

Distribution spatio-temporelle des esters de l'acide phtalique (phtalates) dans les sédiments d'une lagune tropicale: Lagune Aby (Côte d'Ivoire)

[Spatio-temporal distribution of phthalic acid esters (phthalates) in the sediments of a tropical lagoon: Aby Lagoon (Côte d'Ivoire)]

Assemian-Niango Sylvie¹, Aka Natchia¹, Dalogo Kacou Alain Paterné², and Kouassi Aka Marcel¹

¹Centre de Recherches Océanologiques (CRO), BP V 18 Abidjan, Côte d'Ivoire

²Laboratoire National d'Appui au Développement Agricole (LANADA), 04 BP 612 Abidjan 04, Côte d'Ivoire

Copyright © 2021 ISSR Journals. This is an open access article distributed under the **Creative Commons Attribution License**, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ABSTRACT: In order to preserve the ecological quality of Aby lagoon, the aim of this study is to determine, according to seasons, spatiotemporal distribution and origin of phthalates in the sediments of this lagoon. To do this, from September 2007 to July 2009, during seasonal sampling campaigns, sediment samples were collected at twenty (20) stations distributed along Aby lagoon. Analysis of the sediment samples, using gas chromatography-mass chromatography (GCMS- QP2010 plus), revealed presence of eight phthalates in the lagoon's sediments. These are dibutyl phthalate (DBP), di (2-ethylhexyl) phthalate or bis (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), dimethyl glycol or di (2-methoxyethyl) phthalate (DMEP), phthalate di (2-methylpropyl) or diisobutyl (DIBP), dihexyl phthalate (DHP), di-isodecyl phthalate (DIDP), butyloctyl phthalate (BOP) and didecyl phthalate (DDcP). Areas of high population density as well as areas under the influence of the rivers that feed Aby lagoon contain more phthalates. However, the area under oceanic influence is free of phthalates. Statistical processing of data, using STATISTICA 7.1 and ADE-4 softwares, showed that the phthalates are continental and anthropogenic origin.

KEYWORDS: Organic micropollutants, Phthalic acid esters, Phthalates, Sediments, Aby lagoon, Côte d'Ivoire.

RESUME: En vue de préserver la qualité écologique de la lagune Aby, le but de cette étude est de déterminer, en fonction des saisons, la distribution spatio-temporelle et l'origine des phtalates dans les sédiments de la lagune Aby. Pour ce faire, des campagnes de prélèvement d'échantillons de sédiments ont été faites, de Juillet 2007 à Août 2009, en vingt (20) stations réparties sur la lagune Aby. L'analyse des échantillons de sédiments au GCMS- QP2010 plus (couplage chromatographe en phase gazeuse et spectromètre de masse) a révélé la présence dans les sédiments lagunaires de huit phtalates que sont: le phtalate de dibutyle (DBP), le phtalate de di (2-éthylhexyle) ou phtalate de bis (2-éthylhexyle) (DEHP), le phtalate de diméthylglycole ou de di (2-méthoxyéthyle) (DMEP), le phtalate de di (2-méthylpropyle) ou de diisobutyle (DIBP), le phtalate de dihexyle (DHP), le phtalate de di-isodécyle (DIDP), le phtalate de butyloctyle (BOP) et le phtalate de didécyle (DDcP). Les zones de forte densité démographique ainsi que les zones sous influence des cours d'eau qui alimentent la lagune contiennent plus de phtalates. En revanche, la zone du chenal, sous influence océanique, est exempte de phtalates. Le traitement statistique des résultats des données à l'aide des logiciels STATISTICA 7.1 et ADE-4 a montré que les phtalates sont d'origine continentale et anthropique.

MOTS-CLEFS: Micropolluants organiques, Esters de l'acide phtalique, Phtalates, Sédiments, lagune Aby, Côte d'Ivoire.

1 INTRODUCTION

La contamination de l'environnement par les polluants est une source d'inquiétude depuis plus d'un demi-siècle: l'expansion de l'industrie a induit l'apparition de plusieurs centaines de molécules faites exclusivement par l'homme et répandues dans son milieu soit intentionnellement soit involontairement [1]. Les zones côtières et estuariennes sont des milieux récepteurs ultimes de ces substances véhiculées à partir du continent [2]; [3]. Etant donné que la plupart des polluants sont hydrophobes, ils s'adsorbent sur les particules de matières en suspension et se sédimentent [4]. Cependant des changements dans les conditions physiques (les courants, les brassages thermiques), chimiques (l'anoxie) ou biologiques (la bioturbation), peuvent remettre en circulation ces micropolluants [5]. Le sédiment est par conséquent à la fois un puits de micropolluants et une source secondaire de contamination des hydrosystèmes. Parmi ces micropolluants figurent les pesticides, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs), les polychlorobiphényles (PCB) et les esters de l'acide phtalique. Les esters de l'acide phtalique communément appelés phtalates sont des polluants dits « émergents ». Ce sont des micropolluants organiques synthétisés volontairement pour leurs propriétés plastifiantes et présents dans une grande variété de produits d'usages courant (insecticides, peintures, emballages, cosmétiques, vêtements, isolants) [6]; [7]; [8]; [9]; [10]; [11]. Des travaux entrepris par [4] ont montré la présence de huit phtalates dans les sédiments de la lagune Aby. Ce sont: le phtalate de dibutyle (DBP), le phtalate de di (2-éthylhexyle) ou phtalate de bis (2-éthylhexyle) (DEHP), le phtalate de diméthylglycole ou de di (2-méthoxyéthyle) (DMEP), le phtalate de di (2-méthylpropyle) ou de diisobutyle (DIBP), le phtalate de dihexyle (DHP), le phtalate de di-isodécyle (DIDP), le phtalate de butyloctyle (BOP) et le phtalate de didécyle (DDcP). La présente étude a pour but de déterminer, en fonction des saisons, la distribution et l'origine de ces phtalates dans les sédiments lagunaires. En effet, selon [5], une bonne connaissance spatiale des concentrations en micropolluants dans les sédiments permet d'identifier leurs sources probables (rivières, atmosphère, effluents), l'extension actuelle de l'influence de ces sources et les dangers potentiels pour les organismes benthiques.

2 MATERIEL ET METHODES

2.1 ZONE D'ÉTUDE

Située à l'extrême sud-est de la Côte d'Ivoire, entre les longitudes 2°50' et 3°21' Ouest et les latitudes 5°04' et 5°22' Nord, la lagune Aby couvre une superficie de 424 km² pour une profondeur moyenne de 3,8 m (Figure 1). Elle constitue, dans sa partie orientale, une frontière naturelle entre la Côte d'Ivoire et le Ghana [12]. La lagune Aby contient trois détroits larges de 4,5 km, 2 km et 1,25 km. Ces détroits permettent de la subdiviser en quatre parties ayant des régimes hydrologiques différents dues aux influences océaniques, fluviales et atmosphériques variables d'une partie à l'autre de l'ensemble du système lagunaire. Il s'agit du Nord au Sud et d'Ouest en Est de la lagune Aby nord et de la lagune Aby sud qui constituent la partie Aby du complexe lagunaire, de la lagune Tendo et de la lagune Éhy [12]. Cette lagune renferme également de nombreuses îles dont six (6) d'entre elles (Assokomonobaha ou Assoko, Balouaté, Méha, Nyamouan, Éloamin et l'île sacrée Bosson-Assoun) constituent le parc national des îles Éhotilé [13]. La lagune Aby est alimentée par deux principales rivières forestières qui sont la Bia au Nord et la Tanoé à l'Est et également par plusieurs petites rivières non moins importantes telles que l'Éholié au Nord et le Toudoum à Eplémlan. Les échanges d'eaux entre la lagune et l'Océan Atlantique se font par le grau d'Assinie Mafia. Cependant ces échanges sont réduits, car gênés par un ensemble de chenaux (les îles barrières) situés au niveau de la lagune Aby sud [14]. La lagune Aby est située dans la région d'Adiaké dont le climat est de type équatorial de transition. Il est caractérisé par le découpage saisonnier suivant:

- Grande saison sèche de décembre à mars;
- Grande saison des pluies d'avril à juillet;
- Petite saison sèche d'août à septembre et
- Petite saison des pluies d'octobre à novembre [15]; [16].

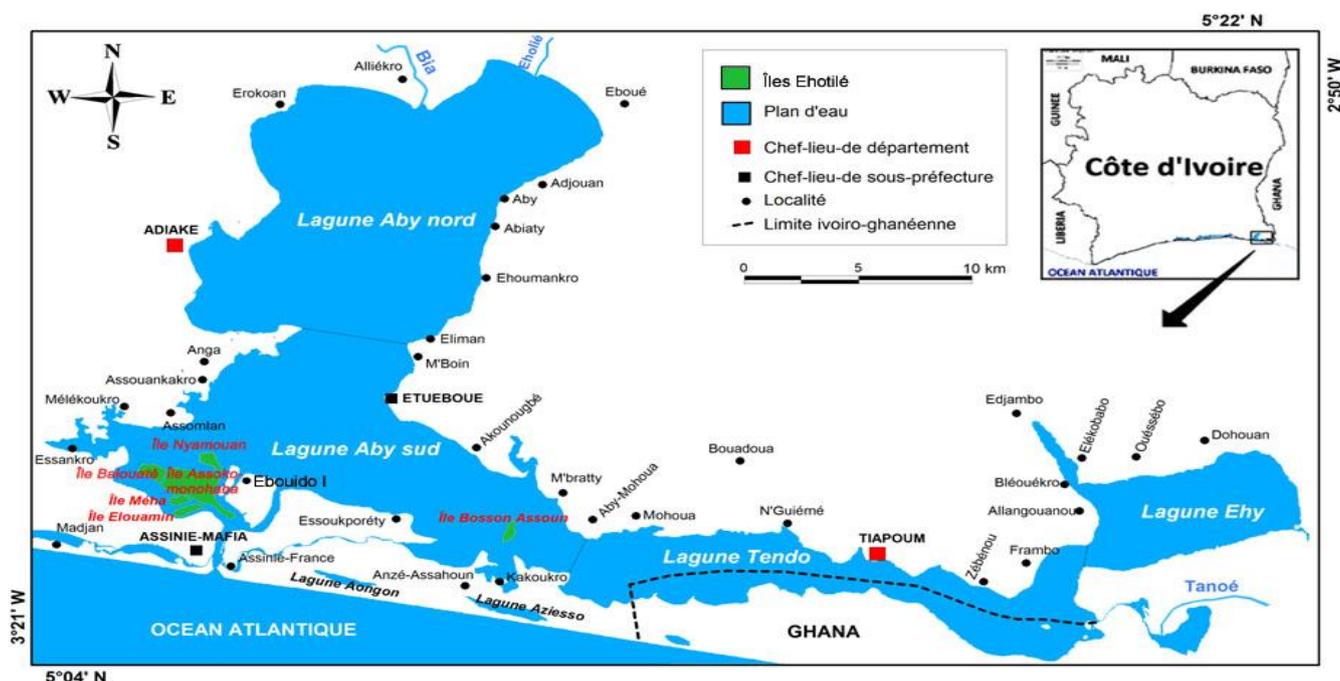


Fig. 1. Présentation du système lagunaire Aby (Source: Centre de Recherches Océanologiques (CRO))

2.1.1 SITES DE PRELEVEMENTS DES ECHANTILLONS

Les déplacements sur la lagune en vue des échantillonnages se sont faits à l'aide d'une pirogue munie d'un moteur, à défaut d'un hors-bord.

