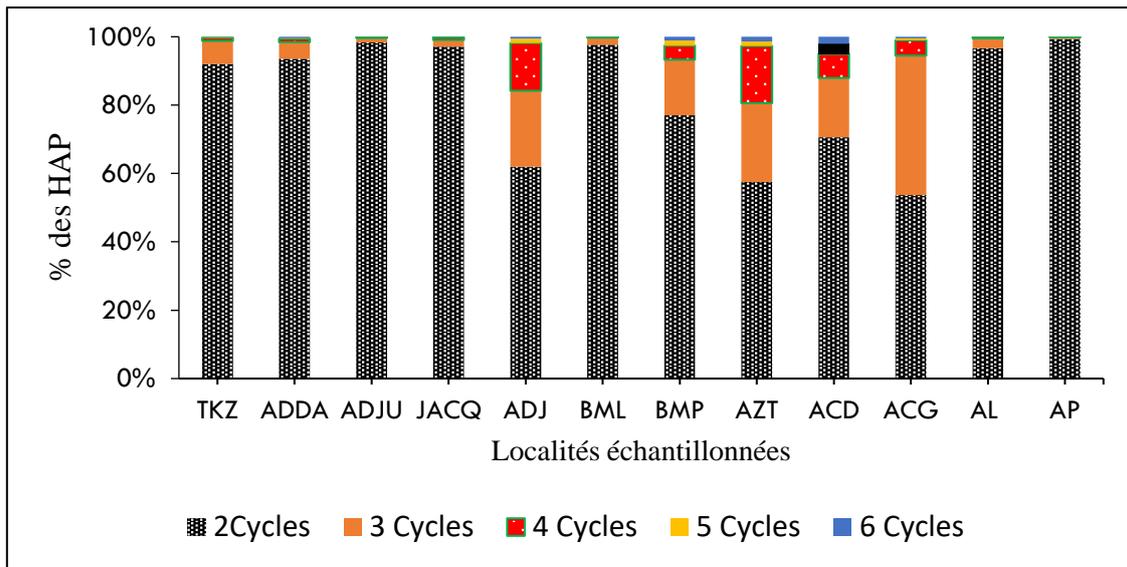


Figure 39 : Distribution des HAP en fonction des noyaux aromatiques à 2,3,4,5 et 6 cycles

Toukouszou (TKZ), Addah (ADDA), Adjué (ADJU), Jacqueville (JAC), Adjouffou (ADJ), Bassam-Modeste Plage (BMP), Bassam-Modeste Lagune (BML), Azurety (AZT), Assinie-Plage (AP), Assinie-Lagune (AL), Assinie Canal Droite (ACD), Assinie Canal Gauche (ACG).

Le naphthalène qui est un HAP à 2 cycles est plus abondant avec 81,14 % des HAP totaux suivis des HAP à 3 cycles (acénaphthylène, acénaphtène, anthracène, phénanthrène, fluoranthène, fluorène) avec une abondance de 14,60 % des HAP totaux (Figures 39). Cette variation, s'explique par l'action des activités industrielles, pétrolières, gazières, des déversements de pétrole, des pipelines et des transports maritimes (Merhaby et al., 2020) au large de la zone côtière. En outre, le niveau le plus élevé des HAP pour cette étude est environ 23,60% plus élevée que la concentration maximale des HAP (78 523 µg/kg) pour la baie de Guanabara au Brésil, probablement en raison des activités industrielles et de la forte densité démographique (Olayinka et al., 2018). Les stations AP (55,87 ± 7,44 mg/kg), ADJU (48,40 ± 5,16 mg/kg), AL (33,84 ± 10,37 mg/kg), JAC (32,37 ± 2,56 mg/kg) et TKZ (21,95 ± 8,16 mg/kg) présentent les teneurs élevées en HAP.

En effet, celles-ci sont sujettes aux activités pétrolières, aux activités de transport maritime intenses, aux activités urbaines, aux tourisms et aux déversements d'hydrocarbures. Ces fortes concentrations peuvent être attribuées aux déchets industriels, ménagers, aux activités pétrolières des plateformes en amont de ces stations. La teneur la plus élevée en HAP dans les sédiments a été identifiée à la station BML avec une concentration moyenne de 116,37 ± 77,31 mg/Kg.

Cette station se trouve non loin d'une voie principale confirmant l'intensité accrue du trafic qui est une source significative de contamination en HAP (Bandowe et Nkansah, 2016). Elle est la plus urbanisée et la plus peuplée. Aussi, en raison des activités industrielles, pétrolières et

domestiques en rapport avec les activités de forages en offshore en amont, elle reçoit les apports des eaux usées de ruissellement des décharges voisines, les retombées atmosphériques des fumées d'échappement des zones à forte circulation. Il existe également un large éventail d'activités économiques et touristiques sur le bord de la route. Des tendances similaires ont été observées pour les sédiments de rivière dans d'autres études. On note par ailleurs, une pollution importante par les HAP attribuée au ruissellement urbain et aux activités industrielles dans une région industrialisée avec une grande influence anthropique (**Olayinka et al., 2018**). Les concentrations les plus faibles en HAP dans les stations de ADDA ($6,48 \pm 3,04$ mg/kg), AZT ($3,63 \pm 2,72$ mg/kg), ACD ($2,55 \pm 1,20$ mg/kg) pourraient être attribuées à la nature confinée de ces lieux et au moindre trafic routier auxquelles elles sont exposées. Il est montré que les zones éloignées (en aval) des activités industrielles et des trafics lourds présentent des concentrations en HAP relativement faibles (**Almeida et al., 2020; Edjere et al., 2020**). Des concentrations plus élevées sont également observées à proximité des activités liées au pétrole telles que la raffinerie de pétrole, le terminal pétrolier et les zones de production de pétrole et de gaz (**Merhaby et al., 2020**). Aussi, les sites résidentiels affectés par les émissions du trafic lourd ont-ils des concentrations assez élevées (**Edjere et al., 2020**).

Les niveaux maximums de concentrations de HAP ont été mesurés pendant la petite saison sèche (PSS) et la grande saison pluvieuse (GSP). La teneur moyenne annuelle des HAP est estimée à 33,95 mg/kg ; pour la petite saison sèche (PSS) la moyenne est de 107,90 mg/kg ; pour la petite saison pluvieuse (PSP) la moyenne est de 15,54 mg/kg ; pour la grande saison pluvieuse (GSP) elle est de 9,98 mg/kg et pour la grande saison sèche (GSS) elle est de 2,40 mg/kg. Les concentrations des HAP à 2 noyaux sont plus élevées pendant la saison sèche, en raison de la combustion accrue des combustibles, de la biomasse. Aussi pendant la saison sèche, les HAP peuvent-ils subir une dégradation photochimique (**Merhaby et al., 2020**).

Ceci peut être attribué au brûlage des arbres et de l'herbe prédominant pendant ladite saison. Aussi, les températures élevées pendant la saison sèche pourraient-elles conduire à la vaporisation des HAP de la phase particulaire à la phase gazeuse et favoriser donc la dégradation photochimique (**Agbozu et al., 2020**). Les HAP à 3 noyaux plus élevées pendant la saison pluvieuse pourrait être le résultat de la poussière de la route qui pénètre dans l'environnement côtier par le biais d'un ruissellement de surface accrue (**Santos et al., 2018**). Ces résultats peuvent être attribués à l'apport régulier des inondations et aux niveaux élevés du ruissellement de surface des déchets industriels et domestiques, des décharges des cours d'eaux et des dépôts atmosphériques humides vers les zones côtières (**Edjere et al., 2020**).

VIII -3-3. Variation saisonnière des HAP dans les sédiments

La variation saisonnière des HAP dans les sédiments est présentée dans le tableau XXVI.

Tableau XXVI: Variation saisonnière des HAP dans les sédiments du littoral

HAP		Cycles	Moyenne annuelle	GSS	GSP	PSS	PSP
Naphthalène	Nap	2	457,44	11,34	38,94	1624,25	155,23
Acénaphtylène	Acy	3	0,17	0,00	0,00	0,60	0,06
Acénaphène	Ace		0,54	0,53	0,26	0,47	0,90
Fluorène	Fle		4,68	1,80	7,00	7,18	2,75
Phénanthrène	Phe		47,06	16,65	79,78	46,18	45,63
Anthracène	Ant		6,47	0,31	0,66	5,03	19,88
Fluoranthène	Fla		7,04	1,83	7,13	15,41	3,79
Pyrène	Pyr	4	10,63	2,81	11,54	15,93	12,22
Benzo (a) anthracène	B (a) A		0,30	0,03	0,08	1,08	0,02
Chrysène	Chr		4,43	0,56	6,55	6,18	4,43
Benzo (k) Fluoranthène	B (k) F	5	0,14	0,03	0,35	0,12	0,06
Benzo (b) Fluoranthène	B (b) F		1,08	0,34	2,24	0,81	0,92
Benzo (a) Pyrène	B (a) P		0,65	0,59	1,09	0,33	0,60
Dibenz (a, h) anthracène	DB(ah) A		1,05	0,60	1,42	1,54	0,64
Indeno (1, 2, 3, cd) Pyrène	IND	6	0,80	0,71	1,45	0,41	0,64
Benzo (g, h, i) Pérylène	B(ghi)P	6	0,79	0,27	1,12	0,85	0,91
Valeurs moyennes			33,95	2,40	9,98	107,90	15,54

GSS : grande saison sèche ; GSP : grande saison pluvieuse ; PSS : petite saison sèche ; PSP : petite saison pluvieuse

VIII -3-4. Distribution spatiale des HAP dans les sédiments du littoral

L'analyse statistique a permis d'avoir une distribution spatiale des hydrocarbures (Tableau XXVII). Il ressort de cette distribution des corrélations fortes entre les hydrocarbures et les différents facteurs. Selon **Kouakou et al. (2016)** une corrélation est jugée forte lorsqu'elle est égale ou supérieure à 0,70. Ainsi, le Fluorène (0,795) et le Fluoranthène (0,763) sont fortement corrélés avec le facteur F2. Quant aux molécules acénaphène, anthracène, benzo (a) pyrène,

phénanthrène, elles ont de bonnes corrélations, respectivement de 0,744 ; 0,878 ; 0,817 et 0,732 avec le facteur F1. Seul le benzo (g, h, i) pérylène est corrélé avec le facteur F4. Ces informations relatives aux facteurs, permettent d’avoir une idée sur la présence probable d’une molécule par rapport à l’existence d’une autre. Le naphthalène qui est le plus abondant des HAP dans les sédiments du littoral, est moyennement corrélé au facteur F1. Le naphthalène pourrait donc avoir sa source spécifique et sa présence ne peut conditionner l’existence d’un autre HAP.

Tableau XXVII : Distribution des HAP dans les sédiments du littoral ivoirien

	F1	F2	F3	F4
Nap	0,608	-0,653	-0,047	-0,188
Acy	0,220	0,040	-0,209	0,291
Ace	0,744	-0,001	0,453	0,451
Fle	0,082	0,795	-0,487	0,072
Phe	0,878	0,132	-0,179	-0,289
Ant	0,817	-0,363	-0,096	-0,293
Fla	0,121	0,763	-0,418	0,027
Pyr	0,338	0,494	0,758	-0,195
B(a)A	-0,248	0,205	0,502	-0,306
Chr	0,684	0,293	0,007	-0,095
B(k)F	0,160	0,611	0,698	-0,136
B(b)F	0,566	-0,072	0,477	-0,073
B(a)P	0,732	-0,274	0,048	0,428
IND	-0,726	-0,192	0,507	-0,152
DB(ah)A	-0,310	-0,287	0,407	0,476
B(ghi)P	0,046	0,235	0,122	0,896

VIII -3-5. Source des HAP dans les sédiments

Les sources des HAP ont été prédites à l'aide de rapports de ratios diagnostic conventionnels rapportés dans plusieurs études (Agbozu et al., 2020; Masood et al., 2016). Les HAP de masses moléculaires 178 g/mol (Phénanthrène et Anthracène) et 202 g/mol (Pyrène et Fluoranthène) sont couramment utilisés pour distinguer la source de combustion des sources pétrolières (Agbozu et al., 2020). Les rapports des différents isomères des HAP sont généralement représentés dans un diagramme croisé afin de déterminer les types et la source des HAP dans l'environnement. Ainsi, les graphiques des rapports de ratios diagnostics (LMW / HMW et Fla / Pyr) ; (IND / (IND + B (g h i) P) et Fla / (Fla + Pyr) (Figures 40 et 41) permettent de consolider

les résultats obtenus par le tableau précédent et les autres rapports de ratios diagnostics intégrés et indiquent les sources. Tous les échantillons de sédiments analysés présentent des rapports LMW / HMW supérieurs à 1 (Tableau XXVIII) avec une prédominance des espèces de faible poids moléculaires par rapport aux HAP de haut poids moléculaire.

Tableau XXVIII : Rapports de ratios diagnostic des HAP dans les sédiments

Sites	LMW/HMW	Fla / (Fla + Pyr)	B(a)A/(B(a)A + Chr)
TKZ	18,67	0,48	0,00
ADDA	12,61	0,43	0,02
ADJU	52,22	0,43	0,10
JAC	20,58	0,30	0,13
ADJ	2,06	0,17	0,09
BML	66,66	0,16	0,00
BMP	4,36	0,44	0,00
AZT	1,68	0,32	0,12
ACD	2,41	0,18	0,11
ACG	9,09	0,80	0,01
AL	45,85	0,57	0,01
AP	89,69	0,44	0,08

Toukouzou (TKZ), Addah (ADDA), Adjué (ADJU), Jacquville (JAC), Adjouffou (ADJ), Bassam-Modeste Plage (BMP), Bassam-Modeste Lagune (BML), Azurety (AZT), Assinie-Plage (AP), Assinie-Lagune (AL), Assinie Canal Droite (ACD), Assinie Canal Gauche (ACG).