Un GPS (Global Positioning System) de marque Garmin (GPSMAP 64 SC) a permis de localiser les différentes stations. Les critères de choix des stations sont d'une part les zones proches de grandes agglomérations (Adiaké, Tiapoum), les exutoires des principaux affluents de la lagune (Bia, Tanoé et Eholié), les exutoires du système lagunaire Aby dans l'océan et les plantations agro industrielles et d'autre part la représentativité de l'ensemble du système lagunaire Aby (Figure 2). Ainsi, la station 1 (Eléman-M'boin) est à cheval entre les lagunes Aby Nord et Aby Sud. Les stations 2, 10 à 12 et 13 sont situées au niveau de la lagune Aby Sud. En outre, les stations 10 à 12 (Kakoukro, Angboudjou et Eboindo I, respectivement) sont situées au niveau du chenal par lequel le système lagunaire communique avec l'océan. Les exutoires de la Bia, de l'Éholié et de la Tanoé sont les stations 16, 17 et 7 respectivement.

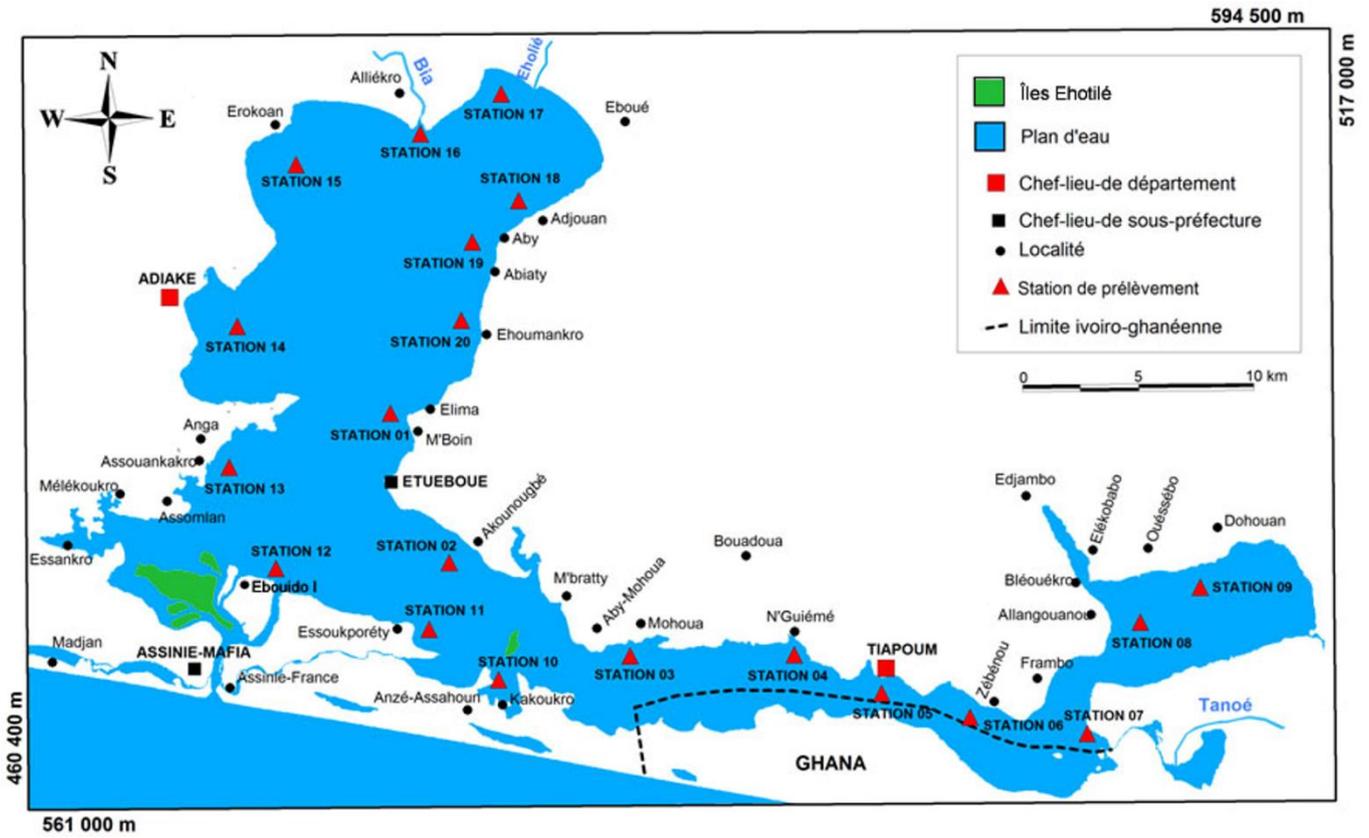


Fig. 2. Stations d'échantillonnage

2.1.2 ÉCHANTILLONNAGE

Des prélèvements saisonniers d'échantillons de sédiments ont été faits, de septembre 2007 à juillet 2009, à l'aide d'une benne Eckman, en vingt (20) réparties sur l'ensemble du système lagunaire Aby (Figure 2). Après prélèvement, les échantillons de sédiments sont soigneusement emballés dans du papier aluminium. Ils sont ensuite conservés dans une caisse, à l'abri de la lumière afin d'éviter leurs dégradations.

Les coordonnées géographiques des stations d'échantillonnages ainsi que la nature des sédiments prélevés sont présentées dans le tableau 1.

Tableau 1. Coordonnées géographiques des stations d'échantillonnages et nature des sédiments lagunaires

Noms des stations	Numéros des stations	Coordonnées géographiques (UTM)		Nature des sédiments
		X	Y	
Eléman-M'boin	1	476200	578100	Vase
Akounoubé	2	478700	571600	Vase
Mowa	3	486500	567500	Vase
N'guiémé	4	493600	567500	vase + sable + coquillage
Tiapoum	5	497300	565600	vase + coquillage
Zébénou	6	501100	564600	Vase
Tanoé	7	506100	565300	vase + coquillage
Allangouanou	8	508600	568800	Vase
Ouessébo	9	511200	570300	Vase
Kakoukro	10	480800	566500	vase + sable+ coquillage
Angboudjou	11	477800	568700	Sable
Eboindo I	12	471200	571400	Sable
Assouankakro	13	469200	575800	vase + Sable
Adiaké	14	469600	581900	Vase
Erokoan	15	472200	588900	vase + coquillage
Bia	16	477600	590200	vase + coquillage
Eholié	17	481100	591900	vase sableuse +débris végétaux + coquillage
Adjouan	18	482300	58800	vase +débris végétaux + coquillage
Aby-Abiaty	19	479800	585500	vase + coquillage
Ehoumankro	20	479300	582100	vase + coquillage

3 TRAITEMENT DES ECHANTILLONS

Les échantillons de sédiments sont étalés et séchés à l'air ambiant au laboratoire (à l'abri de la lumière) pendant 4 ou 5 jours. Une fois séchés, les sédiments sont broyés dans un mortier et tamisés avec un tamis dont les mailles ont un diamètre de 500 µm.

EXTRACTION DES COMPOSES CHIMIQUES

Vingt grammes (20 g) de chaque échantillon de sédiments pesés dans des tubes à essai sont extraits avec de l'isooctane pour chromatographie (99,8%). Pour ce faire, Vingt millilitres (20) mL du solvant sont additionnés au contenu de chaque tube à essai. Les tubes à essai sont ensuite agités pendant 10 minutes et les surnageants sont recueillis après 24 heures de décantation.

Les extraits sont purifiés sur une colonne de florasil (60 mesh) préalablement désactivé (5%) après passage à 500°C au four pendant 24 heures. Les extraits purifiés sont ensuite traités aux copeaux de cuivre afin d'éviter toute interférence entre les composés organiques recherchés et les sulfures que peuvent contenir les extraits. Pour ce faire, des copeaux de cuivre sont ajoutés aux contenus des vials qui sont ensuite agités vigoureusement pendant quelques minutes. Si les échantillons contiennent du sulfure, il se forme un précipité bleu de sulfate de cuivre; les éluats sont préconcentrés au rotavapeur et récupérés dans des vials, prêts pour l'injection. En l'absence de sulfure, les extraits des échantillons sont préconcentrés au rotavapeur.

4 DOSAGE DES EXTRAITS

Le dosage des extraits a été fait au Laboratoire Central d'Agrochimie et d'Écotoxicologie (L.C.A.E) à Abidjan/ Côte d'Ivoire à l'aide du chromatographe en phase gazeuse couplé au spectromètre de masse (GCMS- QP2010 plus).

4.1 CONDITIONS ANALYTIQUES

Les conditions analytiques sont les suivantes:

Au niveau du chromatographe en phase gazeuse, le volume de l'injection est 1 μL , le mode d'injection est le « split » et la température de l'injecteur est 250°C.

La colonne utilisée est une colonne DB5 de marque RESEK et elle a une longueur de 30 m. Son diamètre externe est 0,32 mm et le diamètre interne 0,25 mm.

La nature de la phase stationnaire est Rtx-5 crossbond. Elle est constituée de 5% de diphényl et de 95% de diméthylpolysiloxane.

Le gaz vecteur utilisé est l'hélium avec un débit de 50 mL/min et une pression de 21,5 kPa.

La programmation de la température de la colonne est présentée par la Figure 3.