Ceci suggère que la source principale des HAP est pétrogène. Cela est confirmé par la valeur du rapport Fla / Pyr de 0,60 inférieure à 1 (**Edjere et al., 2020**). La source principale de HAP à faible poids moléculaire (LMW) est principalement due aux activités anthropiques qui impliquent un processus de combustion à basse température du charbon et de la biomasse (**Edjere et al., 2020**). On note aussi les activités industrielles, les eaux usées urbaines, les produits chimiques, les déversements, les fuites d'hydrocarbures provenant du forage près des installations pétrolières, les navires, les rejets lors de l'exploration et de l'exploitation pétrolière, les rejets issus de carburants (gasoil, super), les huiles lubrifiantes ou débris de pneus et le transport maritime (**Agbozu et al., 2020**). Cependant les HAP de haut poids moléculaire (HMW ; 4-6 anneaux) étaient faibles, cela pourrait refléter la présence d'une combustion provenant de sources pyrogènes (**Keshavarzifard et al., 2020**).

Le rapport BaA / (BaA + Chr) est plus approprié pour identifier les sources pyrolytiques (**Tobiszewski et Namieśnik, 2012**).

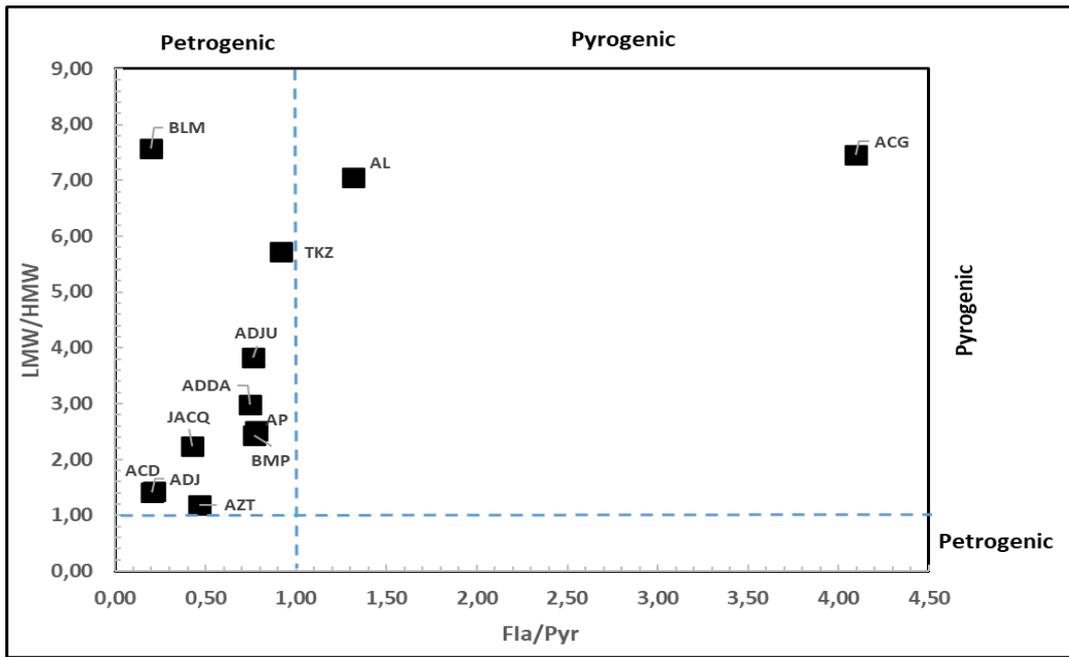


Figure 40 : Diagramme des ratios d'indices moléculaires (LMW / HMW) vs (Fla/Pyr)

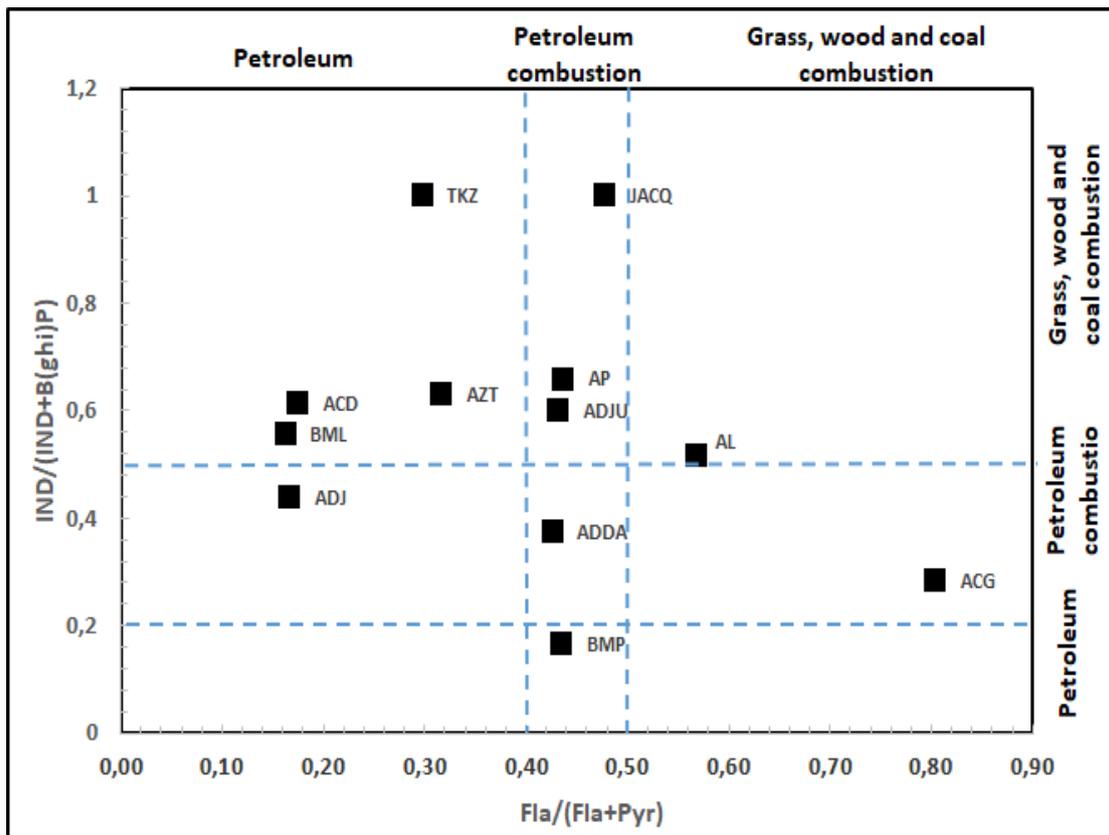


Figure 41 : Diagramme des ratios d'indices moléculaires (IND / (IND + B (ghi) P) vs Fla / (Fla+Pyr)

Tous les échantillons du littoral présentent des rapports BaA / (BaA+Chr) inférieurs à 0,2, ce qui suggère une contamination pétrolière (Yunker et al., 2002). Un quart (25 %) des échantillons présentent des rapports BaA / (BaA + Chr) supérieur à 0,1, indiquant des apports de sources pyrogènes (Keshavarzifard et al., 2020). La valeur du rapport IND / (IND + B (ghi) P) (Yunker et al., 2002) de valeur 0,5 compris entre 0,2 et 0,5 correspond à une source de combustion du pétrole (Ofori et al., 2020). Il en est de même pour le rapport Ant / (Ant + Phe) (Tobiszewski et Namieśnik, 2012; Yunker et al., 2002) avec une valeur moyenne de 0,2 supérieure à 0,1 qui confirme donc la source de combustion de pétrole.

Les valeurs du rapport Fla/(Fla + Pyr) inférieures à 0,4 indiquent des sources pétrogéniques (Olalekan et al., 2020; Yunker et al., 2002) soumises à une contamination par des produits pétroliers liquides, et par des produits chimiques. Ce sont les sites JAC, ADJ, BML, AZT et ACD, qui sont des voies de navigation importante avec la présence d'une zone estuarienne BML (Han et al., 2021). Pour les stations TKZ, ADDA, ADJU, BMP et AP où l'exploration pétrolière est entreprise, les valeurs Fla / (Fla + Pyr) sont comprises entre 0,4 et 0,5. Cela implique que ces sites sont pollués par des combustibles fossiles (Olalekan et al., 2020; Yunker et al., 2002). Il y a de grands bateaux de transport de marchandises et des bateaux touristiques le long du littoral qui pourrait expliquer la source de combustions fossiles. Ces stations sont situées là où le trafic d'activités pétrolières et maritimes est fréquent. Les valeurs Fla / (Fla + Pyr) supérieures à 0,5 sont obtenues sur les sites ACG et AL. Les échantillons provenant de ces sites sont éloignés de l'action des rejets d'eaux usées, des activités industrielles, pétrolières et maritimes, ce qui explique leur faible teneur en HAP. Les sources mixtes de HAP dans ces zones peuvent être dues au transport de polluants depuis d'autres zones via le courant de marée vers des sources de pollutions locales. Il ressort plus clairement que ces sources sont un mélange de sources pétrolières et de sources de combustion des combustibles fossiles et de la biomasse. Cela suggère que la contamination directe par le pétrole est la principale source et les sources de combustion des combustibles fossiles et de la combustion de la biomasse sont les sources secondaires de HAP.

VIII -3-6. Facteur d'équivalence toxique total (TEQ) des HAP

L'équivalence toxique totale (TEQ) a été calculée pour évaluer la toxicité sur le biote à partir des mélanges des HAP (Meng et al., 2019). Le BaP est le plus toxique parmi les 16 HAP et dispose de suffisamment de données toxicologiques pour obtenir un facteur de pouvoir cancérigène. Il a donc été reconnu comme point de référence et les autres ont été quantifiés par

des facteurs d'équivalence toxique (TEF) (Nisbet et LaGoy, 1992). Le calcul a été effectué en utilisant le TEF des HAP (Li et al., 2014). Les résultats sont résumés dans le tableau XXIX.

Tableau XXIX : Facteur d'équivalence toxique total (TEQ) des HAP du Littoral

COMPOSÉS		TEF (Yurdakul et al. 2019)	TEQ (mg/kg)	TEQ Total (mg/kg)
Naphthalène	Nap	0,0010	3,9900	
Acenaphthylène	Acy	0,0010	0,0030	
Acénaphthène	Ace	0,0010	0,0080	
Fluorène	Fle	0,0010	0,0470	
Phénanthrène	Phe	0,0010	0,5000	
Anthracène	Ant	0,0100	0,9200	
Fluoranthène	Fla	0,0010	0,0700	
Pyrène	Pyr	0,0010	0,1130	24,4400
Benzo (a) anthracène	B (a) A	0,1000	0,0300	
Chrysène	Chr	0,0100	0,0045	
Benzo (k) Fluoranthène	B (k) F	0,1000	0,0130	
Benzo (b) Fluoranthène	B (b) F	0,1000	0,1120	
Benzo (a) Pyrène	B (a) P	1,0000	7,5900	
Dibenz (a,h) anthracène	DB(ah)A	1,0000	10,8700	
Indeno (1,2,3,cd) Pyrène	IND	0,1000	0,0900	
Benzo (g,h,i) Pérylène	B (ghi) P	0,0100	0,0900	

Les valeurs du TEQ individuelles pour les HAP varient de 0,0030 mg/kg à 10,8700 mg/kg avec une valeur moyenne de TEQ de 2,67 mg/kg. Ces valeurs montrent que les activités correspondantes aux zones industrielles, pétrolières et zones urbaines (activité industrielle, pétrolière, trafic routier) génèrent plus de composés toxiques que les activités agricoles dans les zones rurales. Les principaux contributeurs à ces TEQ diminuent dans l'ordre : DB (ah) A (10,87 mg/kg) ; B(a)P (7,59 kg/mg) et Nap (3,99 mg/kg). Le facteur d'équivalence toxique total étant de 24,44 mg/kg soit 24 440 ng/g.

La valeur du BaPeq étant de 7,59 mg/kg soit 7590 ng/g indique que la plupart des échantillons de sédiments du littoral pourraient être considérés significativement contaminés au BaP et donc pourrait constitué un risque élevé pour le biote (Wang et al., 2015). Les valeurs rapportées dans la présente étude sont plus élevée que celles de la baie tropicale de Todos du Brésil influencés par les activités anthropiques dont les valeurs variaient entre 0 et 104 ng/g (poids sec), avec une moyenne du TEQ total qui était de $20,4 \pm 28,4$ ng/g (poids sec) (Almeida et al., 2018) et de celle de la mer de Bohai et de la partie nord de la mer Jaune, en Chine, (TEQ de 5,95 à 68,80

ng g⁻¹) (**Li et al., 2015**). Les risques de contamination des HAP pour le biote marin sont plus élevés par rapport aux valeurs de TEQ d'autres environnements marins côtiers du Brésil, de la baie de Babitonga avec la teneur en TEQ allant de < LD à 757,7 ng/g (**Dauner et al., 2018**) et de celle de la baie de Meiliang, en Chine avec le TEQ variant de 94 à 845 ng/g (**Qiao et al., 2006**) et également inférieure à celle des marinas de la baie de San Diego en Californie, aux États-Unis avec des valeurs moyennes de TEQ allant de 193 à 363 ng/g (**Neira et al., 2017**). Les concentrations les plus élevées de TEQ sont situées dans les zones où des activités industrielles pétrochimiques, urbaines (Ports et activités pétrolières en offshore et onshore) et industrielles sont intensément menées. Cela peut être aussi dû à la nature des effluents et du carburant déversé dans ces zones.

VIII -4. Hydrocarbures aliphatiques présents dans les sédiments

VIII -4-1. Concentration des hydrocarbures aliphatiques dans les sédiments

La figure 42 présente le tracé chromatographique GC-FID de n-alcanes obtenu dans cette étude. Les concentrations de n-alcanes (n-C7 à n-C27) et d'isoprénoïdes (Pristane et Phytane) dans les sédiments du littoral varient entre 0,18 et 271,50 mg/kg avec une moyenne de $(27,62 \pm 2,62)$ mg/kg (voir annexe). On observe un maximum en n-C14. Ceci atteste d'une source potentielle de contamination aux hydrocarbures pétroliers et pourrait être causé par les volumes élevés d'effluents déversés dans le littoral au cours des activités industrielles, maritimes et pétrolières. En effet, une concentration élevée d'hydrocarbures aliphatiques (HA) qui dépasse 100 µg/g est une source potentielle de contamination (**Readman et al., 2002**). Ainsi, les conditions hydrologiques et la puissance des sources de polluants sont les principaux facteurs modulant les concentrations d'hydrocarbures aliphatiques (HA). Par rapport à la littérature et aux valeurs rapportées dans d'autres régions du monde, les concentrations totales d'hydrocarbures aliphatiques (HA) étudiées sont plus élevées que dans l'estuaire de la rivière Cross au Nigeria (0,02-16,84 µg/g) (**Oyo-Ita et al., 2010**) ; dans le système fluvial estuarien de Vaza Barris au nord-est du Brésil (0,19 µg/g et 8,5 µg/g) (**Barbosa et al., 2016**) dans le canal Sfax-Kerkennah (Tunisie, mer Méditerranée du Sud) (8-174 µg/g) (**Zaghden et al., 2017**), dans le Delta du Niger au Nigeria $(0,52 \pm 0,90)$ à $(35,26 \pm 35,69)$ mg/kg) (**Emoyan et al., 2020**) et dans l'archipel du Shetland du Sud, en Antarctique de 0,17 à 1,67 µg/g avec une moyenne de $(0,74 \pm 0,42)$ µg/g (**Martins et al., 2021**). En revanche, nos valeurs sont faibles par rapport à celles trouvées à Sfax en Tunisie (16-1729 µg/g) (**Zaghden et al., 2007**), à Kuching, en Chine (35,6-1466,1 µg/g) (**Yusoff et al., 2012**), à Rio de Janeiro, au Brésil (0,81-20 000 µg/g) (**Wagener et al., 2012**) et dans la baie d'Ushuaia, située à l'extrémité sud de l'Amérique du Sud (5,5 et 1185,3 µg/g)

(Commendatore *et al.*, 2012), ou les sédiments sont affectés par la pression anthropique de la ville à proximité de la circulation des courants. Celles-ci favorisent l'accumulation des hydrocarbures.

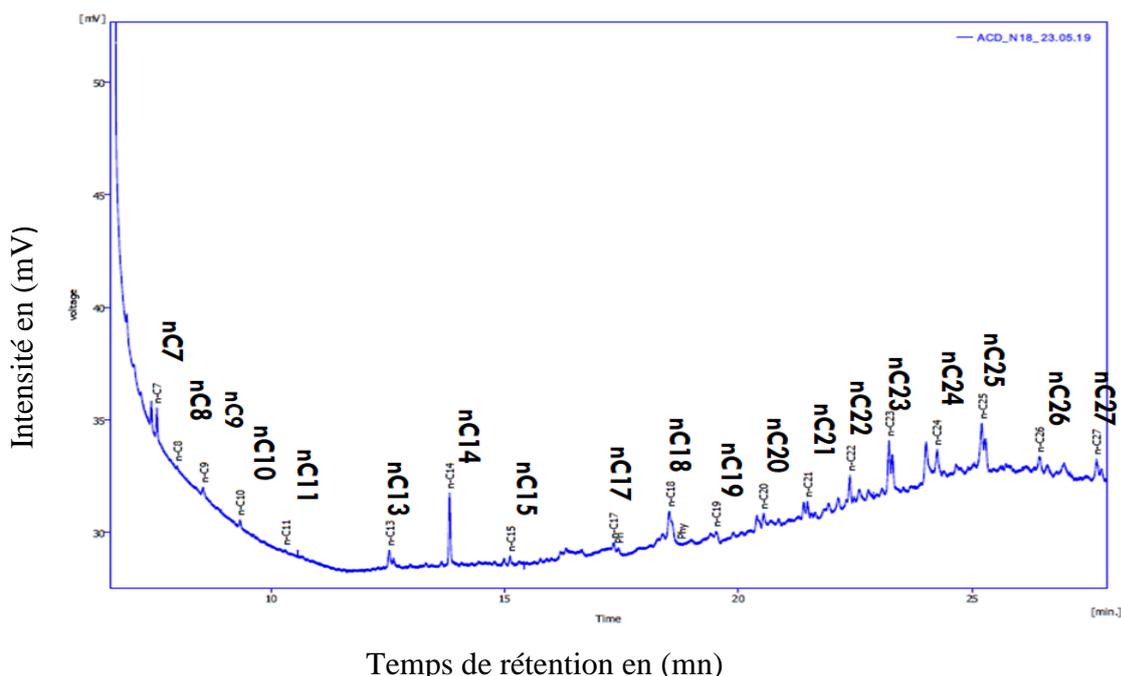


Figure 42 : Chromatogramme GC-FID de ACD du littoral ivoirien

VIII -4-2. Source des hydrocarbures aliphatiques (HA) dans les sédiments

Les indices de diagnostic aliphatique (n-C17/Pr, n-C18/Phy, Pr/Phy, LMW/HMW), ont été utilisés pour identifier les sources d'hydrocarbures, c'est-à-dire pour distinguer les sources biogènes des sources non biogènes (Commendatore *et al.*, 2012). L'indice de préférence pour le carbone (IPC) est l'indice le plus commun pour la détermination des sources d'hydrocarbures aliphatiques. Les n-alcanes avec un nombre pair de carbone sont prédominants dans les hydrocarbures aliphatiques d'origine pétrolière, alors que les cires végétales, biogéniques et terrestres ont une prédominance de n-alcanes avec un nombre impair de carbone (Keshavarzifard *et al.*, 2020). Dans la présente étude, la gamme IPC des sédiments varie entre 0,74 et 1,56 avec une moyenne de 1,09 proche de 1. Cela implique la prédominance de l'apport d'hydrocarbure d'origine pétrolière (Li *et al.*, 2014). En outre, il n'y a pas de n-alcanes biogènes significatifs dans les échantillons de sédiments collectés. Les valeurs de l'IPC corroborent celles de Riyahi *et al.* (2009) qui varient entre 0,95 et 1,55 et celles de Keshavarzifard *et al.* (2020) qui sont comprises entre 0,94 et 1,1.

VIII -4-2-1. Rapport pristane/phytane

Le pristane est introduit comme un indice d'hydrocarbures provenant de sources biologiques (zooplanctons et/ou organismes marins et oxydation ou réduction de la chlorophylle) (Zaghden

et al., 2017). Par conséquent, le rapport pristane / phytane supérieur à 1 implique une dominance d'origine biogénique (zooplanctons et/ou organismes aquatiques), tandis que le rapport inférieur à 1, traduit une dominance d'origine pétrolière. Le rapport Pristane / Phytane de $(0,58 \pm 0,06)$ obtenu, indique la prédominance des sources pétrolières, d'où l'origine pétrogénique possible des hydrocarbures (voir annexe).

VIII -4-2-2. Rapports des n-alcane par rapport aux isoprénoïdes (n-C17 / Pr et n-C18 / Ph)

Le pristane et le phytane sont des hydrocarbures aliphatiques à chaîne ramifiée, connus sous le nom d'hydrocarbures isoprénoïdes. Ils sont moins dégradables que les n-C17 et n-C18 (**Rostami et al.**, 2019). Les rapports n-C17 / pristane ($0,96 < n-C17 / pristane = 1,88 < 2,76$) et n C18 / phytane supérieurs à 1 indiquent un apport de faible niveau de dégradation moléculaire des hydrocarbures. Tandis qu'un rapport faible traduit la présence de produits pétroliers dégradables (**Keshavarzifard et al.**, 2020). Ses résultats sont en accord, avec celui de **Liu et al.** (2020). Les ratios n-C18 / phytane compris entre 1,07 et 86,4 ($1,07 < n-C18 / phytane = 29,59 < 86,4$), indique la probabilité d'un apport récent de pétrole à faible dégradation.

VIII -4-2-3. Rapport des hydrocarbures aliphatiques de faibles et de hauts poids moléculaire (LMW/HMW)

La valeur du rapport entre les hydrocarbures de faibles et de hauts poids moléculaire (LMW / HMW) = 1,91 supérieur à 1 pourrait être attribuée à une contribution plus élevée d'un pétrole non biodégradable (**Commendatore et al.**, 2012). Cependant l'existence d'organismes vivants, pourrait contribuer à la biodégradation de ses produits pétroliers (**Keshavarzifard et al.**, 2020).

Conclusion partielle

La caractérisation des sédiments du littoral a montré que la majorité des sites d'échantillonnages était dominée par des sédiments sableux grossiers à très fins avec de faible valeur de la teneur en matière organique. Les sites AL et AP présentent les valeurs les plus élevées en matière organique et en carbonate. Les concentrations totales moyennes des ETM dans les échantillons de sédiments sont classées par ordre décroissant : $Fe > Al > Cr > Mn > V > Zn > Ni > Pb > As > Cu > Cd$ et les concentrations les plus élevées ont été enregistrées sur le site TKZ directement soumis aux rejets des plateformes pétrolières et maritimes. Cette station sur les 12 est la seule qui est considérée comme " non polluée à modérément contaminée " avec un Igeo = 0,24. En comparant les teneurs des 11 métaux étudiés avec les valeurs de fond (UCC), le Cr, l'As et le Cd indiquent des concentrations plus élevées que celles de la croûte continentale supérieure. Ils sont donc susceptibles d'être toxiques. Six sites d'échantillonnages (ADDA, TKZ ; JAC ; ADJ

; BML et AZT) ont pu être classés comme ayant des degrés de contaminations élevés. Les valeurs PLI indiquent que Cd, Cr et As sont les principaux métaux contribuant à la pollution des sédiments. Les analyses statistiques ont montré que Zn, Cu, V, Mn, Fe, Al, Ni et Pb sont probablement de sources naturelles en raison de leurs faibles valeurs FE, FC, Igéo et PLI. En revanche, As, Cd, Cr, proviennent de diverses activités anthropiques (transport maritime, sites pétroliers offshore, onshore, usines pétrochimiques et autres sources d'installations industrielles). Pour ce qui est du dosage et de l'identification des HAP, les concentrations moyennes des 16 HAP variaient de 0,19 à 332,72 mg/kg avec une concentration moyenne de $(25,73 \pm 16,1)$ mg/kg. Ainsi, la distribution générale des HAP par ordre décroissant dans les échantillons du littoral peut être exprimée, comme suit : Nap > Phe > Pyr > Ant > Fla > Fle > Chr > B(b) F > DB (ah) A > INP > B (ghi) P > B (a) P ; Ace > Acy > B (a) A > B (k) F. La contamination des sédiments par les HAP est classée faible à fortement contaminée au naphthalène, au phénanthrène et au pyrène. Les HAP de faibles poids moléculaires sont très abondants dans les sédiments (LMW de 95,74 %, HMW de 4,26 %). Le naphthalène et le phénanthrène étaient les composés dont la teneur en HAP était la plus élevée. Le calcul des ratios diagnostics d'indices moléculaires des HAP et d'indices de diagnostics aliphatiques indiquent une source de contamination pétrogénique (pétrolière) plus importante ; combinée à une faible contribution de sources pyrogène pour la combustion de combustibles fossiles et de la biomasse en ce qui concerne les HAP et une prédominance de n-alcane d'origine pétrolière. Enfin, les recommandations pour la qualité des sédiments (SQG) ont démontré au niveau des HAP qu'il est probable que le naphthalène, le phénanthrène et l'anthracène présentent des effets biologiques attendus occasionnellement et fréquemment avec une toxicité aigüe sur les organismes marins benthiques d'après les concentrations de HAP individuels sur les sédiments des stations (TKZ, ADDA, ADJ, BMP, AZT, ACD et ACG). L'évaluation des risques écotoxicologiques indique des effets biologiques combinés à faible potentiel. Le facteur d'équivalence toxique total (TEQ) des HAP indique un risque élevé pour le biote (**Almeida et al., 2018**).