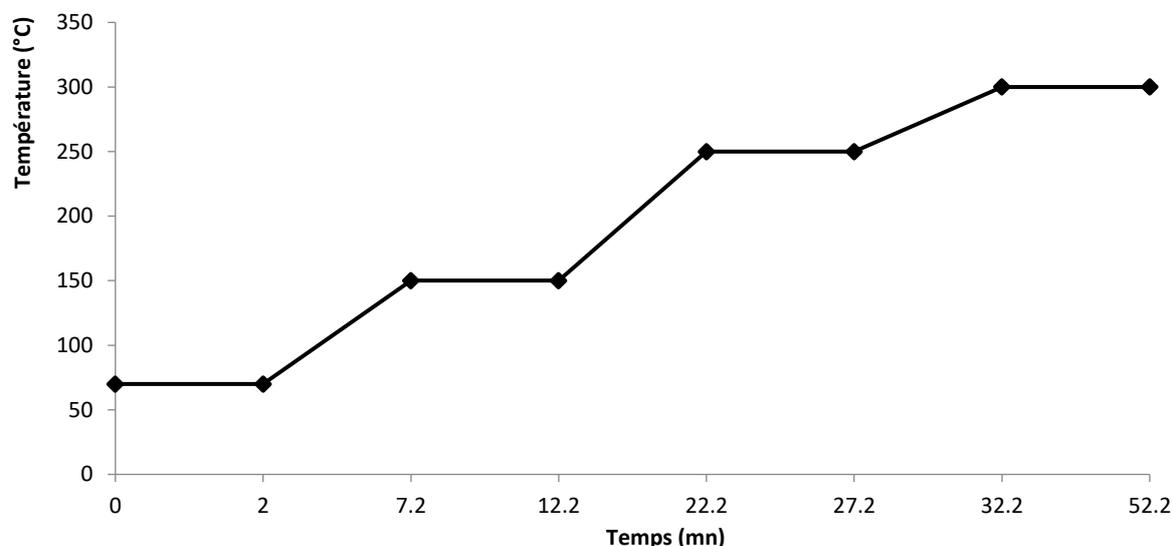


Fig. 3. Programmation de la température

La température initiale dans le four est maintenue à 70 °C pendant 2 minutes. Elle passe de 70 °C à 150 °C à des pas de 15°C par minute puis elle est maintenue à 150 °C pendant 5 minutes. Après cinq (5) minutes, la température passe de 150 °C à 250°C à des pas de 10 °C par minute et elle est maintenue ensuite à 250 °C pendant cinq (5) minutes. Enfin, la température passe de 250 °C à 300 °C à des pas de 8 °C par minute et est maintenue à 300 °C pendant 20 minutes. La température de l'interface entre le chromatographe en phase gazeuse et le spectromètre de masse est 200 °C. Au niveau du spectromètre de masse (SM), la température de la source est 300°C et les molécules de l'extrait injecté sont ionisées dans la source du spectromètre par ionisation électronique (IE). L'analyseur est quadripolaire en mode SIM (Single Ion Monitoring) et la température du détecteur est 300°C. Les bibliothèques de spectres utilisées pour l'identification des composés sont: Pesticides, Wiley et Nist.

4.2 DÉTERMINATION DES CONCENTRATIONS DES COMPOSÉS

La détermination des concentrations des molécules trouvées a été réalisée par la méthode de calibration interne. L'étalon interne utilisé est l'imidaclopride de concentration 2 mg/mL.

Le principe de cette méthode est le suivant: avant l'extraction, les échantillons à analyser sont dopés avec de l'imidaclopride de concentration connue avec exactitude. On procède ensuite à l'extraction et à la purification des échantillons de sédiments selon la méthode AOAC (2007) d'extraction des pesticides dans les sédiments. Lors du traitement des chromatogrammes des échantillons dopés, le pic de l'étalon interne est identifié et sa surface sur le chromatogramme est connue (Figure 4). Les concentrations des molécules sont proportionnelles aux surfaces de leurs pics sur les chromatogrammes. Ainsi, à partir de

l'imidaclopride de concentration connue, on détermine, par une règle de trois, les concentrations des molécules présentes dans les échantillons analysés.

Les paramètres tels que la masse de l'échantillon, le volume final d'extraction et le facteur de dilution sont pris en compte dans la détermination des concentrations des molécules présentes dans les échantillons analysés.

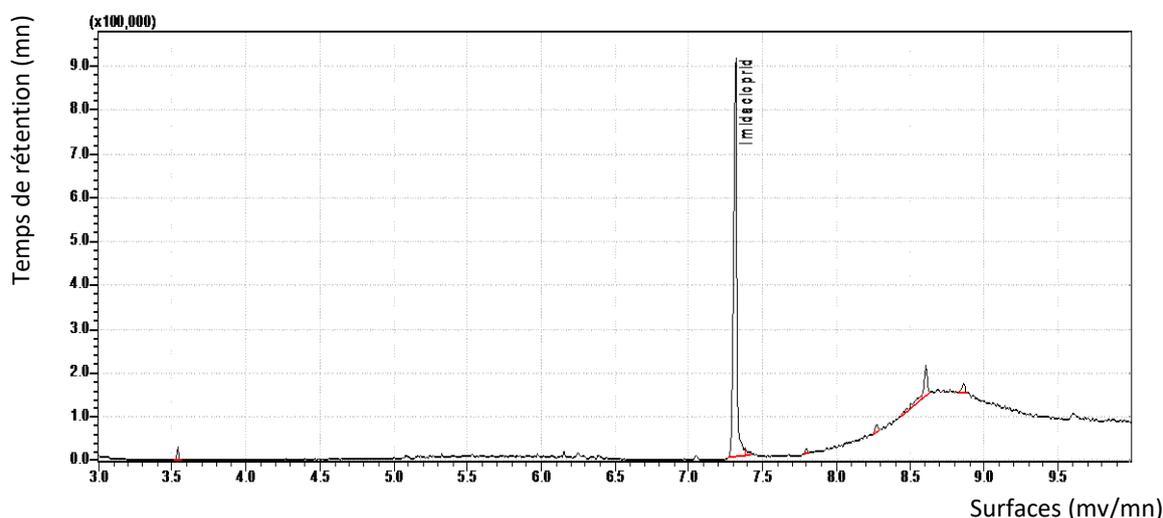


Fig. 4. Chromatogramme de l'imidaclopride (Temps de rétention: 7mins 41 s; surface 116147 mv/mn)

Les composés recherchés dans le cadre de cette étude sont les phtalates. Leurs limites de détection et de quantification et leurs taux de recouvrement sont les suivants:

- Limite de détection: 0,3 $\mu\text{g/g}$ ou 0,3mg/kg;
- Limite de quantification: 1 $\mu\text{g/g}$ ou 1 mg/kg;
- Taux de recouvrement: 88%.

5 TRAITEMENTS STATISTIQUES

Les variations spatio-temporelles des teneurs en phtalates des sédiments lagunaires ont été traitées à l'aide des logiciels pour l'Analyse de Données Environnementales (ADE4) et Statistica 7.1.

6 RESULTATS

Les figures 5 à 8 présentent en fonction des saisons, la distributions spatiale des phtalates dans les sédiments des vingt stations d'échantillonnage.

En grande saison sèche (Figure 5), le DBP est présent en 13 stations, le DEHP en 10 stations, le DMEP en 3 stations et le DIBP en 9 stations.

En grande saison des pluies (Figure 6), le DBP est présent en 9 stations, le DEHP en 9 stations, le DMEP en 3 stations, le DIBP en 6 stations, le DHP en 2 stations et le DIDP en 1 station.

En petite saison sèche (Figure 7), le DBP est présent en 13 stations, le DEHP en 11 stations, le DMEP en 3 stations, le DIBP en 10 stations et le BOP en 1 station.

En petite saison des pluies (Figure 8), le DBP est présent en 6 stations, le DEHP en 7 stations, le DMEP en 6 stations, le DIBP en 3 stations, le DHP en 2 stations, le DIDP et le DDCP en 1 station.

Ainsi, la fréquence d'apparition des phtalates dans les échantillons de sédiments est plus élevée en saisons sèches qu'en saisons des pluies.

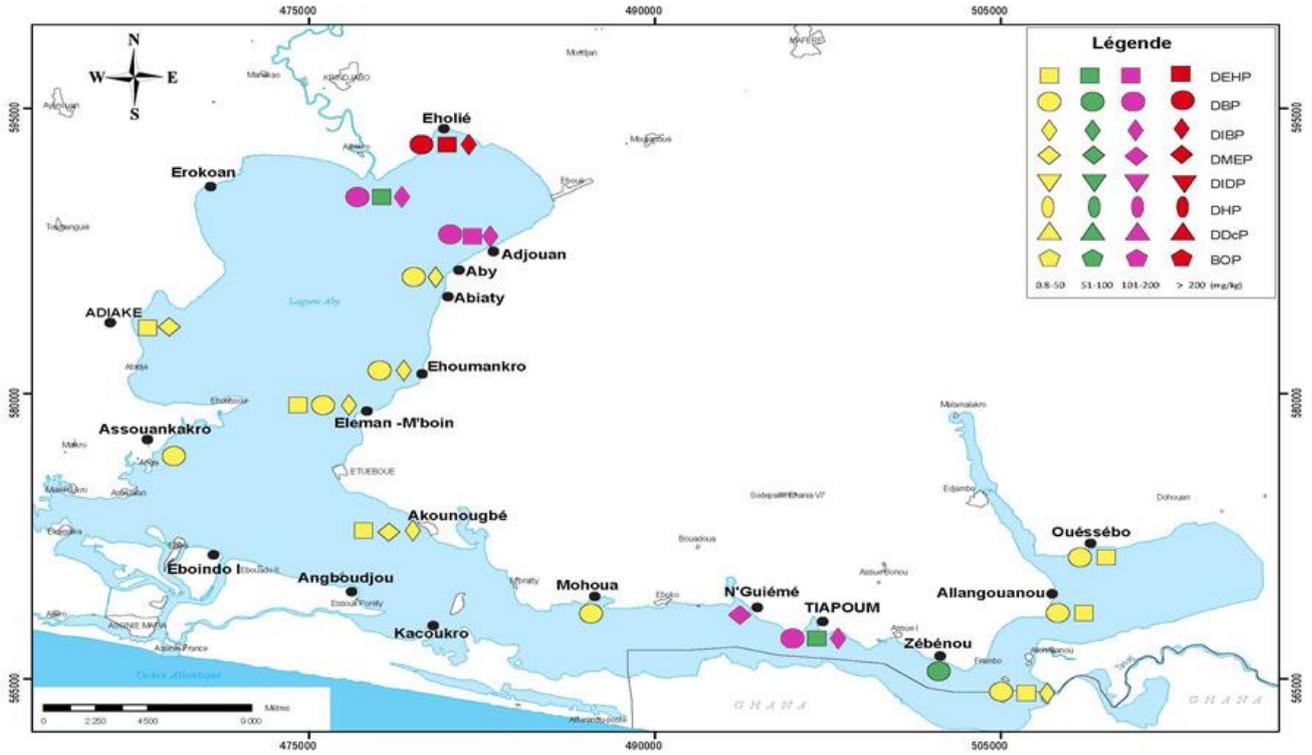


Fig. 5. Distribution des phtalates dans les sédiments lagunaires au cours de la grande saison sèche