**CONCLUSION GÉNÉRALE
ET
PERSPECTIVES**

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

L'objectif général de l'ensemble des travaux de cette thèse est d'évaluer les polluants chimiques présents dans la colonne d'eau et les sédiments de la zone côtière pour une meilleure connaissance de cet écosystème. Cette étude est la première étude complète des milieux aquatiques en intégrant à la fois les paramètres physico-chimiques, métalliques et organiques dans les compartiments eau et sédiment en six campagnes d'échantillonnage pour les différentes saisons soit au total 72 échantillons d'eau et 72 échantillons de sédiments. La présente étude révèle les observations suivantes :

Les eaux du littoral sont polluées et attestent d'une forte minéralisation. Elles ne sont pas aptes à la consommation. Les paramètres physiques et chimiques évalués dans cette eau montrent qu'elle est fortement chargée en matière organique (valeur élevée de DBO_5 par rapport aux charges de déchets qu'elle reçoit), très élevés en sulfates et en sels (conductivité électrique, taux de sels dissous et salinité élevés) mais très légers en nutriments. La contamination des eaux est donc fortement liée aux rejets d'activités industrielles et aux opérations pétrolières au large du littoral. En ce qui concerne la caractérisation des sédiments, on constate que la majorité des sites d'échantillonnage était dominée par des sédiments sableux grossiers à très fins avec de faible teneur en matière organique. En comparant les teneurs des 11 ETM mesurées avec les valeurs de fond (UCC), Cr, As et Cd seraient susceptibles d'être toxiques et sont les principaux métaux contribuant à la pollution des sédiments d'après les valeurs de PLI. Les concentrations totales moyennes des ETM dans les échantillons de sédiments sont classées par ordre décroissant : $Fe > Al > Cr > Mn > V > Zn > Ni > Pb > As > Cu > Cd$ et les concentrations les plus élevées ont été enregistrées sur le site TKZ directement soumis aux rejets des plateformes pétrolières et maritimes. Les valeurs mCd témoignent d'une contamination modérée à élevée. Les valeurs de l'indice de charge de pollution (PLI) pour les métaux varient de 0,12 à 32,68 avec une moyenne de 3,62. Ce qui dénote d'une " contamination considérable à très élevée " pour ces métaux. Les valeurs FE moyennes de Ni, V, Cr, As et Cd indiquent que ces polluants sont d'origine anthropique. Les concentrations de Zn, Ni, Pb, As, Cd, et de Cr sont toxiques pour l'environnement de la zone côtière et sont susceptibles d'entraîner des effets nocifs sur les organismes vivants dans les sédiments. 75% des échantillons de sédiments seraient toxiques pour la plupart des espèces d'organismes aquatiques vivant dans les sédiments. La contribution de Cd et Cr à ΣUT était la plus élevée et représentait (80,14%) par rapport aux autres métaux lourds ; ce qui pourrait entraîner la toxicité d'autres organismes benthiques, en particulier les mollusques. L'indice de risque écologique potentiel (IR) a montré que Cd, As et Cr présentaient

les indices de risque écologique potentiel les plus élevés dans les sédiments à 99,28 %. Les analyses statistiques ont montré que Zn, Cu, V, Mn, Fe, Al, Ni et Pb sont probablement de source naturelle en raison de leurs faibles valeurs en FE, FC, Igeo et PLI. En revanche, As, Cd, Cr, proviennent de diverses activités anthropiques (transport maritime, activités pétrolières, usines pétrochimiques et autres sources d'installation industrielle). Pour ce qui est du dosage et de l'identification des HAP, les concentrations moyennes des 16 HAP variaient de 0,11 à 332,72 mg/kg avec une concentration moyenne de $(25,63 \pm 16,1)$ mg/kg. Ainsi, la distribution générale des HAP par ordre décroissant dans les échantillons du littoral peut être exprimée, comme suit : Nap > Phe > Pyr > Ant > Fla > Fle > Chr > B(b) F > DB (ah) A > INP > B (ghi) P > B (a) P ; Ace > Acy > B (a) A > B (k) F. La contamination des sédiments par les HAP est classée faible à fortement contaminée au naphthalène, au phénanthrène et au pyrène. Les HAP de faibles poids moléculaires sont très abondants dans les sédiments (LMW de 95,74 %, HMW de 4,26 %). Le naphthalène et le phénanthrène étaient les composés dont la teneur en HAP était la plus élevée. Le calcul des ratios diagnostics d'indices moléculaires des HAP et d'indices de diagnostics aliphatiques indiquent une source de contamination pétrogénique (pétrolière) plus importante ; combinée à une faible contribution de sources pyrogène pour la combustion de combustibles fossiles et de la biomasse en ce qui concerne les HAP et une prédominance de n-alcanes d'origine pétrolière. Enfin, les recommandations pour la qualité des sédiments (SQG) ont démontré au niveau des HAP qu'il est probable que le naphthalène, le phenanthrène et l'anthracène présentent des effets biologiques attendus occasionnellement et fréquemment avec une toxicité aigüe sur les organismes marins benthiques d'après les concentrations de HAP individuels sur les sédiments des stations (TKZ, ADDA, ADJ, BMP, AZT, ACD et ACG). L'évaluation des risques écotoxicologiques indique des effets biologiques combinés à faible potentiel. Le facteur d'équivalence toxique total (TEQ) des HAP indique un faible risque pour le biote.

▪ Perspectives

Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail de thèse, ainsi que leurs interprétations souvent incomplètes, révèlent les difficultés rencontrées lors de l'élaboration de ces investigations. Cette étude est une première contribution à l'étude des sédiments marins du littoral. Plusieurs travaux doivent être poursuivis pour affiner les résultats de cette recherche. Dans nos travaux de recherches futurs, nous prévoyons :

-étudier les ETM et les HAP sur les communautés benthiques (crustacés ou poissons) et indiquer leur impact sur le biote ;

- évaluer la présence d'autres molécules organiques et établir une cartographie de la contamination des polluants dans les sédiments (POPs, PCB, pesticides organochlorés) ;
- effectuer régulièrement des programmes d'inspections environnementales et de surveillance afin de prévenir toutes pollutions accidentelles du milieu marin ;
- réaliser un projet de surveillance de la pollution marine au niveau de la zone côtière ivoirienne sur 566 km ;

▪ **Recommandations pour une surveillance accrue du littoral**

Sur la base des différents résultats obtenus, nous pouvons à la fois indiquer quelques protections et mesures prioritaires à mettre en avant, pour la suite de cette étude. Les études d'impact environnemental et social (EIES) réalisées avant tout forage doivent prendre en compte toutes les composantes environnementales susceptibles d'être impactées positivement et négativement par les activités de forages. La prise en compte des milieux à savoir le milieu physique (eaux maritimes, fond marin, air de la zone de forage, sol côtier), biologique (biologie marine de la zone de forage, habitats de la zone côtière) et humain (personnel, populations ivoiriennes) ne suffisent pas à protéger totalement la zone côtière du littoral. Il faudra donc d'autres mesures pour une meilleure surveillance des côtes afin de ne pas impacter les activités touristiques.

➤ Au niveau du ministère de l'environnement et du développement durable

- améliorer la participation aux applications des conventions internationales de l'Organisation Maritime Internationale (OMI) relatives à la préparation et à la lutte contre les déversements d'hydrocarbures ;
 - améliorer l'évaluation de la qualité des sédiments dans les programmes de surveillance de la qualité des eaux de surface qui sont effectués régulièrement par les inspections de l'environnement ;
 - tendre vers un score de zéro déversement d'huiles et de produits chimiques en mer dans le cadre de la pollution marine ;
 - adopter des lois, des règlements et toutes mesures visant à prévenir et à réduire les accidents liés à toute pollution du milieu marin quelle qu'en soit la source, et à faire face aux cas d'urgence ;
 - encourager à renforcer la sécurité des opérations en mer, prévenir toute sorte de rejets ;
 - améliorer l'installation des dispositifs de surveillance de la navigation et de contrôle des rejets.
- Au niveau du ministère des Mines, du Pétrole et de l'Energie
- encadrer les activités d'exploitations pétrolières dans les espaces marins du Golfe de Guinée ;

- soutenir le renforcement des capacités de lutte contre les déversements d'hydrocarbures ;
- interdire à tout navire de mer, de rejeter délibérément des hydrocarbures ou mélanges d'hydrocarbures ;
- limiter les fuites d'hydrocarbures en cas d'abordage ou d'échouement,
- identifier les principales composantes de l'environnement susceptibles d'être affectées lors de la réalisation des activités pétrolières.
 - Au niveau du ministère du transport
- définir des stratégies pour lutter efficacement et rapidement contre les pollutions accidentelles en mer, en lagune et en zone côtière ;
- réaliser le traçage des déchets banals et acquérir un compacteur G/T pour la gestion des déchets le long du littoral ;
- renforcer les contrôles sur les navires afin de s'assurer du respect de l'interdiction de tout déversement volontaire de substances nocives en mer provenant aussi bien des cargaisons que des soutes.

BIBLIOGRAPHIE

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abbasi, S., Keshavarzi, B., Moore, F., Shojaei, N., Sorooshian, A., Soltani, N., Delshab, H., 2019. Geochemistry and environmental effects of potentially toxic elements, polycyclic aromatic hydrocarbons and microplastics in coastal sediments of the Persian Gulf. *Environmental Earth Sciences* 78, 1–15.
- Abraham, G., Parker, R., 2008. Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *Environmental monitoring and assessment* 136, 227–238.
- Adandedjan, D., Lalèyè, P., Gourene, G., 2012. Macroinvertebrates communities of a coastal lagoon in southern Benin, West Africa. *International Journal of Biological and Chemical Sciences* 6, 1233–1252.
- Adeniji, A.O., Okoh, A.I., 2019. Levels of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Water and Sediment of Buffalo River Estuary, South Africa and Their Health Risk Assessment. *Arch Environ Contam Toxicol* 76, 657–669. <https://doi.org/10.1007/s00244-019-00617-w>.
- Adimalla, N., Qian, H., Wang, H., 2019. Assessment of heavy metal (HM) contamination in agricultural soil lands in northern Telangana, India: an approach of spatial distribution and multivariate statistical analysis. *Environmental monitoring and assessment* 191, 1–15.
- Adeola, A.O., Akingboye, A.S., Ore, O.T., Oluwajana, O.A., Adewole, A.H., Olawade, D.B., Ogunyele, A.C., 2021. Crude oil exploration in Africa: socio-economic implications, environmental impacts, and mitigation strategies. *Environment Systems and Decisions* 1–25.
- Agbozu, I., Edjere, O., Asibor, G., Otolu, S., Bassey, U., 2020. Source predictions of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) concentration in water, sediment, and biota (FISHES) from Ethiope River, Delta State, Southern Nigeria. *JENE* 12, 140–149. <https://doi.org/10.5897/JENE2020.0832>.

- Aghadadashi, V., Mehdinia, A., Molaei, S., 2017. Origin, toxicological and narcotic potential of sedimentary PAHs and remarkable even/odd n-alkane predominance in Bushehr Peninsula, the Persian Gulf. *Marine pollution bulletin* 114, 494–504.
- Ahmed, I., Mostefa, B., Bernard, A., Olivier, R., 2018. Levels and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments of fishing grounds along Algerian coast. *Marine Pollution Bulletin* 136, 322–333. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.09.029>.
- Aissaoui, M., Benhamza, M., Guettaf, M., 2017. Caractéristiques hydro chimiques des eaux de l'oued Seybouse-Cas de la région de Guelma (Nord est Algérien). *Synthèse: Revue des Sciences et de la Technologie* 35, 178–186.
- Akobe, C., Amani, E.M., Monde, S., Aka, K., Affian, K., 2018. Étude comparative des caractères pétrosédimentaires des grès du bassin sédimentaire de Côte d'Ivoire. *Rev Ivoir Sci Technol* 31, 138–160.
- Alawi, M.A., Azeez, A.L., 2016. Study of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil samples from Al-Ahdab oil field in Waset Region, Iraq. *Toxin reviews* 35, 69–76.
- Almeida, L.C., da Silva Junior, J.B., Dos Santos, I.F., de Carvalho, V.S., de Santana Santos, A., Hadlich, G.M., Ferreira, S.L.C., 2020. Assessment of toxicity of metals in river sediments for human supply: Distribution, evaluation of pollution and sources identification. *Marine Pollution Bulletin* 158, 111423.
- Ameur, M., Hamzaoui-Azaza, F., Gueddari, M., 2014. The contribution of the geographic information system to evaluate the water quality of the triassic aquifer in the South-East of Tunisia. *International Journal of Innovation and Applied Studies* 7, 1090–1103.
- Aphing-Kouassi, N.G., 2001. Le tourisme littoral dans le Sud-Ouest ivoirien. Thèse de doctorat en Géographie; Université de Cocody - Abidjan, Cote d'Ivoire, 363.
- Archambault, S., Toussaint, J.-P., 2016. Risques et impacts associés à l'exploration et à l'exploitation des hydrocarbures dans le golfe du Saint-Laurent. *Le Naturaliste canadien* 140, 35–40.