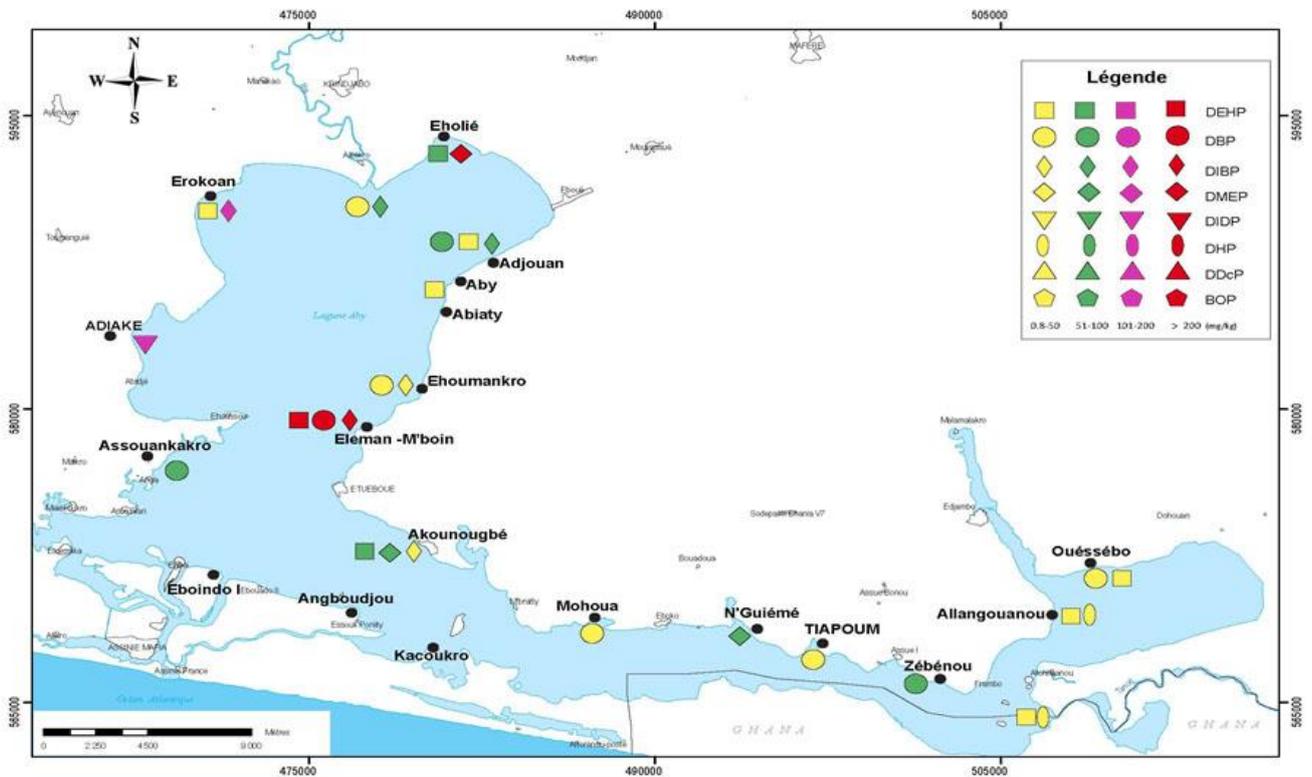


Fig. 6. Distribution des phtalates dans les sédiments lagunaires au cours de grande saison des pluies

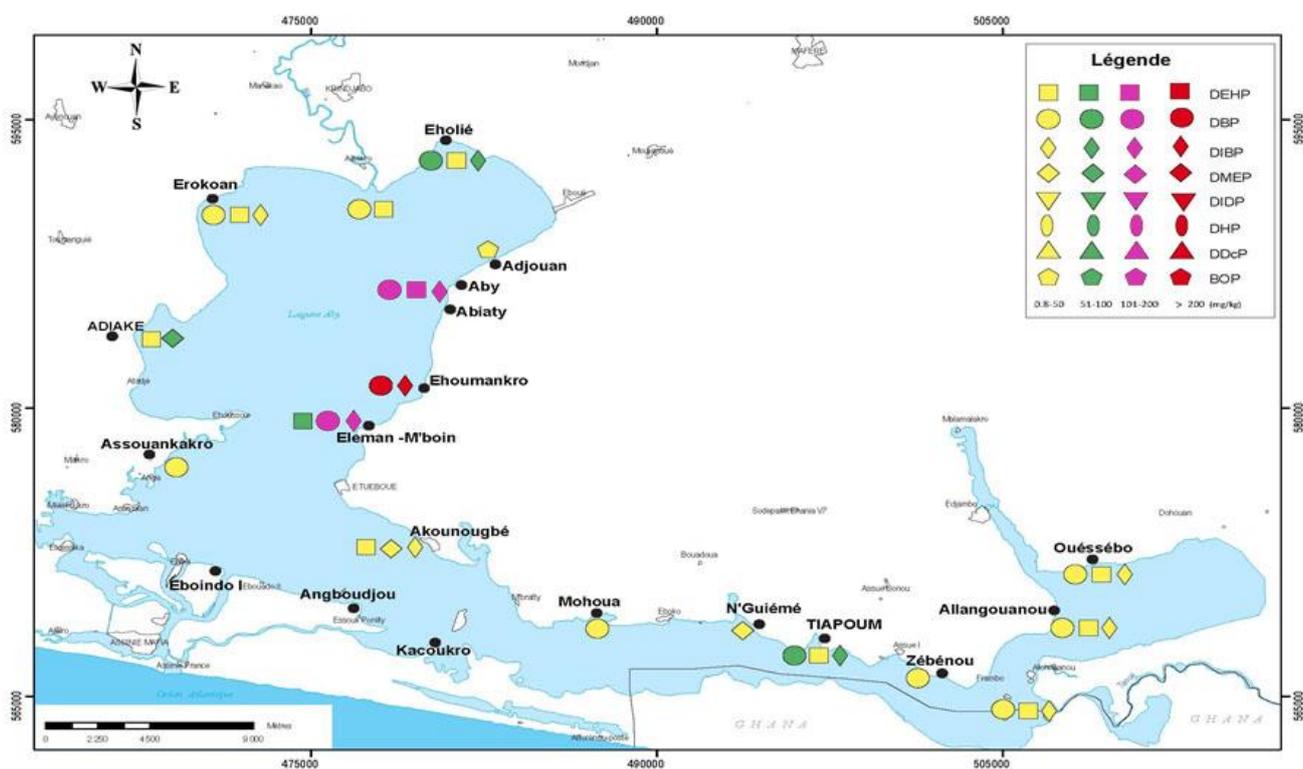


Fig. 7. Distribution des phtalates dans les sédiments lagunaires au cours de la petite saison sèche

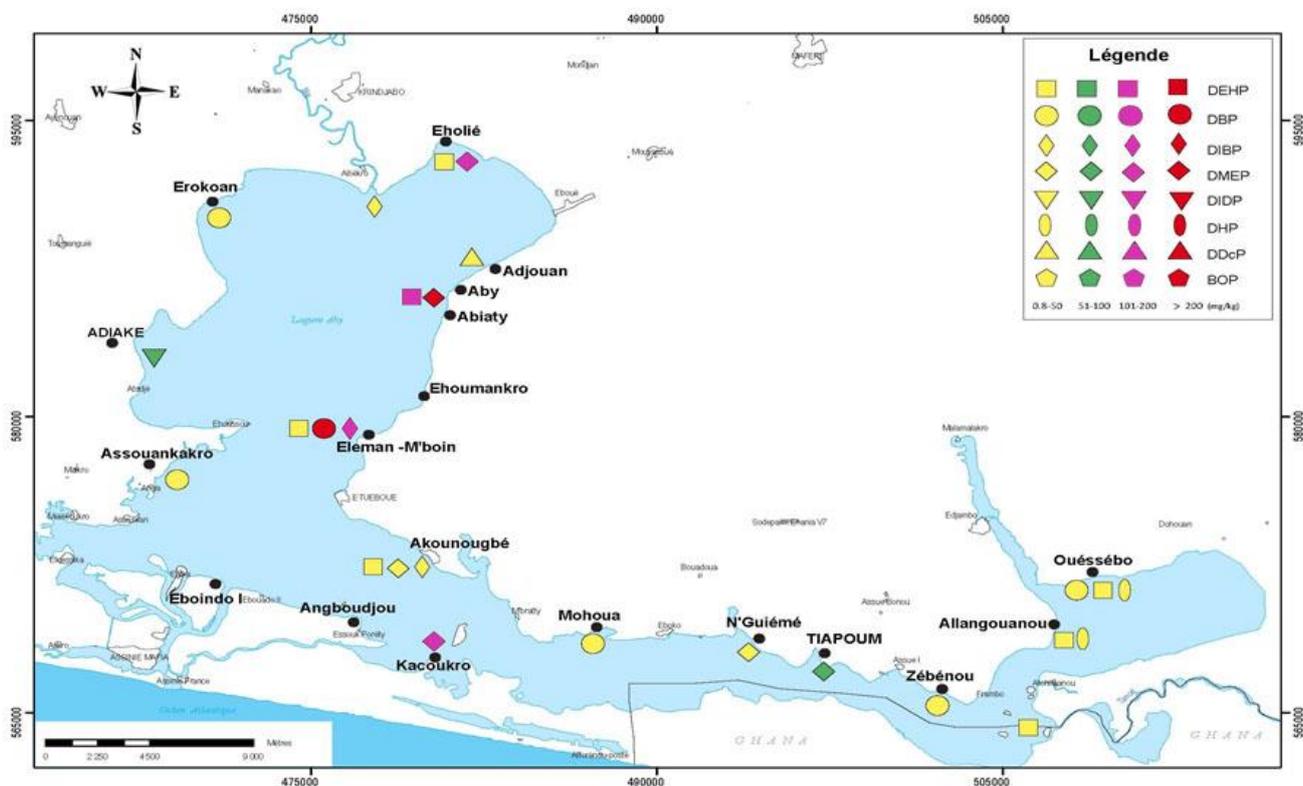


Fig. 8. Distribution des phtalates dans les sédiments lagunaires au cours de la petite saison des pluies

6.1 ORIGINE DES PHTALATES

6.1.1 ANALYSE EN COMPOSANTE PRINCIPALE DES PHTALATES

Nos travaux précédents [17] ont montré que les orthophosphates et les ions ammonium sont principalement d'origine continentale tandis que la salinité et le sodium sont sous influence océanique. Ces paramètres seront donc utilisés comme indicateurs pour la détermination des origines des phtalates dans les sédiments étudiés.

Les figures 9 à 12 donnent les résultats des analyses en composante principale à partir du logiciel pour l'analyse des données environnementales (ADE-4). Ces figures présentent, en fonction des saisons, les projections des variables et des stations d'échantillonnages dans les plans F_1F_2 .

En grande saison sèche (Figure 9), F_1 et F_2 représentent 41,61 % et 24,30 % respectivement des informations issues des variables, ce qui fait un total de 65,03 % pour les deux facteurs. L'analyse de cette figure montre que la salinité est fortement corrélée positivement à F_2 ($r = 0,73$; $\cos^2 = 0,79$). Les orthophosphates et les ions ammonium ont des valeurs factorielles positives sur F_1 de même que la salinité et le sodium. Cependant ils n'évoluent pas dans le sens que ceux-ci. En outre, ils ont des valeurs factorielles négatives sur F_2 . F_1 est fortement corrélé négativement au DIBP ($r = -0,96$; $\cos^2 = 0,94$), au DEHP ($r = -0,93$; $\cos^2 = 0,87$) et au DBP ($r = -0,97$; $\cos^2 = 0,25$). Le DMEP est situé dans la partie négative de F_2 . La projection des stations dans le plan $F_1 F_2$ (Figure 32 b) montre également que sur l'axe F_1 , les stations 16 et 17 ont des valeurs factorielles négatives et les stations sous influence de la Tanoé (stations 4 à 9) sont situées dans la partie négative de F_2 . Ainsi, les parties positives de F_1 et F_2 sont sous influence océanique et leurs parties négatives sous influence continentale. F_1 et F_2 traduisent donc l'influence océanique.

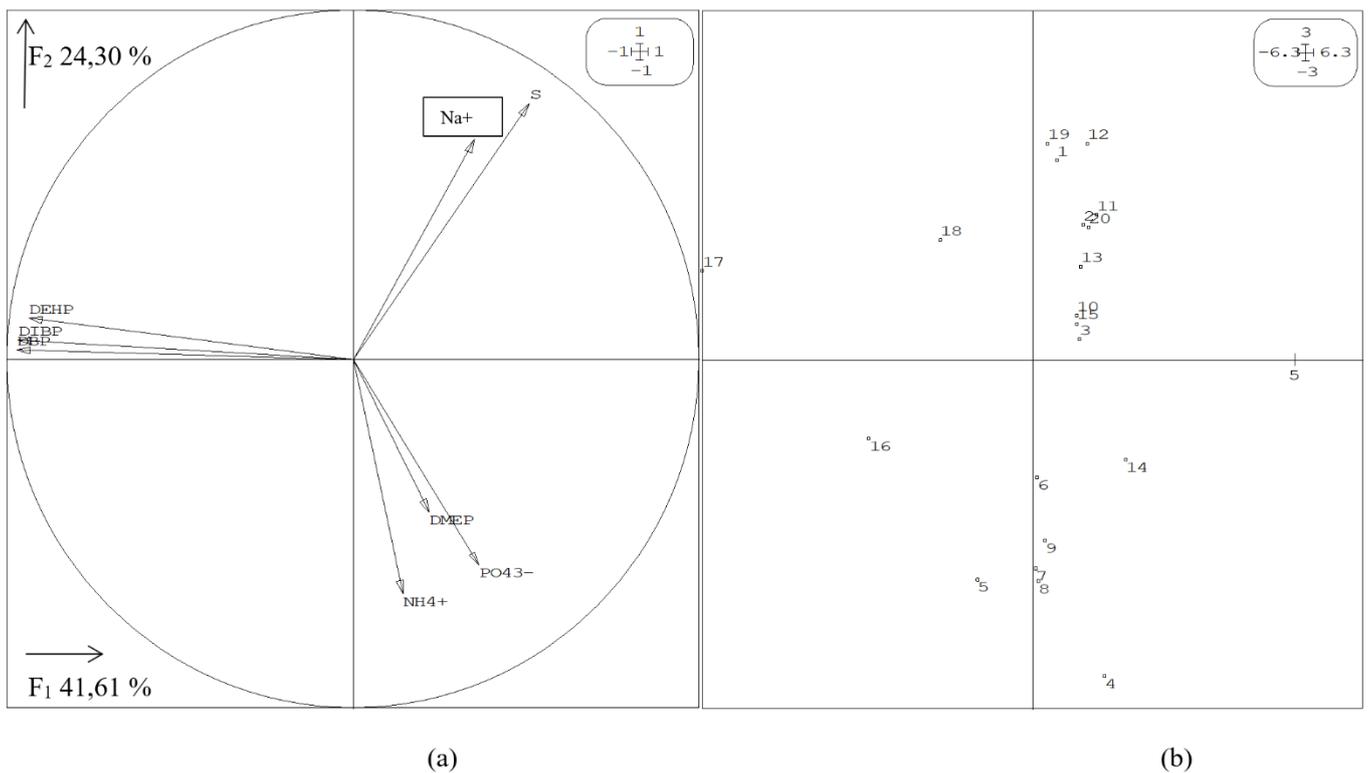


Fig. 9. Projection des variables (a) et des stations (b) dans le plan factoriel F_1F_2 (grande saison sèche)

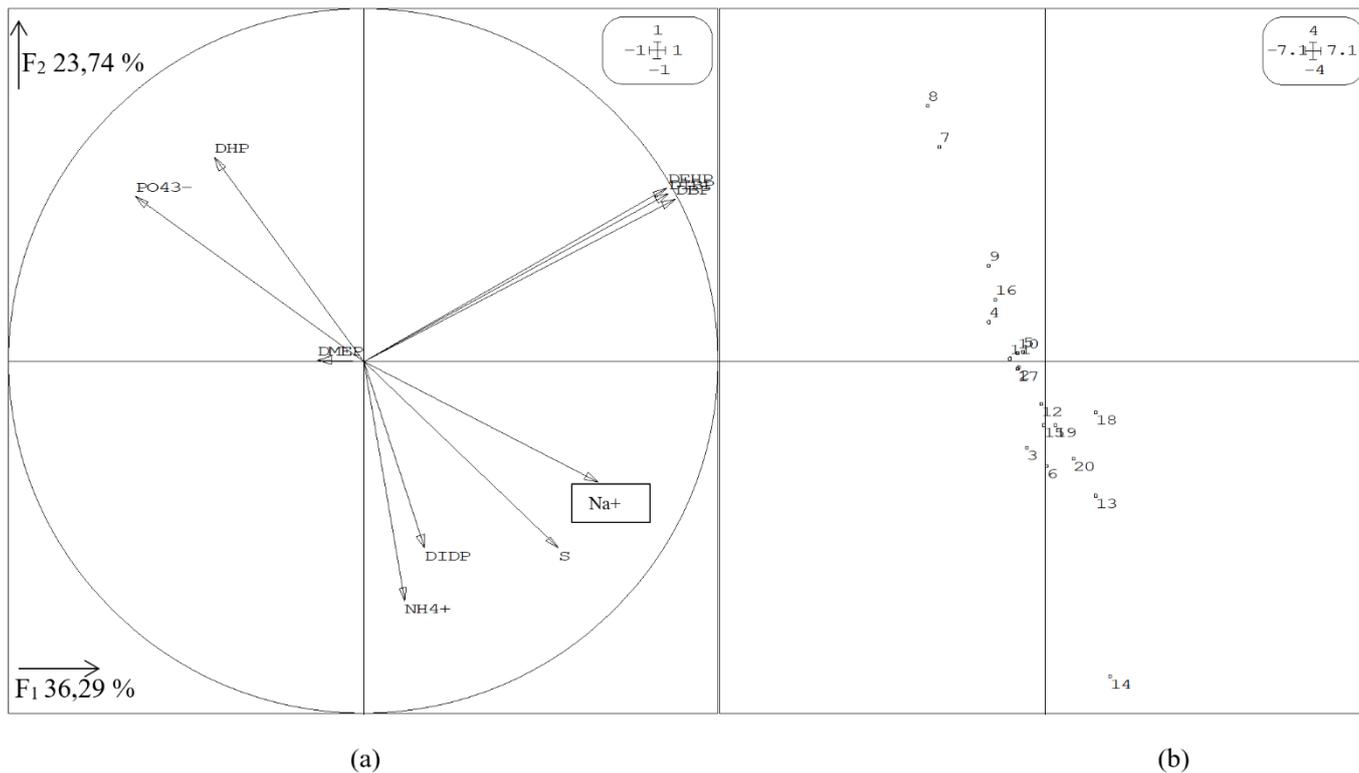


Fig. 10. Projection des variables (a) et des stations dans le plan factoriel F₁F₂ (grande saison des pluies)

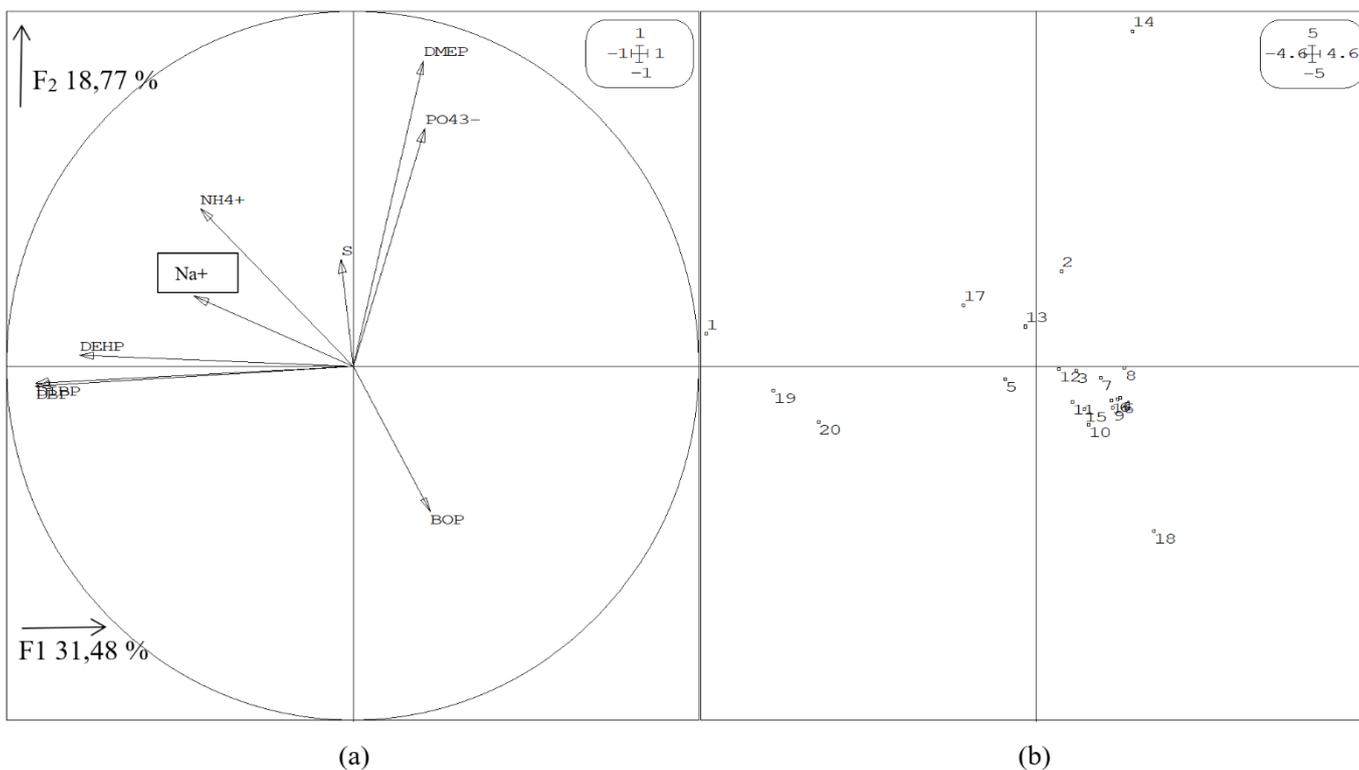


Fig. 11. Projection des variables (a) et des stations dans le plan factoriel F₁F₂ (petite saison sèche)