- Arfaeinia, H., Asadgol, Z., Ahmadi, E., Seifi, M., Moradi, M., Dobaradaran, S., 2017. Characteristics, distribution and sources of polychlorinated biphenyls (PCBs) in coastal sediments from the heavily industrialized area of Asalouyeh, Iran. *Water Science and Technology* 76, 3340–3350.
- Asghar, H.N., Rafique, H.M., Zahir, Z.A., Khan, M.Y., Akhtar, M.J., Naveed, M., Saleem, M., 2016. Petroleum hydrocarbons-contaminated soils: remediation approaches, in: *Soil Science: Agricultural and Environmental Perspectives*. Springer, pp. 105–129.
- Assale, F., 2013. Caractérisation sédimentologique, palynologique, géochimique et paléoenvironnementale des formations connexes à la faille des lagunes (Est du bassin onshore de Côte d'Ivoire). Thèse de Doctorat en Sciences de la Terre. Spécialité en Océanologie. Université Félix Houphouët Boigny d'Abidjan, Côte d'Ivoire, 403.
- Ayenon, S.F., 2017. Déversements pétroliers accidentels et/ou intentionnels et leurs impacts sur les activités socio-économiques au large des côtes ivoiriennes. *Revue de Géographie Tropicale et d'Environnement* 2, 92–103.
- Azzouz, S., 2014. Spéciation du phosphore dans des sédiments aquatiques, optimisation analytique, application environnementale. Thèse de doctorat en Chimie, Université Constantine I, Faculté des Sciences Exactes, Département de Chimie, Constantine, Algeria 154.
- Balgobin, A., Singh, N.R., 2019. Source apportionment and seasonal cancer risk of polycyclic aromatic hydrocarbons of sediments in a multi-use coastal environment containing a Ramsar wetland, for a Caribbean island. *Science of The Total Environment* 664, 474–486.
- Bamba, M., Digbehi, Z., Sombo, B., Goua, T., N'da, L., 2011. Foraminifères planctoniques, biostratigraphie et paléoenvironnement des dépôts albo-turonien de la Côte d'Ivoire, Afrique de l'Ouest. *Revue de Paléobiologie, Genève* (juin 2011) 30, 1–11.
- Bandowe, B.A.M., Nkansah, M.A., 2016. Occurrence, distribution and health risk from polycyclic aromatic compounds (PAHs, oxygenated-PAHs and azaarenes) in street dust from a major West African Metropolis. *Science of the Total Environment* 553, 439–449.

- Barbosa, J.C.S., Santos, L.G., Sant'Anna, M.V., Souza, M.R., Damasceno, F.C., Alexandre, M.R., 2016. Seasonal distribution of aliphatic hydrocarbons in the Vaza Barris estuarine system, Sergipe, Brazil. *Marine pollution bulletin* 104, 343–346.
- Bastami, K.D., Neyestani, M.R., Shemirani, F., Soltani, F., Haghparast, S., Akbari, A., 2015. Heavy metal pollution assessment in relation to sediment properties in the coastal sediments of the southern Caspian Sea. *Marine pollution bulletin* 92, 237–243.
- Baumard, P., Budzinski, H., Garrigues, P., Sorbe, J., Burgeot, T., Bellocq, J., 1998. Concentrations of PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) in various marine organisms in relation to those in sediments and to trophic level. *Marine Pollution Bulletin* 36, 951–960.
- Benkaddour, B., Abdelmalek, F., Addou, A., Noguier, T., Aubert, D., Vouvé, F., 2019. Assessment of anthropogenic and natural factors on Cheliff river waters (North-West of Algeria) at two contrasted climatic seasons. *International Journal of Environmental Research* 13, 925–941.
- Benkaddour, B., 2018. Contribution à l'étude de la contamination des eaux et des sédiments de l'Oued Chélif (Algérie). Thèse de doctorat en Chimie. Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem (Mostaganem, Algérie), 193.
- Bouzidi Soumia., Chelih Zineb., 2017. Caractérisation physico-chimique et bactériologique avant et après traitement de l'eau du barrage de Hammam Debagh-Geulma, 1-87.
- Bubu-Davies, O.A., Otene, B.B., Ebini, M.V.C., 2021. Polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in water, sediments and aquatic life of Nigerian inland and coastal waters. *Magna Scientia Advanced Research and Reviews* 1, 1–12.
- Campredon, B., 2013. Mécanismes et transferts de l'arsenic dans une confluence du Var et étude d'une méthode de remédiation dans les eaux potables. Université de Nice Sophia Antipolis. Thèse de doctorat en ès Sciences. Spécialité en Sciences de l'Environnement, 210.

- Cazalet, M.L., 2012. Thèse. Caractérisation physico-chimique d'un sédiment marin traité aux liants hydrauliques : Évaluation de la mobilité potentielle des polluants inorganiques (phdthesis). INSA de Lyon. Spécialité en Sciences de l'Environnement Industriel et Urbain, 267.
- Chabert, C., Touron, E., Saturnin, A., Krivtchik, G., Martin, G., Miranda, P., Courtin, F., Giroto, J., Mathonniere, G., Gabriel, S., 2021. Prospective inventory of radioactive materials and waste produced by the French nuclear fleet according to various options. *Nuclear Science and Engineering* 51, 212–220.
- Chapuis, M., 2012. Mobilité des sédiments fluviaux grossiers dans les systèmes fortement anthropisés : éléments pour la gestion de la basse vallée de la Durance (Thèses). Aix-Marseille Université. Spécialité Géographie, 253.
- Chen, M., Ding, S., Li, C., Tang, Y., Fan, X., Xu, H., Tsang, D.C.W., Zhang, C., 2021. High cadmium pollution from sediments in a eutrophic lake caused by dissolved organic matter complexation and reduction of manganese oxide. *Water Research* 190, 116711. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116711>.
- Chouti, W.K., Chitou, N.E., Kelome, N., Kpako, B.B.H., Vlavourou, D.H., Tossou, M., 2017. Caractérisation physico-chimique et étude de la toxicité de la lagune côtière, De Togbin à Grand-Popo (Sud-Ouest Bénin). *European Scientific Journal*,(13)(27) 131–151.
- Christophoridis, C., Evgenakis, E., Bourliva, A., Papadopoulou, L., Fytianos, K., 2020. Concentration, fractionation, and ecological risk assessment of heavy metals and phosphorus in surface sediments from lakes in N. Greece. *Environ Geochem Health* 42, 2747–2769. <https://doi.org/10.1007/s10653-019-00509-x>.
- Ciwanine, K.D., Katho, L.J., Kankonda, B.A., Micha, J.-C., 2020. Qualité physico-chimique des eaux littorales de la partie Sud-Ouest du Lac Albert, RD Congo. *International Journal of Biological and Chemical Sciences* 14, 1831–1842.
- Commendatore, M.G., Esteves, J.L., Colombo, J.C., 2000. Hydrocarbons in Coastal Sediments of Patagonia, Argentina: Levels and Probable Sources. *Marine Pollution Bulletin* 40, 989–998. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(00\)00042-4](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(00)00042-4).

- Commendatore, M.G., Nievas, M.L., Amin, O., Esteves, J.L., 2012. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in coastal sediments from the Ushuaia Bay (Tierra del Fuego, Patagonia, Argentina). *Marine environmental research* 74, 20–31.
- Couvidat, J., 2015. Gestion d'un sédiment de dragage marin contaminé : Caractérisation de la réactivité biogéochimique, valorisation en mortier et évaluation environnementale (phdthesis). INSA de Lyon, France, Faculté, institut national des sciences appliquées de Lyon. Spécialité, Science de l'Environnement Industriel et Urbain; 248.
- Dauner, A.L.L., Dias, T.H., Ishii, F.K., Libardoni, B.G., Parizzi, R.A., Martins, C.C., 2018. Ecological risk assessment of sedimentary hydrocarbons in a subtropical estuary as tools to select priority areas for environmental management. *Journal of Environmental Management* 223, 417–425. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.06.024>.
- Dernat, S., Johany, F., 2019. Tick Bite Risk as a Socio-Spatial Representation—An Exploratory Study in Massif Central, France. *Land* 8, 46.
- Diabagaté D; 2022. Effet des paramètres physiques sur la teneur du mercure total (HgT) dans la colonne d'eau d'un système aquatique tropical: Bassin central de lagune Ebrié (Cote d'Ivoire). *Sciences Des Structures et de La Matière*, 1-5.
- Diaby Vandjiguiba, Arsène Moussan ; 2017. Problématiques du cadmium en Côte d'Ivoire: Pollution environnementale et risque sanitaire, 1-11.
- Diop, C., Dewaelé, D., Cazier, F., Diouf, A., Ouddane, B., 2015. Assessment of trace metals contamination level, bioavailability and toxicity in sediments from Dakar coast and Saint Louis estuary in Senegal, West Africa. *Chemosphere* 138, 980–987. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.041>.
- Dong, B., Kahl, A., Cheng, L., Vo, H., Ruehl, S., Zhang, T., Snyder, S., Sáez, A.E., Quanrud, D., Arnold, R.G., 2015. Fate of trace organics in a wastewater effluent dependent stream. *Science of the Total Environment* 518, 479–490.

- Edjere, Agbozu, I., Asibor, G., Otolu, S., Bassey, U., 2020. Seasonal Trend of Polyaromatic Hydrocarbons (PAHs) in Sediments from River Ethiope in the Niger Delta Region of Southern Nigeria. *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry* 69–77.
- Ekengele, L.N., Blaise, A., Jung, M.C., 2017. Accumulation of heavy metals in surface sediments of Lere Lake, Chad. *Geosciences Journal* 21, 305–315.
- El Zrelli, R., Courjault-Radé, P., Rabaoui, L., Castet, S., Michel, S., Bejaoui, N., 2015. Heavy metal contamination and ecological risk assessment in the surface sediments of the coastal area surrounding the industrial complex of Gabes city, Gulf of Gabes, SE Tunisia. *Marine Pollution Bulletin* 101, 922–929.
- Emoyan, O.O., Ikechukwu, C.C., Tesi, G.O., 2020. Occurrence and sources of aliphatic hydrocarbons in anthropogenic impacted soils from petroleum tank-farms in the Niger Delta, Nigeria. *Ovidius University Annaals of Chemistry* 31, 66–72.
- Fouzi, T.A., Youness, M., Bouchra, L., Ali, B., 2020. Spatio-temporal typology of the physico-chemical parameters of a large North African River: the Moulouya and its main tributaries (Morocco). *African Journal of Aquatic Science* 45, 431–441.
- Friend, M.A., Kohn, J.P., 2018. *Fundamentals of occupational safety and health*. Rowman & Littlefield, book, 616.
- Frisbie, S.H., Mitchell, E.J., Dustin, H., Maynard, D.M., Sarkar, B., 2012. World Health Organization discontinues its drinking-water guideline for manganese. *Environmental health perspectives* 120, 775–778.
- Gadhia, M., Surana, R., Ansari, E., 2012. Seasonal variations in physico-chemical characteristics of Tapi estuary in Hazira industrial area. *Our Nature* 10, 249–257.
- Gao, X., Chen, C.-T.A., 2012. Heavy metal pollution status in surface sediments of the coastal Bohai Bay. *Water research* 46, 1901–1911.

- Gdara, I., Zrafi, I., Balducci, C., Cecinato, A., Ghrabi, A., 2020. First investigation of seasonal concentration behaviors and sources assessment of aliphatic hydrocarbon in waters and sediments from Wadi El Bey, Tunisia. *Archives of environmental contamination and toxicology* 78, 1–19.
- Gnagne, Y.A., Yapo, B.O., Meite, L., Kouame, V.K., Gadj, A.A., Mambo, V., Houenou, P., 2015. Caractérisation physico-chimique et bactériologique des eaux usées brutes du réseau d'égout de la ville d'Abidjan. *International Journal of Biological and Chemical Sciences* 9, 1082–1093.
- Goher, M.E., Ali, M.H., El-Sayed, S.M., 2019. Heavy metals contents in Nasser Lake and the Nile River, Egypt: an overview. *The Egyptian Journal of Aquatic Research* 45, 301–312.
- Guenfoud, A., 2020. Etude hydrobiologique comparative des eaux des deux oueds, Mekerra et Saida, à la traversée des zones urbains des villes de Sidi Bel Abbés et Saida: impact sur la santé et l'environnement. Université Djillali Liabès-Sidi Bel Abbes, Algérie. Faculté des sciences de la nature et de la vie. Département des Sciences de l'Environnement Spécialité, Sciences de l'environnement. Option, eau et environnement, 136.
- Hadibarata, T., Syafiuddin, A., Ghfar, A.A., 2019. Abundance and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of the Mahakam River. *Marine Pollution Bulletin* 149, 001–005. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110650>.
- Hakanson, L., 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water research* 14, 975–1001.
- Hallot, E., Benoit, M., Stasse, G., Boulvain, F., Leclercq, L., Petit, F., Juvigné, E., 2012. L'envasement du lac de Butgenbach (Ardenne, Belgique). *Bulletin de la Société géographique de Liège* 59, 39–57.
- Han, B., Li, Q., Liu, A., Gong, J., Zheng, L., 2021. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) distribution in surface sediments from Yazhou Bay of Sanya, South China, and their source and risk assessment. *Marine Pollution Bulletin* 162, 111800.