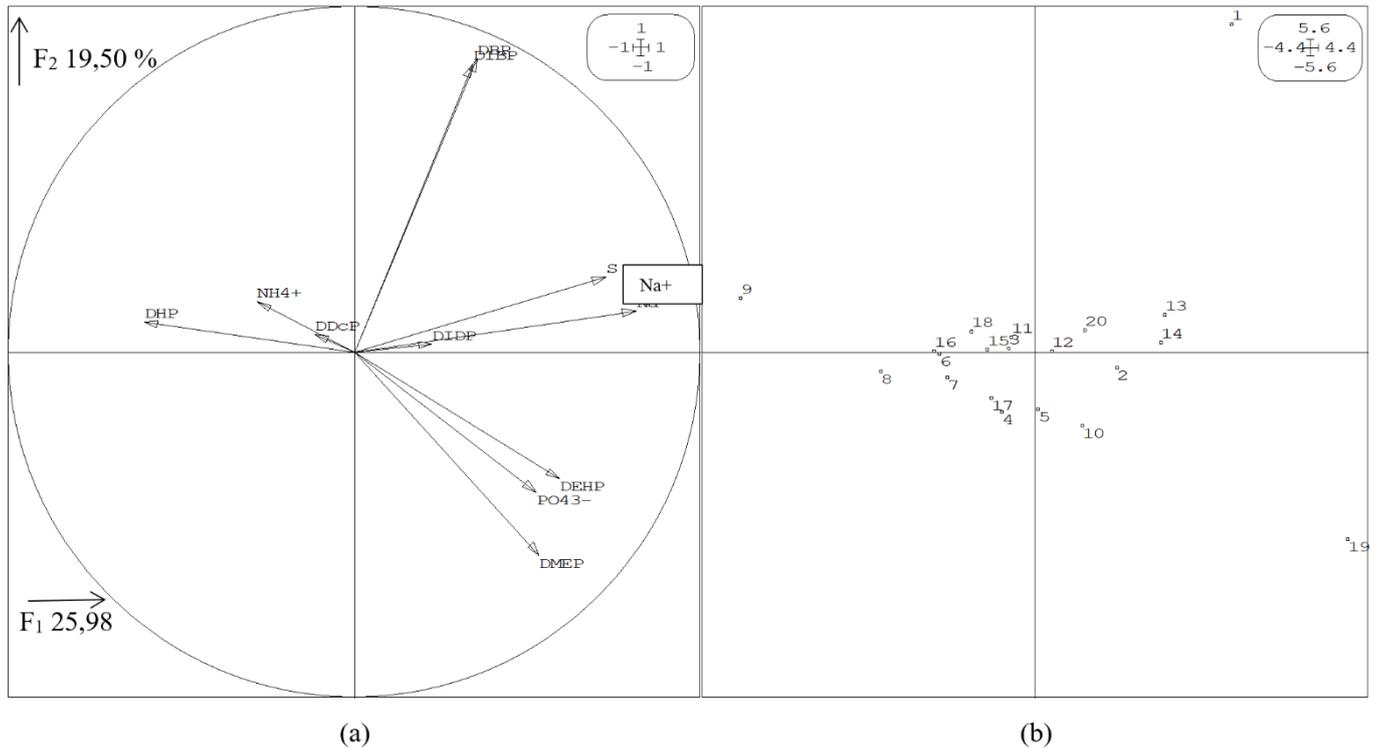


Fig. 12. Projection des variables (a) et des stations (b) selon le plan factoriel F1F2 (petite saison des pluies)

En grande saison des pluies (Figure 10), F1 et F2 représentent 36,29 % et 23,74 % respectivement des informations issues des variables, la somme des deux facteurs est 60,03 %. Le sodium ($r = 0,66$; $\cos^2 = 0,44$) et la salinité ($r = 0,54$; $\cos^2 = 0,30$) ont des valeurs factorielles positives sur F1. Cet axe est également fortement corrélé positivement au DEHP ($r = 0,85$; $\cos^2 = 0,73$), au DIBP ($r = 0,86$; $\cos^2 = 0,73$) et au DBP ($r = 0,87$; $\cos^2 = 0,77$). Cependant, le sodium et la salinité d'une part et le DIBP, le DBP et le DEHP d'autre part ne sont pas situés dans le même cadran et ils n'évoluent pas dans le même sens. En outre, les projections de DBP, du DIBP et du DEHP coïncident avec la station 1. Les orthophosphates sont situés dans la partie négative de F1 et dans la partie positive de F2. En outre, les stations sous influence de la Tanoé (stations 7 à 9) et de la station 16 (Bia) ont des valeurs factorielles positives sur F2. Le DHP est situé dans le même cadran que les orthophosphates et ils sont associés aux stations 7 et 8. Le DIDP est également associé à la station 14. Le DMEP a sensiblement la même valeur factorielle que la station 17. Les parties positives de F2 et négative de F1 sont sous influence continentale. À l'opposée, les parties positive de F1 et négative de F2 sont sous influence océanique.

En ce qui concerne la petite saison sèche (Figure 11), F1 et F2 représentent 31,48 % et 18,77 % respectivement des informations issues des variables, pour un total de 50,25 % pour les deux facteurs. La valeur factorielle de la salinité sur F1 est proche de 0. Le sodium ($r = -0,45$; $\cos^2 = 0,20$) et les ions ammonium sont négativement corrélés à F1. Le DEHP ($r = -0,78$; $\cos^2 = 0,62$), le DIBP ($r = -0,91$; $\cos^2 = 0,83$) et le DBP ($r = -0,91$; $\cos^2 = 0,83$) sont également fortement corrélés négativement à F1. Cependant, leurs valeurs factorielles sont faibles sur F2. Les orthophosphates ($r = 0,67$; $\cos^2 = 0,49$) et le DMEP ($r = 0,86$; $\cos^2 = 0,78$) ont des valeurs factorielles positives sur F2. La projection des stations dans le plan factoriel F1F2 montre d'une part que le DEHP, le DIBP et le DBP sont associés aux stations 1, 19 et 20 et d'autre part que les orthophosphates et le DMEP sont associés à la station 14. De même la position du BOP coïncide avec celle de la station 18.

En petite saison des pluies enfin (Figure 12), les facteurs F1 et F2 représentent 25,98 % et 19,50 % respectivement des informations issues des variables, ce qui fait un total de 45,48 % pour les deux facteurs. La salinité ($r = 0,72$; $\cos^2 = 0,53$) et le sodium ($r = 0,81$; $\cos^2 = 0,66$) ont des valeurs factorielles positives sur F1. F1 traduit donc l'influence océanique. Les orthophosphates ($r = 0,52$; $\cos^2 = 0,27$), le DMEP ($r = 0,54$; $\cos^2 = 0,28$) et le DEHP ($r = 0,59$; $\cos^2 = 0,35$) ont des valeurs factorielles positives sur F1. Cependant, ils ne sont pas situés dans le même cadran que la salinité et le sodium. En outre, leurs positions coïncident avec celle de la station 19. Le DIBP et DBP ont des valeurs factorielles positives sur F1 et leurs positions coïncident avec celle de la station 1. Le DIDP a une valeur factorielle positive sur F1 et sa position coïncide avec celle de la station 14. Le DHP ($r = -0,60$; $\cos^2 = 0,36$) et le DDCP sont situés dans le même cadran que les ions ammonium. Ils ont des valeurs factorielles négatives sur F1. La position du DDCP coïncide avec celle de la station 18 et celle du DHP coïncide également avec la station 9.

6.1.2 ÉTUDE CORRELATIVE DES PHTALATES

Les tableaux 2 à 5 donnent, en fonction des saisons, les matrices de corrélation Bravais-Pearson entre les phtalates la salinité et les teneurs en orthophosphates (PO_4^{3-}), en ammonium (NH_4^+) et en sodium (Na^+).

Tableau 2. Matrice de corrélation (grande saison sèche)

	DBP	DEHP	DMEP	DIBP	S	PO_4^{3-}	NH_4^+	Na^+
DBP	1,00							
DEHP	0,93	1,00						
DMEP	-0,14	-0,13	1,00					
DIBP	0,99	0,94	-0,13	1,00				
S	-0,40	-0,32	-0,09	-0,35	1,00			
PO_4^{3-}	-0,31	-0,33	0,14	-0,32	-0,12	1,00		
NH_4^+	-0,07	-0,12	0,51	-0,08	-0,27	0,29	1,00	
Na^+	-0,22	-0,10	0,16	-0,20	0,73	-0,23	-0,03	1,00

Tableau 3. Matrice de corrélation (grande saison des pluies)

	DBP	DEHP	DMEP	DIBP	DHP	DIDP	S	PO_4^{3-}	NH_4^+	Na^+
DBP	1,00									
DEHP	0,99	1,00								
DMEP	-0,10	-0,03	1,00							
DIBP	0,99	0,99	-0,10	1,00						
DHP	-0,10	-0,08	-0,12	-0,10	1,00					
DIDP	-0,07	-0,06	-0,08	-0,07	-0,08	1,00				
S	0,21	0,19	-0,22	0,21	-0,26	0,66	1,00			
PO_4^{3-}	-0,36	-0,28	0,10	-0,30	0,45	-0,32	-0,46	1,00		
NH_4^+	-0,16	-0,17	0,03	-0,15	-0,51	0,13	0,20	-0,37	1,00	
Na^+	0,37	0,34	0,02	0,32	-0,56	0,00	0,51	-0,48	0,21	1,00

Tableau 4. Matrice de corrélation (petite saison sèche)

	DBP	DEHP	DMEP	DIBP	BOP	S	PO_4^{3-}	NH_4^+	Na^+
DBP	1,00								
DEHP	0,61	1,00							
DMEP	-0,16	-0,12	1,00						
DIBP	1,00	0,61	-0,15	1,00					
BOP	-0,13	-0,11	-0,07	-0,12	1,00				
S	-0,09	-0,06	0,15	-0,08	-0,09	1,00			
PO_4^{3-}	-0,05	-0,07	0,62	-0,06	-0,13	-0,19	1,00		
NH_4^+	0,19	0,37	0,18	0,20	-0,26	0,22	-0,09	1,00	
Na^+	0,27	0,24	0,07	0,29	-0,04	0,29	-0,17	0,23	1,00