- Hayzoun, H., 2014. Caractérisation et quantification de la charge polluante anthropique et industrielle dans le bassin du Sebou (phdthesis). Thèse de doctorat en Chimie de l'environnement. Université Sidi Mohamed ben Abdellah (Fès, Maroc), 176.
- Hu, B., Li, G., Li, J., Bi, J., Zhao, J., Bu, R., 2013. Spatial distribution and ecotoxicological risk assessment of heavy metals in surface sediments of the southern Bohai Bay, China. *Environmental Science and Pollution Research* 20, 4099–4110.
- Huang, C.-W., Chai, Z.Y., Yen, P.-L., How, C.M., Yu, C.-W., Chang, C.-H., Liao, V.H.-C., 2020. The bioavailability and potential ecological risk of copper and zinc in river sediment are affected by seasonal variation and spatial distribution. *Aquatic Toxicology* 227, 105604. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2020.105604>.
- Ivanovsky, A., Criquet, J., Dumoulin, D., Alary, C., Prygiel, J., Duponchel, L., Billon, G., 2016. Water quality assessment of a small peri-urban river using low and high frequency monitoring. *Environmental Science: Processes & Impacts* 18, 624–637.
- Izonfuo, L., Bariweni, A., 2001. The effect of urban runoff water and human activities on some physico-chemical parameters of the Epie Creek in the Niger Delta. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management* 5, 47–55.
- Jamshidi, K. D. Bastami, (2016) Metal contamination and its ecological risk assessment in the surface sediments of Anzali wetland, Caspian Sea, *Marine Pollution Bulletin*, 113: 559-565.
- Jara-Marini, M.E., Molina-García, A., Martínez-Durazo, Á., Páez-Osuna, F., 2020. Trace metal trophic transference and biomagnification in a semiarid coastal lagoon impacted by agriculture and shrimp aquaculture. *Environmental Science and Pollution Research* 27, 5323–5336.
- Jimenez, A., Adisa, A., Woodham, C., Saleh, M., 2014. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in roasted coffee. *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 49, 828–835. <https://doi.org/10.1080/03601234.2014.938552>.

- Kahlon, S.K., Sharma, G., Julka, J., Kumar, A., Sharma, S., Stadler, F.J., 2018. Impact of heavy metals and nanoparticles on aquatic biota. *Environmental chemistry letters* 16, 919–946.
- Kayembe, J.M., Sivalingam, P., Salgado, C.D., Maliani, J., Ngelinkoto, P., Otamonga, J.-P., Mulaji, C.K., Mubedi, J.I., Poté, J., 2018. Assessment of water quality and time accumulation of heavy metals in the sediments of tropical urban rivers: Case of Bumbu River and Kokolo Canal, Kinshasa City, Democratic Republic of the Congo. *Journal of African Earth Sciences* 147, 536–543.
- Keshavarzifard, M., Zakaria, M.P., Sharifinia, M., Grathwohl, P., Keshavarzifard, S., Sharifi, R., Abbasi, S., Mehr, M.R., 2020. Determination of hydrocarbon sources in major rivers and estuaries of peninsular Malaysia using aliphatic hydrocarbons and hopanes as biomarkers. *Environmental Forensics* 1–14.
- Keumean, K.N., Traore, A., Ahoussi, K.E., Djade, P.J.O., Bamba, S., 2020. Influence des activités anthropiques sur la dégradation de la qualité des sédiments de la lagune Ouladine (Sud-Est De La Côte d'Ivoire). <https://doi.org/10.19044/esj.2020.v16n15>; 378.
- Khafouri, A., Talbi, E.H., Abdelouas, A., 2021. Assessment of Heavy Metal Contamination of the Environment in the Mining Site of Ouixane (North East Morocco). *Water, Air, & Soil Pollution* 232, 1–27.
- Khaled-Khodja, S., Cheraitia, H., Durand, G., Cherif, S., 2021. Contamination and sources identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediments of Annaba Bay Basin, Algeria. *Water Resources* 48, 111–123.
- Khan, B., Ullah, H., Khan, S., Aamir, M., Khan, A., Khan, W., 2016. Sources and contamination of heavy metals in sediments of Kabul River: The role of organic matter in metals retention and accumulation. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* 25, 891–904.
- Koffi, S.É., Koffi, T.K., Perrin, J.-L., Séguis, L., Guilliod, M., Goné, D.L., Kamagaté, B., 2019. Hydrological and water quality assessment of the Aghien Lagoon hydrosystem (Abidjan, Côte d'Ivoire). *Hydrological Sciences Journal* 64, 1893–1908.

- Konan, K.E., Abe, J., Nyssen, J., Ozer, A., 2016. Impacts des houles exceptionnelles sur le littoral ivoirien du Golfe de Guinée. *Géomorphologie: relief, processus, environnement* 22, 105–120.
- Konan, Y.M., Albert, T., 2018. Fractionation distribution and ecological risk assessment of some trace metals in artificial estuary: Vridi channel (Côte d'Ivoire). *Advances In Natural And Applied Sciences* 12, 1–6.
- Kouakou, K.J., Gogbeu, S.J., Sika, A.E., Yao, K.B., Bounakhla, M., Zahry, F., Tahri, M., Dogbo, D.O., Bekro, Y.-A., 2019. Caractérisation physico-chimique des horizons de surface de sols à maraîchers dans la ville d'Abidjan (Côte d'Ivoire). *International Journal of Biological and Chemical Sciences* 13, 1193–1200.
- Kouakou, R., Kopoin, A., Yao, B., 2016. Assessment of heavy metals contamination in sediments of the Vridi Canal (Côte d'Ivoire). *Journal of Geoscience and Environment Protection* 4, 720–726. <https://doi.org/10.4236/gep.2016.410004>.
- Kouame, L.B.C., Bi, E.B.B., Aka, N., Alphonse, V., Goula, B.T.A., Balland-Bolou-Bi, C., 2020. Seasonality of Hg dynamics in the Ebrié Lagoon (Côte d'Ivoire) ecosystem: influence of biogeochemical factors. *Environmental Science and Pollution Research* 27, 19810–19825.
- Kouamelan, A.N., Delor, C., Peucat, J.-J., 1997. Geochronological evidence for reworking of Archean terrains during the early Proterozoic (2.1 Ga) in the western Cote d'Ivoire (Man Rise-West African Craton). *Precambrian Research* 86, 177–199.
- Kouamenan, N.M., Coulibaly, S., Atse, B.C., Goore, B.G., 2019. Seasonal and spatial variations of heavy metals in water and sediments from mainland and maritime areas of Ebrie lagoon (Côte d'Ivoire, Western Africa). *International Journal of Biological and Chemical Sciences* 13, 2374–2387. <https://doi.org/10.4314/ijbcs.v13i4.39>.
- Kouassi, N.L.B., Yao, K.M., Trokourey, A., Soro, M.B., 2015. Distribution, sources, and possible adverse biological effects of trace metals in surface sediments of a tropical estuary. *Environmental Forensics* 16, 96–108.

- Li, H., Qu, R., Li, C., Guo, W., Han, X., He, F., Ma, Y., Xing, B., 2014. Selective removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from soil washing effluents using biochars produced at different pyrolytic temperatures. *Bioresource technology* 163, 193–198.
- Li, J., Dong, H., Zhang, D., Han, B., Zhu, C., Liu, S., Liu, X., Ma, Q., Li, X., 2015. Sources and ecological risk assessment of PAHs in surface sediments from Bohai Sea and northern part of the Yellow Sea, China. *Marine Pollution Bulletin* 96, 485–490.
- Liang, J., Feng, C., Zeng, G., Zhong, M., Gao, X., Li, Xiaodong, He, X., Li, Xin, Fang, Y., Mo, D., 2017. Atmospheric deposition of mercury and cadmium impacts on topsoil in a typical coal mine city, Lianyuan, China. *Chemosphere* 189, 198–205.
- Liu, Wang, D., Singh, V.P., Wang, Y., Zeng, X., Ni, L., Tao, Y., Wu, J., Liu, J., Zou, Y., 2020. A hybrid statistical model for ecological risk integral assessment of PAHs in sediments. *Journal of Hydrology* 583, 124612.
- Long, E.R., MacDonald, D.D., 1998. Recommended Uses of Empirically Derived, Sediment Quality Guidelines for Marine and Estuarine Ecosystems. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal* 4, 1019–1039.
- Losson, B., Corbonnois, J., 2006. Les modes de sédimentation détritiques: nouvelle méthode de détermination appliquée à des remplissages endokarstiques. *Geologica Belgica* 9, 1–9.
- Macdonald, R.W., Barrie, L.A., Bidleman, T.F., Diamond, M.L., Gregor, D.J., Semkin, R.G., Strachan, W., Li, Y.F., Wania, F., Alae, M., 2000. Contaminants in the Canadian Arctic: 5 years of progress in understanding sources, occurrence and pathways. *Science of the Total Environment* 254, 93–234.
- Malvault, G., 2013. Détermination expérimentale de la distribution de taille de pores d'un milieu poreux par l'injection d'un fluide à seuil ou analyse harmonique (phdthesis). Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM. Spécialités mécaniques ; 178.

- Marcaccio, M., Spagnoli, F., Frascari, F., 2003. Drilling mud as tracers of sedimentation and geochemical processes on continental shelves. *Journal of coastal research* 89–100.
- Martins, C.C., de Abreu-Mota, M.A., do Nascimento, M.G., Dauner, A.L.L., Lourenço, R.A., Bicego, M.C., Montone, R.C., 2021. Sources and depositional changes of aliphatic hydrocarbons recorded in sedimentary cores from Admiralty Bay, South Shetland Archipelago, Antarctica during last decades. *Science of the Total Environment* 795, 148881.
- Masood, N., Zakaria, M.P., Halimoon, N., Aris, A.Z., Magam, S.M., Kannan, N., Mustafa, S., Ali, M.M., Keshavarzifard, M., Vaezzadeh, V., 2016. Anthropogenic waste indicators (AWIs), particularly PAHs and LABs, in Malaysian sediments: application of aquatic environment for identifying anthropogenic pollution. *Marine pollution bulletin* 102, 160–175.
- Matar, Z., 2012. Influence de la matière organique dissoute d'origine urbaine sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux dans les milieux récepteurs anthropisés (phdthesis). Université Paris-Est. Spécialité Sciences et Techniques de l'Environnement ; 259.
- Meng, Y., Liu, X., Lu, S., Zhang, T., Jin, B., Wang, Q., Tang, Z., Liu, Y., Guo, X., Zhou, J., 2019. A review on occurrence and risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in lakes of China. *Science of The Total Environment* 651, 2497–2506.
- Merhaby, D., Ouddane, B., Net, S., Halwani, J., 2020. Assessment of persistent organic pollutants in surface sediments along Lebanese coastal zone. *Marine pollution bulletin* 153, 110947.
- Mirzaei, M., Hatamimanesh, M., Haghshenas, A., Moghaddam, S.M., Ozunu, A., Azadi, H., 2020. Spatial-seasonal variations and ecological risk of heavy metals in Persian Gulf coastal region: case study of Iran. *J Environ Health Sci Engineer* 18, 91–105. <https://doi.org/10.1007/s40201-019-00441-3>.
- Mkadmi, Y., Benabbi, O., Fekhaoui, M., Benakkam, R., Bjjjou, W., Elazzouzi, M., Kadourri, M., Chetouani, A., 2018. Study of the impact of heavy metals and physico-chemical parameters on the quality of the wells and waters of the Holcim area (Oriental region of Morocco). *J Mater Environ Sci* 9, 672–679.

- Muller, G., 1969. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geojournal* 2, 108–118.
- Musong, Chen., Shiming, 2021. High cadmium pollution from sediments in a eutrophic lake caused by dissolved organic matter complexation and reduction of manganese oxide, 1-10.
- Mwanza, P.B., Katond, J., Hanocq, P., 2019. Evaluation de la qualité physico chimique et bactériologique des eaux de puits dans le quartier spontané de Luwoshi (RD Congo). *Tropicultura* 37, 627–641.
- Naga, C., Talnan Jean Honoré, C., Delfin, O.A., Bernard, Y.O., Guillaume, Z.S., Henoc Sosthène, A., Mpakama, Z., Issiaka, S., 2018. Spatio-Temporal Analysis and Water Quality Indices (WQI): Case of the Ébrié Lagoon, Abidjan, Côte d’Ivoire. *Hydrology* 5, 32.
- Natasha, Shahid, M., Farooq, A.B.U., Rabbani, F., Khalid, S., Dumat, C., 2020. Risk assessment and biophysicochemical responses of spinach to foliar application of lead oxide nanoparticles: A multivariate analysis. *Chemosphere* 245, 125605. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125605>.
- Neira, C., Cossaboon, J., Mendoza, G., Hoh, E., Levin, L.A., 2017. Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of San Diego Bay marinas. *Marine Pollution Bulletin* 114, 466–479.
- N’Doufou, G., 2012. Contribution morpho-sédimentologique et exoscopique à l’évolution du secteur du littoral ivoirien entre Sassandra et Abidjan. Thèse. Université Félix Houphouët Boigny d’Abidjan, Côte d’Ivoire, 237.
- Ngeve, M.N., Leermakers, M., Elskens, M., Kochzius, M., 2015. Assessment of trace metal pollution in sediments and intertidal fauna at the coast of Cameroon. *Environmental monitoring and assessment* 187, 1–14.