Tableau 5. Matrice de corrélation (petite saison des pluies)

	DBP	DEHP	DMEP	DIBP	DHP	DIDP	DDcP	S	PO ₄ ³⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺
DBP	1,00										
DEHP	0,07	1,00									
DMEP	-0,13	0,91	1,00								
DIBP	0,99	0,08	-0,11	1,00							
DHP	-0,07	-0,08	-0,15	-0,08	1,00						
DIDP	-0,07	-0,08	-0,10	-0,06	-0,07	1,00					
DDcP	-0,07	-0,08	-0,10	-0,06	-0,07	-0,05	1,00				
S	0,25	0,26	0,09	0,19	-0,28	0,32	-0,03	1,00			
PO ₄ ³⁻	-0,07	0,25	0,40	-0,07	-0,33	0,11	-0,24	0,15	1,00		
NH ₄ ⁺	0,02	0,07	0,01	0,01	0,69	-0,04	-0,10	0,04	-0,30	1,00	
Na ⁺	0,21	0,27	0,23	0,19	-0,45	0,26	0,02	0,83	0,27	-0,04	1,00

7 DISCUSSION

La présence et l'abondance du DBP, du DIBP, du DEHP et du DMEP dans les sédiments lagunaires quelle que soit la saison s'expliquent par le fait que ces phtalates font partie des phtalates couramment utilisés. Ils sont utilisés comme plastifiants de matières plastiques et se retrouvent également dans les articles ou produits de consommation courante tels que les adhésifs, les revêtements en vinyle, les huiles lubrifiantes, les condensateurs électriques, les détergents, les câbles électriques et les produits cosmétiques (parfums, déodorants, lotions après rasage, shampooing, aérosols pour cheveux, vernis à ongles) [18]. Les teneurs élevées en phtalates des sédiments lagunaires au cours des saisons pluvieuses sont le fait des eaux de ruissellement consécutives aux précipitations. En effet selon [19], les pertes par lessivage à partir de certaines applications font partie des principales voies d'apport de phtalates dans l'environnement. Ainsi, à l'instar de la plupart des polluants, les phtalates gagnent les milieux aquatiques par lessivage des sols en surface ou après infiltration dans le sol [20]. La présence du BOP et du DDcP dans les sédiments lagunaires en petite saison sèche et en petite saison des pluies respectivement pourrait être due à une contamination ponctuelle. Les coefficients de variation très élevés (supérieurs à 100 %) montrent une importante variation saisonnière des teneurs en phtalates des sédiments lagunaires.

Les teneurs les plus élevées en phtalates des stations situées dans les zones peuplées, les zones sous influence des rivières côtières ou des plantations agroindustrielles, quelle que soit la saison, confirment l'origine continentale des phtalates. En effet, en grande saison sèche, le DEHP, le DBP et le DIBP proviennent de la Bia et de l'Éholié tandis que le DMEP provient des rejets d'eaux usées domestiques aux stations 4 et 14.

En grande saison des pluies, le DBP, le DIBP et le DEHP proviennent des eaux usées domestiques des agglomérations d'Éléman et de M'boin. Le DHP provient de la Tanoé. Le DEHP, le DBP, le DIDP, le DIBP et le DMEP sont également issus de pollutions diffuses à travers les eaux de ruissellement urbaines et agricoles.

En ce qui concerne la petite saison sèche, le DMEP provient de la pollution urbaine de la ville d'Adiaké. L'origine continentale du DMEP est confirmée par sa corrélation positive (+ 0,62) avec les orthophosphates. Le DEHP, le DBP et le DIBP proviennent également des rejets domestiques aux stations 1, 19 et 20; il en est de même pour le BOP à la station 18.

En petite saison des pluies enfin, le DBP et le DIBP proviennent principalement de la station 1. Le DIDP provient des rejets d'eaux usées de l'agglomération d'Adiaké. L'origine continentale du DHP est confirmée par sa corrélation positive (+ 0,69) avec les ions ammonium, il provient de la station 9. Le DEHP et le DMEP proviennent de la station 19, le DIBP et le DBP de la station 1 et le DDcP de la station 18.

Ainsi, la présence d'esters de l'acide phtalique dans les sédiments serait due aux apports de ces composés via les eaux de ruissellement des aires agricoles et des zones urbaines et les cours d'eau (Bia, Éholié et Tanoé) qui alimentent le système lagunaire Aby. En effet, surtout en grande saison des pluies où l'on observe de fortes concentrations de phtalates, ces cours d'eau s'enrichissent en phtalates en traversant des zones d'intenses activités agricoles. Ces activités utilisent des matériaux et produits renfermant des phtalates comme c'est le cas des sachets plastiques utilisés pour la production de pépinières et des pesticides pour la protection des cultures. En outre, les rejets d'eaux usées domestiques et industrielles et les rejets de sachets plastiques [9]; [8]; [10]; [11]; [21]; [22] sont également à l'origine des teneurs élevées en phtalates des sédiments du système lagunaire Aby.

En revanche, les stations sous influence océanique ne contiennent pratiquement pas de phtalates. Cette absence de phtalates serait due à la nature sableuse des sédiments étant donné que les polluants dans le sédiment sont principalement associés aux particules fines [23]. Par conséquent, selon [24], un endroit vaseux aura plus de risques d'être pollué qu'un endroit sableux. Cela pourrait s'expliquer également par la faible profondeur de l'embouchure et par l'action de la marée qui occasionne un transport de sable. Ce transport de sable pénétrant dans la lagune a tendance à progresser vers le Nord.

La fréquence de détection élevée des phtalates aux différentes stations d'échantillonnage en saisons sèches est due à l'absence des pluies. En effet, selon [23], la dynamique de l'eau et la bioturbation influencent les taux d'accumulation des contaminants organiques hydrophobes dans les sédiments. En outre, selon [25], les courants créent une agitation constante de l'eau en surface; en profondeur, la faible agitation entraîne la décantation lente du sédiment.

L'origine continentale des phtalates est confirmée par [23]. En effet, selon cet auteur, l'apport des contaminants par les fleuves est loin d'être négligeable en zone estuarienne. En outre, la forte corrélation positive entre les phtalates au cours des saisons confirment leur source commune et leur comportement similaire dans l'environnement [26]. Ainsi, la distribution des phtalates dans les sédiments s'expliquerait par leurs affinités avec les particules solides et avec la matière organique. Cette affinité dépend de l'hydrophobicité des phtalates et de la taille de la molécule [27]. Selon [22], plus le phtalate est hydrophobe, plus il est lourd et passe plus rapidement dans les sédiments. Les phtalates les plus lourds tels que le DEHP sont plus hydrophobes [28].

De manière générale, les niveaux de phtalates rapportés dans cette étude sont supérieurs à ceux relevés dans la littérature. Les teneurs en DBP et DEHP des sédiments de la lagune Aby sont supérieures à celles des sédiments du Rhin, de dix-sept rivières taïwanaises, du système d'eau douce de Venda en Afrique du Sud [29]; [30]; [31].

Les phtalates présents dans les sédiments de la lagune Aby corroborent les travaux de [32] qui affirment que le DBP et le DEHP sont les phtalates les plus abondants dans les milieux aquatiques. En outre, selon [22], ces phtalates ont une grande dispersion vis-à-vis des autres constituants de leur famille de polluants, et par conséquent, ils sont les plus fréquemment rencontrés. L'abondance du DEHP dans les sédiments de la lagune Aby pourrait s'expliquer par sa structure. En effet, les phtalates à chaîne longue sont susceptibles d'être plus persistants car ils ont une forte affinité avec le sédiment et peuvent donc être moins disponibles à la dégradation microbienne [28]. Cependant, le DBP est plus présent dans les sédiments de la lagune Aby que le DEHP dont l'affinité pour la matière organique et les matières en suspension est grande ($\log K_{ow}$ de 7,50) [9]. Cette observation montre que le DEHP qui est le plastifiant le plus couramment utilisé pour le PVC [33]; [22], est en train d'être remplacé par d'autres phtalates qui présentent moins de risques sur la santé humaine [33].

La présence de phtalates dans les sédiments lagunaires constitue donc un danger pour l'homme, pour la faune et la flore aquatique. En effet, selon [22], l'exposition des poissons aux phtalates qui contaminent les milieux aquatiques est susceptible d'entraîner une altération de leur régulation endocrinienne et en conséquence une diminution de leurs performances individuelles. Chez le genre humain, les effets néfastes des phtalates sont multiples. Il s'agit entre autre de l'asthme, des allergies, de l'hypertension artérielle et du diabète chez l'enfant [34]; [35]; [36], d'atteinte à la fertilité de l'homme et de la femme, d'effets néfastes sur le fœtus, sur les issues de la grossesse et sur le nouveau-né [37]; [38]; [39]; [40]; [41]. Les phtalates seraient également responsables de la puberté précoce chez les fillettes et seraient aussi l'une des causes des accouchements prématurés, des cancers de sein, des échecs de l'implantation après une fécondation *in vitro* [42]; [43]; [44].

8 CONCLUSION

De l'étude des phtalates, il découle que leurs teneurs dans les sédiments lagunaires sont fonction des saisons et des stations. Ces phtalates, au nombre de huit (8) ont des teneurs élevées dans les sédiments en saisons pluvieuses comparativement aux saisons sèches. Cependant, la fréquence de détection des phtalates aux différentes stations d'échantillonnage est plus élevée en saisons sèches. Les zones de forte densité démographique ainsi que les zones sous influence des cours d'eau qui alimentent la lagune contiennent plus de phtalates. En revanche, la zone du chenal, sous influence des eaux océanique, est exempte de phtalates. Les résultats de cette étude confirment l'origine continentale et anthropique des phtalates. Afin de préserver la qualité écologique de la lagune Aby, Il est impérieux de mettre en place des stratégies de contrôle et de gestion de l'usage des plastifiants.

REMERCIEMENTS

Nous remercions le Centre de Recherches Océanologiques qui a financé les campagnes d'échantillonnage et qui a contribué à l'analyse des échantillons.

Nous remercions également Docteur AKA Natchia et Docteur DALOGO Kacou Alain Paterne qui ont contribué respectivement à la rédaction du document et au traitement statistique des données.