- Nisbet, I.C.T., LaGoy, P.K., 1992. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 16, 290–300. [https://doi.org/10.1016/0273-2300\(92\)90009-X](https://doi.org/10.1016/0273-2300(92)90009-X).
- Nowacek, D.P., Bröker, K., Donovan, G., Gailey, G., Racca, R., Reeves, R.R., Vedenev, A.I., Weller, D.W., Southall, B.L., 2013. Responsible practices for minimizing and monitoring environmental impacts of marine seismic surveys with an emphasis on marine mammals. *Aquatic Mammals* 39, 356.
- Ofori, S.A., Cobbina, S.J., Doke, D.A., 2020. The occurrence and levels of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in African environments—a systematic review. *Environmental Science and Pollution Research* 27, 32389–32431.
- Oga, Y.S., Koffi, K. Y., Yao, N.J., Kpan, J.G., Kouamé, Y., 2016. Hydrogeological characteristics of the interval 177-79 m from wells Abouabou (Abidjan, Côte d’Ivoire): Physical and chemical parameters. *International Journal of Innovation and Scientific* 21, 81-91.
- Ogundele, L.T., Adejoro, I.A., Ayeku, P.O., 2019. Health risk assessment of heavy metals in soil samples from an abandoned industrial waste dumpsite in Ibadan, Nigeria. *Environmental monitoring and assessment* 191, 1–10.
- Okunola, O.A., Santacroce, P.V., Davis, J.T., 2008. Natural and synthetic receptors for nitrate anion. *Supramolecular chemistry* 20, 169–190.
- Olalekan Adeyeye, S.A., Timothy Bolaji, O., Adebusola Abegunde, T., Idowu-Adebayo, F., 2020. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, Microbial Safety and Heavy Metal Profile of Smoke-Dried Grass Cutter (*Thryonomys swinderianus*) Meat. *Polycyclic Aromatic Compounds* 1–11.
- Olayinka, O.O., Adewusi, A.A., Olarenwaju, O.O., Aladesida, A., 2018. Concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons and estimated human health risk of water samples around Atlas Cove, Lagos, Nigeria. *Journal of Health and Pollution* 8, 1-12.
- OMS, Organisation des Nations Unies pour l’alimentation et l’agriculture, Organisation mondiale de la santé animale, 2020. Note d’orientation technique relative à l’eau, l’assainissement et l’hygiène

et la gestion des eaux usées pour prévenir les infections et réduire la propagation de la résistance aux antimicrobiens. Organisation mondiale de la Santé.

OMS (Organisation Mondiale de la Santé). 2012. Progrès en matière d'eau potable et d'assainissement, World Health Organization Geneva, 11-16 p.

Onjefu, S.A., Kgabi, N., Taole, S., 2016. Heavy metal seasonal distribution in shore sediment samples along the coastline of Erongo Region, western Namibia. *European Journal of Scientific Research* 139, 49–63.

Oura, L.E., Kouassi, K.E., Konan, A.T.S., Koné, H., Kouakou, A.R., Boa, D., Yao, K.B., 2021. Spatial distribution of heavy metals in sediments of the Ivory Coastal zone (Toukouzou Hozalem-Assinie) in correlation with anthropic activities. *Chemistry and Ecology* 1–23.

Othieno, H., Awange, J., 2016. Energy resources in Africa. Springer Int Publ Switz 2016, 193–205.

Oyo-Ita, O.E., Ekpo, B.O., Oros, D.R., Simoneit, B.R., 2010. Distributions and sources of aliphatic hydrocarbons and ketones in surface sediments from the Cross River estuary, SE Niger Delta, Nigeria. *Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation* 5, 1-12.

Park, C., Kang, N., Liu, S., 2017. Effect of grain size on the resistance to hydrogen embrittlement of API 2W Grade 60 steels using in situ slow-strain-rate testing. *Corrosion Science* 128, 33–41.

Pedersen, F., Bjørnstad, E., Andersen, H.V., Kjølholt, J., Poll, C., 1998. Characterization of sediments from Copenhagen Harbour by use of biotests. *Water Science and Technology* 37, 233–240.

Peña-médez E. M., J. Havel, et J. Patocka (2005), Humic substances compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment, and biomedecine, *Journal Applied Biomedecine*, 3, 13-24.

Pimsee, P., 2014. Thèse. Étude du comportement des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) lors du déversement accidentel d'hydrocarbures en eaux continentales. Spécialité, Sciences des Agro ressources, 183.

- Pottier, P., 2008. La problématique de la gestion intégrée des zones côtières (GIZC) en Côte d'Ivoire. Les Cahiers d'Outre-Mer 251, 325p. <https://doi.org/10.4000/com.6097>.
- Qiao, M., Wang, C., Huang, S., Wang, D., Wang, Z., 2006. Composition, sources, and potential toxicological significance of PAHs in the surface sediments of the Meiliang Bay, Taihu Lake, China. *Environment International* 32, 28–33.
- Rahman, Z., Singh, V.P., 2019. The relative impact of toxic heavy metals (THMs) (arsenic (As), cadmium (Cd), chromium (Cr) (VI), mercury (Hg), and lead (Pb)) on the total environment: an overview. *Environmental monitoring and assessment* 191, 1–21.
- Rastegari Mehr, M., Keshavarzi, B., Moore, F., Sacchi, E., Lahijanzadeh, A.R., Eydivand, S., Jaafarzadeh, N., Naserian, S., Setti, M., Rostami, S., 2016. Contamination level and human health hazard assessment of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in street dust deposited in Mahshahr, southwest of Iran. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal* 22, 1726–1748.
- Readman, J., Fillmann, G., Tolosa, I., Bartocci, J., Villeneuve, J.-P., Catinni, C., Mee, L., 2002. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin* 44, 48–62.
- Riyahi Bakhtiari, A., Zakaria, M., Yaziz, M., Lajis, M., Bi, X., 2009. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and n-alkanes in Suspended Particulate Matter and Sediments from the Langat River, Peninsular Malaysia. *Journal of Environment Asia* 2, 1–10. <https://doi.org/10.14456/ea.2009.9>.
- Rocher, V., Azimi, S., Gasperi, J., Beuvin, L., Muller, M., Moilleron, R., Chebbo, G., 2004. Hydrocarbons and metals in atmospheric deposition and roof runoff in central Paris. *Water, air, and soil pollution* 159, 67–86.
- Rodier, J., Geoffray, C., Rodi, L., 1984. L'analyse de l'eau (8 ième édition) eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer ; chimie, physico-chimie, bactériologie, biologie. Dunod Paris, 1434.

- Rodier J. 2009. Livre. L'analyse de l'eau (9ième édition). Dunod. Paris ; L'analyse de l'eau 9ème édition - Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer: Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, 1579.
- Rodrigue, M., Elango, V., Curtis, D., Collins, A.W., Pardue, J.H., 2020. Biodegradation of MC252 polycyclic aromatic hydrocarbons and alkanes in two coastal wetlands. *Marine Pollution Bulletin* 157, 111319.
- Rostami, S., Abessi, O., Amini-Rad, H., 2019. Assessment of the toxicity, origin, biodegradation and weathering extent of petroleum hydrocarbons in surface sediments of Pars Special Economic Energy Zone, Persian Gulf. *Marine Pollution Bulletin* 138, 302–311. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.11.034>.
- Rouamba, J., Nikiema, E., Rouamba, S., de Charles Ouedraogo, F., 2016. Accès à l'eau potable et risques sanitaires en zone périphérique de Ouagadougou, Burkina Faso. *Revue d'Épidémiologie et de Santé Publique* 64, S211.
- Rudnick, R., Gao, S., Holland, H., Turekian, K., 2003. Composition of the continental crust. *The crust* 3, 1–64.
- Rullkötter, J., 2006. Organic matter: the driving force for early diagenesis, in: *Marine Geochemistry*. Springer, pp. 125–168.
- Rusch, B., 2010. Etude spectroscopique en conditions hydrodynamiques contrôlées du transfert des espèces organiques à l'interface minéral / solution (phdthesis). Université Henri Poincaré - Nancy 1. Spécialité, Chimie et Physico-chimie Moléculaires ; 284.
- Rusydi, A.F., 2018. Correlation between conductivity and total dissolved solid in various type of water: A review. Presented at the IOP conference series: earth and environmental science, IOP Publishing, pp. 012–019.

- Saleem, M., Iqbal, J., Shah, M.H., 2015. Geochemical speciation, anthropogenic contamination, risk assessment and source identification of selected metals in freshwater sediments—a case study from Mangla Lake, Pakistan. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* 4, 27–36.
- Salem, M.A., Alshergawi, M.I., 2013. Physico-chemical evaluation of drinking water quality in Alshati District of Libya. *IOSR J. Environ. Sci. Toxicol. Food Technol* 4, 41–51.
- Sall, M.L., Diaw, A.K.D., Gningue-Sall, D., Efremova Aaron, S., Aaron, J.-J., 2020. Toxic heavy metals: impact on the environment and human health, and treatment with conducting organic polymers, a review. *Environmental Science and Pollution Research* 27, 29927–29942.
- Sankhla, S.M., Kumar, R., Prasad, L., 2020. Variation of Chromium Concentration in Yamuna River (Delhi) Water due to Change in Temperature and Humidity. *Seybold Report* 15, 293–299.
- Santos, E., Souza, M.R., Junior, A.R.V., Soares, L.S., Frena, M., Alexandre, M.R., 2018. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in superficial water from a tropical estuarine system: Distribution, seasonal variations, sources and ecological risk assessment. *Marine pollution bulletin* 127, 352–358.
- Soares Pereira, C., 2016. Influence de la matière organique dissoute d'origine urbaine sur la spéciation des micropolluants : de la station d'épuration au milieu récepteur (These de doctorat). Paris Est, France. Spécialité Sciences et Techniques de l'Environnement, 300.
- Sojinu, S.O., Sonibare, O.O., Ekundayo, O., Zeng, E.Y., 2012. Assessing anthropogenic contamination in surface sediments of Niger Delta, Nigeria with fecal sterols and n-alkanes as indicators. *Science of the Total Environment* 441, 89–96.
- Soliman, N.F., Nasr, S.M., Okbah, M.A., 2015. Potential ecological risk of heavy metals in sediments from the Mediterranean coast, Egypt. *J Environ Health Sci Engineer* 13, 70. <https://doi.org/10.1186/s40201-015-0223-x>.
- Sonawane, D., 2019. Study of the impact of heavy metals and physico-chemical parameters on the quality of the wells water around Yedgaon Dam area Junner, Dist: Pune. *Journal of Current Pharma Research* 9, 2867–2877.

- Soro, G.É., Dao, A., Fadika, V., Goula Bi, T.A., Srohorou, B., 2016. Estimation des pluies journalières extrêmes supérieures à un seuil en climat tropical: cas de la Côte d'Ivoire. *Physio-Géo. Géographie physique et environnement* 211–227.
- Spagnoli, F., Dinelli, E., Giordano, P., Marcaccio, M., Zaffagnini, F., Frascari, F., 2014. Sedimentological, biogeochemical and mineralogical facies of Northern and Central Western Adriatic Sea. *Journal of Marine Systems* 139, 183–203.
- Speight, Edited By Sunggyu Lee., Sudarshan K. Loyalka, 2015. *Handbook of Alternative Fuel Technologies* [WWW Document]. Routledge & CRC Press. URL <https://www.routledge.com/Handbook-of-Alternative-Fuel-Technologies/Lee-Speight-Loyalka/p/book/9781138374850> (accessed 1.23.22).
- Sutherland, R., Armstrong, V., Barnes, S., Brawn, R., Breeze, N., Gall, M., Matthewman, S., Olivero, F., Taylor, A., Triggs, P., 2004. Transforming teaching and learning: embedding ICT into everyday classroom practices. *Journal of Computer Assisted Learning* 20, 413–425.
- Thior, M., Sané, T., Sy, O., Descroix, L., Ndiaye, L.-G., Sambou, A.K., Cissokho, D., Solly, B., 2019. Caractéristiques granulométrique et dynamique sédimentaire entre les différentes unités géomorphologiques du littoral de la Casamance, Sénégal. *Rev. Ivoir. Sci. Technol* 33, 25.
- Thompson, E., 2014. Indicators of anthropogenic change and biological risk in coastal aquatic environments. Amsterdam: Elsevier, pp. 1–29.
- Tobiszewski, M., Namieśnik, J., 2012. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental pollution* 162, 110–119.
- Togue, F., Kuate, G., Oben, L., 2017. Physico-Chemical characterization of the surface water of Nkam River using the Principal Component Analysis. *Journal of Materials and Environmental Sciences* 8, 1910–1920.

- Tomlinson, D., Wilson, J., Harris, C., Jeffrey, D., 1980. Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgoländer meeresuntersuchungen* 33, 566–575.
- Tongo, I., Ogbeide, O., Ezemonye, L., 2017. Human health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in smoked fish species from markets in Southern Nigeria. *Toxicology reports* 4, 55–61.
- Toure, M., N'guessan, A.Y., Konan, E.K., 2018. Etude géochimique des sédiments superficiels d'une baie lagunaire et son impact sur l'environnement : Cas de la baie d'Abouabou (lagune Ebrié; Côte d'Ivoire). *International Journal of Biological and Chemical Sciences* 12, 2371–2380. <https://doi.org/10.4314/ijbcs.v12i5>.
- U.S.Environmental Protection Agency. 1993. Clean water. Act. Section 503. Vol. 58.No. 32.USEPA, Washington, DC.
- Ustaoglu, F., Tepe, Y., Taş, B., 2020. Assessment of stream quality and health risk in a subtropical Turkey river system: A combined approach using statistical analysis and water quality index. *Ecological indicators* 113, 105815.
- Vatan A : Manuel de sédimentologie, Editions Technip, Paris, 1967, 397 p. ISBN 2-7108-0073-X.
- Vu, T.H., Gowripalan, N., 2018. Mechanisms of heavy metal immobilisation using geopolymerisation techniques—A review. *Journal of Advanced Concrete Technology* 16, 124–135.
- Wagener, A., Maria de Fátima, G.M., Hamacher, C., Farias, C.O., da Silva, G.C., Gabardo, I.T., Scofield, A. de L., 2012. Hydrocarbons in sediments of a chronically contaminated bay: the challenge of source assignment. *Marine pollution bulletin* 64, 284–294.
- Wang, M., Wang, C., Hu, X., Zhang, H., He, S., Lv, S., 2015. Distributions and sources of petroleum, aliphatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from Bohai Bay and its adjacent river, China. *Marine pollution bulletin* 90, 88–94.

- Wang, Yang, L., Kong, L., Liu, E., Wang, L., Zhu, J., 2015. Spatial distribution, ecological risk assessment and source identification for heavy metals in surface sediments from Dongping Lake, Shandong, East China. *Catena* 125, 200–205.
- Weilgart, L.S., 2007. The impacts of anthropogenic ocean noise on cetaceans and implications for management. *Canadian journal of zoology* 85, 1091–1116.
- Wognin, A.V., N'guessan, Y.M., Assale, F.J.P., Aka, A.M., Coulibaly, A.S., Monde, S., Aka, K., 2017. Les éléments traces métalliques dans la lagune Ebrié : distribution saisonnière, niveau de contamination et qualité environnementale des sédiments. *International Journal of Biological and Chemical Sciences* 11, 911–923.
- Xu, M., Wang, R., Yang, X., Yang, H., 2020. Spatial distribution and ecological risk assessment of heavy metal pollution in surface sediments from shallow lakes in East China. *Journal of Geochemical Exploration* 213, 106490.
- Yadav, H., Kumar, R., Sankhla, M.S., 2020. Residues of Pesticides and Heavy Metals in Crops Resulting in Toxic Effects on Living Organism. *Journal of Seybold Report ISSN NO 1533*, 9211.
- Yan, Yu, Han, L., Yu, R., Hu, G., Zhang, W., Cui, J., Yan, Yan, Huang, H., 2020. Background determination, pollution assessment and source analysis of heavy metals in estuarine sediments from Quanzhou Bay, southeast China. *Catena* 187, 104322.
- Yang, W., Lang, Y., Li, G., 2014. Cancer risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the soils from Jiaozhou Bay wetland. *Chemosphere* 112, 289–295.
- Yao, K.M., Sangare, N., Trokourey, A., Metongo, B.S., 2019. The mobility of the trace metals copper, zinc, lead, cobalt, and nickel in tropical estuarine sediments, Ebrié Lagoon, Côte d'Ivoire. *Journal of soils and sediments* 19, 929–944.
- Yobouet, Y.A. (2013). Evaluation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols de décharges de déchets urbains solides: cas de la décharge municipale de Yamoussoukro. Thèse de Doctorat, Université de Cocody-Abidjan, 178p.

- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., Sylvestre, S., 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic geochemistry* 33, 489–515.
- Yusoff, H.B., Assim, Z.B., Mohamad, S.B., 2012. Aliphatic hydrocarbons in surface sediments from south China sea off Kuching division, Sarawak. *Malaysian Journal of Analytical Sciences* 16, 1–11.
- Zaghden, H., Tedetti, M., Sayadi, S., Serbaji, M.M., Elleuch, B., Saliot, A., 2017. Origin and distribution of hydrocarbons and organic matter in the surficial sediments of the Sfax-Kerkennah channel (Tunisia, Southern Mediterranean Sea). *Marine pollution bulletin* 117, 414–428.
- Zeeshanur, R., 2019. The relative impact of toxic heavy metals (THMs) (arsenic (As), cadmium (Cd), chromium (Cr)(VI), mercury (Hg), and lead (Pb)) on the total environment. *Environmental Monitoring and Assessment* 191, 1-21.
- Zhang, M., He, P., Qiao, G., Huang, J., Yuan, X., Li, Q., 2019 . Heavy metal contamination assessment of surface sediments of the Subei Shoal, China: Spatial distribution, source apportionment and ecological risk. *Chemosphere* 223, 211–222.

WEBOGRAPHIE

- <https://news.abidjan.net/articles/621930/collision-en-mer-500-litres-de-carburant-deverses-bassam-et-assinie-sous-surveillance>, 16 Mai 2022;
- https://www.gouv.ci/_actualite-article.php?recordID=2075&d=6, 16 Mai 2022;
- <https://tazpacific.wordpress.com/2006/09/11/maree-noire-en-cote-divoire/>, 16 Mai 2022;
- www.gouv.ci; 16 Mai 2022;

ANNEXES

Annexe 1 : Fiche calcimétrique des sédiments du littoral

Sites échantillonnés	V1	V2	V2 - V1	T (°C)	K t/p	Coefficient de masse	%CaCO3
TKZ	5	6,78	1,78	24	0,4211	1	0,75
ADDA	5	7,1	2,1	24	0,4211	1	0,88
ADJU	5	6,86	1,86	24	0,4211	1	0,78
JAC	5	6,67	1,67	24	0,4211	1	0,70
ADJ	5	6,42	1,42	24	0,4211	1	0,60
BML	5	6,6	1,6	24	0,4211	1	0,67
BMP	5	6,67	1,67	24	0,4211	1	0,70
AZT	5	6,53	1,53	24	0,4211	1	0,64
ACD	5	6,6	1,6	24	0,4211	1	0,67
ACG	5	6,68	1,68	24	0,4211	1	0,71
AL	5	8,24	3,24	24	0,4211	1	1,36
AP	5	8,2	3,2	24	0,4211	1	1,35

Annexe 2 : Limite de détection et de quantification des ETM

Element	Range [µg/g]	RMS [µg/g]	LOD [µg/g]
Cl	0 - 800	31	1,4
V	0 - 500	12	1,4
Cr	0 - 430	13	0,7
Mn	0 - 10000	169	0,7
Co (K-β)	0 - 2200	25	2,4
Ni	0 - 2000	12	0,7
Cu	0 - 3000	11	0,6
Zn	0 - 7000	9	0,5
Ga	0 - 60	2,7	0,4
Ge	0 - 110	0,9	0,3
As	0 - 4000	1,8	0,2
Se	0 - 16	1,0	0,2
Br	0 - 10	0,3	0,2
Rb	0 - 3600	13	0,2
Sr	0 - 1400	22	0,2
Y	0 - 700	10	0,2
Zr	0 - 1500	9	0,8
Nb	0 - 170	12	0,8
Mo	0 - 700	10	0,8
Cd	0 - 80	1,2	1,7
Sn	0 - 1900	2,8	2,1
Sb	0 - 60	5	2,5
Cs	0 - 640	17	10,0
Ba	0 - 5000	141	14,0
La	0 - 1400	26	22,0
Ce	0 - 250	58	30,0
Hf	0 - 35	3	1,4
Ta	0 - 290	1,9	1,2
W	0 - 10000	30	1,0
Hg	0 - 33	1,5	0,7
Tl	0 - 15	0,8	0,5
Pb	0 - 5500	9	0,5
Bi	0 - 220	4	0,5
Th	0 - 1000	5	0,4
U	0 - 650	5	0,6

Annexe 3 : Limite de détection et de quantification des ETM du Littoral

Element	Limite de Détection (LD)	Limite de quantification (LQ)= LD*3	Unités
Zn	0,5	1,5	mg/kg
Cr	0,7	2,1	mg/kg
Ni	0,7	2,1	mg/kg
Pb	0,5	1,5	mg/kg
Cu	0,6	1,8	mg/kg
Cd	1,7	5,1	mg/kg
V	1,4	4,2	mg/kg
Mn	0,7	2,1	mg/kg
Al	100	300	mg/kg
Fe	20	60	mg/kg
As	0,2	0,6	mg/kg

Annexe 4 : Limite de détection et de quantification des HAP du littoral

PARAMETRE	METHODE	LIMITE DE QUANTIFICATION	LIMITE DE DETECTION	UNITE
Naphthalène	ISO 28540:2011	5	0,25	µg/Kg
Acénaphthylène	ISO 28540:2011	4,5	0,2	µg/Kg
Acénaphthène	ISO 28540:2011	4,5	0,2	µg/Kg
Fluorène	ISO 28540:2011	8,4	0,55	µg/Kg
Phénanthrène	ISO 28540:2011	8,5	0,45	µg/Kg
Anthracène	ISO 28540:2011	7,2	0,4	µg/Kg
Fluoranthène	ISO 28540:2011	10	0,6	µg/Kg
Pyrène	ISO 28540:2011	7,6	0,4	µg/Kg
Benzo(a)anthracène	ISO 28540:2011	5	0,35	µg/Kg
Chrysène	ISO 28540:2011	4,8	0,25	µg/Kg
Benzo(b)fluoranthène	ISO 28540:2011	15,7	0,8	µg/Kg
Benzo(k)fluoranthène	ISO 28540:2011	15,7	0,8	µg/Kg
Benzo(a)pyrène	ISO 28540:2011	10	0,85	µg/Kg
Indeno(1,2,3-cd)pyrène	ISO 28540:2011	18,2	1,2	µg/Kg
Dibenz(a,h)anthracène	ISO 28540:2011	8,6	0,65	µg/Kg
Benzo(g,h,i)perylène	ISO 28540:2011	15,6	1,2	µg/Kg

Annexe 5 : Teneur de n-alcanes identifiés dans les sédiments du littoral

Composés Hydrocarbures Aliphatiques	n-C7	n-C8	n-C9	n- C10	n- C11	n- C13	n- C14	n- C15	n- C17	Pri	n- C18	Phy	n- C19	n- C20	n- C21	n- C22	n- C23	n- C24	n- C25	n- C26	n-C27
	LMW																	HMW			
Superficie en (mv/s)	149,94	102,64	61,67	14,76	4,64	3,53	8,86	1,65	3,29	1,71	15,12	0,18	3,00	6,10	6,00	10,75	19,47	23,57	27,86	18,42	12,61

Annexe 6 : Composés de n-alcane identifiés au GC-FID dans les sédiments du littoral

	Compound Name	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]
1270	n-C7	7,557	149,938	7,515
1271	n-C8	7,988	102,638	4,863
1274	n-C9	8,546	61,666	3,810
1277	n-C10	9,335	14,764	2,205
1289	n-C11	10,306	4,639	0,692
1324	n-C13	12,530	3,530	0,886
1342	n-C14	13,824	8,861	3,308
1359	n-C15	15,116	1,646	0,465
1391	n-C17	17,334	3,288	0,658
1392	Pri	17,432	1,708	0,400
1410	n-C18	18,527	15,120	1,754
1411	Phy	18,762	0,175	0,262
1426	n-C19	19,532	2,995	0,605
1442	n-C20	20,543	6,103	1,160
1453	n-C21	21,487	5,998	1,466
1463	n-C22	22,392	10,748	2,415
1470	n-C23	23,227	19,472	3,752
1482	n-C24	24,259	23,570	3,111
1496	n-C25	25,211	27,857	4,052
1523	n-C26	26,450	18,416	2,282
1544	n-C27	27,672	12,605	1,884
	Total		40904,877	5414,919

Annexe 7 : communication orale et posters

4^{ième} édition Doctoriales EDP de INP-HB, du 03 au 06 Juillet 2018 (Yamoussoukro), Côte d'Ivoire;

5^{ième} édition Doctoriales EDP de INP-HB, du 10 au 14 Juin 2019 (Yamoussoukro), Côte d'Ivoire;

6^{ième} édition Doctoriales EDP de INP-HB, du 30 Juillet 2020 (Yamoussoukro), Côte d'Ivoire ;

7^{ième} édition Doctoriales EDP de INP-HB, du 1^{er} au 04 Juin 2021 (Yamoussoukro), Côte d'Ivoire;

20^{ième} Journées Scientifiques Annuelles de la SOACHIM, du 06 au 09 Août 2019 à Bamako, Côte d'Ivoire;

Water Symposium, du 31 Mars au 1^{er} Avril 2022 à Louvain La Neuve (En ligne) Côte d'Ivoire;

Participation à la Journée Nationale de Chimie (JNC) du 15 au 16 Juillet 2022 à l'Ecole Normale Supérieure (ENS) d'ABIDJAN, Côte d'Ivoire.

ARTICLES PUBLIÉS

Spatial distribution of heavy metals in sediments of the ivory coastal zone (Toukouzou Hozalem-Assinie) in correlation with anthropic activities.

Laure Emma Oura^{1,2}, Konan Edmond Kouassi^{1,3}, Affoué Tindo Sylvie Konan^{1,3*}, Horo Koné¹, Adjoumani Rodrigue Kouakou^{1,3}, David Boa³, Kouassi Benjamin Yao¹. Journal of Chemistry and Ecology (2021) 72-94.

Potential Ecological Risk of Heavy Metals in Sediments from the Ivory Coastal Areas (Toukouzou Hozalem-Assinie).

Laure Emma Oura^{1,2}, Affoué Tindo Sylvie Konan³, Konan Edmond Kouassi³, Horo Koné¹, Kouakou Adjoumani Rodrigue¹, Kouassi Benjamin Yao¹. Indian Journal of Advances in Chemical Science (2021) 243-249.

COMMUNICATIONS PAR AFFICHE

Distribution et identification des sources d'HAP dans les sédiments de surface de la Baie de Bietri (Côte d'Ivoire). 6^{ième} édition Doctoriales EDP de INP-HB, 30 Juillet 2020 (Yamoussoukro), Côte d'Ivoire.