REFERENCES

- [1] Devault A. Damien, 2017. Étude du comportement et du devenir des micropolluants organique en milieu aquatique. Thèse Habilitation à diriger les recherches, Université des Antilles, 220p.
- [2] Bloundi M. K., 2005. Étude géochimique de la lagune de Nador (Maroc oriental): Impacts des facteurs anthropiques. Thèse en cotutelle École et Observatoire des Sciences de la Terre, Université Mohamed V- Agdal, 215 p.
- [3] Leaute F., 2008. Biogéochimie des contaminants organiques HAP, PCB et pesticides organochlorés dans les sédiments de l'étang de Thau. Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, 255 p.
- [4] Assemian-Niango Sylvie, Kouassi Aka Marcel, Kouadio David Léonce, Akpetou Lazare, Traoré Karim Sory et Arjouma Dembélé, 2016. Contamination par les esters de l'acide phtalique des sédiments d'une lagune tropicale: lagune Aby (Côte d'Ivoire). *International Journal of Innovative Reseach in Advanced Engineering (IJRAE)* vol. 3, 62-71.
- [5] Loizeau Jean-Luc, Stamatina Makri, Philippe Arpagaus, Benoît Ferrari, Carmen Casado-Martinez, Tom Benejam et Philippe Marchand, 2017. Micropolluants Métalliques et organiques dans les sédiments superficiels du Léman. *Rapp. comm. Int. prot. Eaux Léman contre pollut., campagne 2016, 2017*, 153-207.
- [6] Heise S. and Litz N., 2004. Deskstudy Phthalates, German Federal Environmental Agency, Berlin, Germany, February 2004, Horizontal-14, 40 p.
- [7] INRS, 2004. Phtalate de bis (2-éthylhexyle). Fiche toxicologique No 161, 9 p.
- [8] Edder P., D. Ortelli, A. Klein et S. Ramseier, 2007. Métaux et micropolluants organiques dans les eaux et les sédiments du Léman. *Campagne 2007, Rapp. comm. int. Prot. Eaux Léman contre pollut., campagne 2007, 2008*, 57-84, 200 p.
- [9] Dargnat C., 2008. Sources, transfert et devenir des phtalates sur le bassin versant de la Seine. Caractérisation des dangers pour l'environnement et les écosystèmes. Thèse de Doctorat Université Paris VI-Pierre et Marie Curie Spécialité: Géosciences et Ressources Naturelles (ED 398) 320 p.
- [10] INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques), 2009. Rapport d'étude 22/02/2010. N° DRC-10-102861-02415A. Convention.
- [11] INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques), 2011. AQUAREF-Journée technique phtalates-V0, 24 mars 2011, 69 p.
- [12] Assemian-Niango S, Kouassi A M, Traoré KS, Dembélé A, Biemi J. 2014. Distribution des ions sulfate (SO₄²⁻) d tropical à forte influence continentale: lagune Aby, Côte d'Ivoire. *European Journal of Scientific Research*, 124 (3): 256-273. <https://www.europeanjournalofscientificresearch.com>.
- [13] Malan D. F., Aké Assi L., Tra Bi F. H., Neuba D., 2007. Diversité floristique du parc national des îles Ehotilé (littoral est de la Côte d'Ivoire). *Bois et Forêt des Tropiques*, 2007, N° 292 (2). Diversité biologique flore, Côte d'Ivoire, 49-58.
- [14] Koné Y.J.-M., Abril G., Kouadio K.N., Delille B. & Borges A.V., 2009. Seasonal variability of carbon dioxide in the rivers and lagoons of Ivory Coast (West Africa). *Estuaries and Coasts*, 32: 246-260.
- [15] Seu-Anoï N. M., 2012. Structuration spatiale et saisonnière des peuplements phytoplanctoniques et variabilité des facteurs abiotiques dans trois complexes lagunaires de la Côte d'Ivoire (Aby, Ebrié, Grand-Lahou), Thèse Unique Université Nangui Abrogoua, Côte d'Ivoire, 135 p.
- [16] Eblin S. G., Sombo A. P., G. Soro, Aka N., O. Kambiré O. et Soro N., 2014. Hydrochimie des eaux de surface de la région d'Adiaké (sud-est côtier de la Côte d'Ivoire), *Journal of Applied Biosciences* 75: 6259-6271, ISSN 1997-5902.
- [17] Assemian-Niango S., 2017. Étude de la qualité chimique des eaux et contamination par les esters de l'acide phtalique des sédiments d'une lagune tropicale: lagune Aby Côte d'Ivoire. Thèse unique Université Nangui-Abrogoua, 117p.
- [18] Anonyme, 2014. Rapport au Parlement relatif aux perturbateurs endocriniens. République Française, juin 2014, 111 p.
- [19] Almeras C., Cacan Y., Géreec V., Millet M., 2010. Projet PERSAN les phtalates, École des Hautes Études en Santé Publiques, 42 p, 2010.
- [20] Lévêque C., 1996. Écosystèmes aquatiques, 158 p. Paris: Édition Hachette.
- [21] Chevreuil M., Blanchard M., Dargnat C., Gasperi J., Gourlay C., Lorgeoux C., Moilleron R., Moreau-Guidon E., Ollivon D., Teil M.-J. et Mouchel J.M., 2009. La micropollution organique dans le bassin de la Seine. Programme PIREN-SEINE, Programme interdisciplinaire de recherche sur l'environnement de la Seine, 68 p.

- [22] Bergé A., 2012. Identification des sources d'alkylphénols et de phtalates en milieu urbain. Comparaison des rejets à dominante urbaine (domestiques) par rapport à des rejets purement industriels. Thèse de doctorat en sciences de l'univers et de l'environnement. Université Paris-Est, 290 p.
- [23] Loizeau V., 1994. Port autonome du Havre. Synthèse des connaissances sur l'estuaire de la seine_partie 3_Contamination chimique (deuxième volet). 96 p. <http://www.Archimer.lfremet.fr/doc/00104/21553/>.
- [24] Lacaze J.-C., 1993. La dégradation de l'environnement côtier; Conséquences écologiques. MASSON Paris Milan Barcelone Bonn 1993, 149 p.
- [25] Beauchamp J., 2003. La pollution littorale. D.E.S.S. Qualité et Gestion de l'Eau, Université de Picardie Jules Verne. <http://www.U-picardie.fr/beauchamp/cours.qge/pol-litt/pol-litt.htm>.
- [26] Orecchio S, Indelicato R, Barreca S., 2013. The distribution of phthalate esters in indoor dust of Palermo (Italy). Environ. Geochem. health 1-12.
- [27] Lachambre M. et C. Fisson, 2007. La contamination chimique: quel risque en estuaire de Seine. Fiche substance: phtalates-DEHP, DBP, DEP, octobre 2007, 12P.
- [28] Dargnat C., 2004. Analyse des sources de contamination du réseau hydrographique par les phtalates. DEA Hydrologie, Hydrogéologie, Géostatistique et Géochimie, Université Pierre et Marie Curie, Université Paris-Sud, École des Mines de Paris & École Nationale du Génie Rural des Eaux et des Forêts, 60 p.
- [29] Brignon J.-M. et Malherbe L., 2005. Di (2-Ethylhexyl) phtalate. INERIS-DRC-MECO, version N° 1 mai 2005, 32 p.
- [30] Huang P.C., Tien C.J., Sun Y.M., Hsieh C.Y. et Lee C.C., 2008. Occurrence of phthalates in sediment and biota: Relationship to aquatic factors and the biota-sediment accumulation factor. Chemosphere 73, 539-544.
- [31] Fatoki O., M. Bornman, L. Ravandhalala, L. Chimuka et A. Adeniyi, 2010. Phthalate ester plasticizers in freshwater systems of Venda, South Africa and potential health effects. Water SA (online) Vol. 36 no.1 Pretoria Jan. 2010.
- [32] Peijnenburg W. J. G. M. and J. Struijs, 2006. Occurrence of phthalate esters in the environment Netherlands. Laboratory for Ecological Risk Assessment, National Institute of Public Health and the Environment, P.O Box 1, 3720 BA Bilthoven, The Netherlands. Ecotoxicology and Environmental Safety Volume 63, Issue 2, February 2006, PP 204-215.
- [33] Allzorpp M., Sintillo D. and Johnson P., 2000. Hazardous chemicals in PVC flooring, Greenpeace Research Laboratory Technical Note: 14/00 <http://eugreenpeace.org/downloads/chem/pvc>.
- [34] Larsson M, Hägerhed-Engman L, Kolarik B, James P, Lundin F, Janson S, Sundell J, Bornehag CG., 2010. PVC-as flooring material--and its association with incident asthma in a Swedish child cohort study. Indoor Air. 2010 Dec; 20 (6): 494-501. doi: 10.1111/j.1600-0668.2010.00671.x. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21070375>.
- [35] Lin, S., Ku, H.Y., Su, P.H., Chen, J.W., Huang, P.C., Angerer, J., Wang, S.L., 2011. Phthalate exposure in pregnant women and their children in central Taiwan. Chemosphere 82, 655-947.
- [36] Trasande L, Sathyanarayana S. et Spanier A. J., 2013. Urinary phthalates are associated with higher blood pressure in childhood J. pediatr. 163 (3): 747-753 (e 741).
- [37] Lin, C., Lee, C.-J., Mao, W.-M., Nadim, F., 2009. Identifying the potential sources of di- (2-ethylhexyl) phthalate contamination in the sediment of the Houjing River in southern Taiwan. J. Hazard. Mater. 161, 270-275.
- [38] Lambrot R, Muczynski V, Lecureuil C, Angenard G, Coffigny H, Pairault C, Moison D, Frydman R, Habert R, Rouiller-Fabre V., 2009. Phthalates impair germ cell development in the human fetal testis in vitro without change in testosterone production. Environ Health Perspect; 117: 32-37.
- [39] INRS, 2010. Phtalate de dibutyle. Fiche (DEMETEER) (Document pour l'évaluation médicale des produits toxiques vis-à-vis de la reproduction.) 7 p.
- [40] Burdorf A, Brand T, Jaddoe VW, 2011. The effects of work-related maternal risk factors on time to pregnancy, preterm birth and birth weight: the Generation R Study. Occup Environ Med. 2011; 68: 197-204. [PubMed].
- [41] Desdoits-Lethimonier C, Albert O, Le BB, Perdu E, Zalko D et Courant F, 2012. Human testis steroidogenesis is inhibited by phthalates. Hum Reprod 27: 1451-1459.
- [42] Wolff MS, Teitelbaum SL, Pinney SM, Windham G, Liao L, Biro F, et al. 2010. Investigation of relationships between urinary biomarkers of phytoestrogens, phthalates, and phenols and pubertal stages in girls. Environ Health Perspect 118: 1039.
- [43] Lopez-Carillo L., Hernandez-Ramirez R.U., Calafat A.M., Torres-Sanchez L., Galvan-Portillo M., Needham L.L., Ruiz-Ramos R., Cebrian M.E., 2010. "Exposure to phthalates and breast cancer risk in Northern Mexico". Environmental Health Perspectives 114 (4): 539-544. doi: 10.1289/ehp.0901091. PMC 2854732. PMID 20368132.
- [44] Ferguson K.K., R. Loch-Caruso R. et Meeker J. D., 2011. Urinary phthalate metabolites in relation to biomarkers of inflammation and oxidative stress: NHANES 1999-2006 Environ. Res., 111 (5) (2011), pp. 718-726.