



HAL
open science

Impact du développement urbain du bassin versant de la rivière Mingoa sur le lac municipal de Yaoundé (Cameroun)

Marielle Naah

► To cite this version:

Marielle Naah. Impact du développement urbain du bassin versant de la rivière Mingoa sur le lac municipal de Yaoundé (Cameroun). Sciences de la Terre. Université Paris-Est; Université de Douala, 2013. Français. NNT : 2013PEST1131 . pastel-00976636

HAL Id: pastel-00976636

<https://pastel.hal.science/pastel-00976636v1>

Submitted on 10 Apr 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ — — PARIS-EST



ECOLE DOCTORALE
INGENIEURIE ET ENVIRONNEMENT FACULTE DES SCIENCES

THESE DE DOCTORAT

Présentée pour l'obtention du grade de DOCTEUR
Spécialité : Sciences de l'environnement

IMPACT TEMPOREL DU DEVELOPPEMENT URBAIN DU BASSIN VERSANT DE LA
RIVIERE MINGOA SUR LA QUALITE DU LAC MUNICIPAL DE YAOUNDE
(CAMEROUN)

Par
Marielle NAAH

Thèse dirigée par Bruno TASSIN et Paul BILONG,
En codirection avec Martin SEIDL

Soutenue le 16 juillet 2013 à l'Ecole des Ponts ParisTech

Jury :

M. M. BAUDU, Professeur des universités, GRESE
M. J-M. MOUCHEL, Professeur des universités, SISYPHE
M. A. YAPI-DIAHOU, Professeur des universités, LADYSS
M. P. BILONG, Doyen Faculté des Sciences, Université de Douala
M. B. TASSIN, Directeur de recherche, LEESU
M. M. SEIDL, Chercheur, LEESU

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Directeur de thèse
Directeur de thèse
Co-directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Ce travail de recherche a été mené en cotutelle entre le Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains (LEESU, ex - CEREVERE) en France, un laboratoire de recherche commun à l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées et l'Université Paris – Est Creteil; et le Laboratoire Géosciences, Ressources Naturelles et Environnement, un laboratoire de la Faculté des Sciences de l'Université de Douala au Cameroun.

Cette thèse a été effectuée sous la direction de Bruno Tassin et de Paul Bilong. Je tiens à leur exprimer ma gratitude pour avoir rendu possible la réalisation de ce travail et pour leurs remarques avisées.

Monsieur Martin Seidl a encadré ce travail, me poussant toujours à aller le plus loin possible. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance et de mon amitié.

Cette recherche a été possible grâce au soutien financier des organismes suivants :

- L'UNESCO,
- L'Université Paris Est,
- Le Conseil Régional d'Ile de France,
- Le LEESU.

Je remercie Monsieur Alphonse Yapi-Diahou qui m'a fait l'honneur de présider le jury de thèse. Messieurs Michel Baudu et Jean-Marie Mouchel ont accepté la tâche de rapporteurs dans des délais très courts. Je les remercie de leur lecture attentive et critique, ainsi que pour leurs encouragements.

Le travail expérimental a nécessité la participation en France de l'ensemble de l'équipe technique du LEESU : Catherine Lorgeoux, Damien Lherm, Mohamed Saad, Lila Boudahmane. Je les remercie pour leur aide précieuse, particulièrement au moment de ma grossesse. Je remercie également tous les membres permanents du laboratoire que j'ai côtoyé particulièrement sur le site de Créteil pour leurs conseils, encouragements et soutien technique : Régis, Gilles, Françoise, Johnny, Cécile, Adèle, Emilie, ainsi que les doctorants partis avant moi ou qui partiront après. Je remercie également les membres du site de Champs sur Marne pour leurs encouragements. Je pense particulièrement à Mesdames Annick Piazza, Catherine Charleux et Brigitte Vinçon-Leite.

Au Cameroun, je tiens particulièrement à remercier le Professeur Albert Same Ekobo qui a été un soutien important. L'intervention de mon oncle, Monsieur Emmanuel Naah, a également été indispensable à la réalisation des travaux sur site au Cameroun. Il m'a permis de rencontrer Messieurs Jean Pierre Bidjocka et Pierre Marie Ngnike. Je les remercie pour leur encadrement bienveillant lors de mon retour au Cameroun, pour leurs conseils avisés et pour leur disponibilité malgré leurs emplois du temps chargés. Ils m'ont notamment permis de rencontrer Messieurs Serge Zebaze et Ives Kengne, tous les deux enseignants à l'Université de Yaoundé I. Je les remercie pour leurs conseils, pour l'accès facilité à la documentation sur le lac Municipal, pour leur contribution à la réalisation des enquêtes menées auprès des populations du bassin versant de la rivière Mingoa et surtout pour m'avoir permis de rencontrer les pêcheurs du lac Municipal de Yaoundé sans lesquels cette recherche n'aurait pu aboutir. Je remercie en particulier Paupaul qui a réalisé le carottage des sédiments. Je remercie enfin Olivier Kootio pour la réalisation du carottier.

Ce travail a également été possible grâce à l'intervention de Madame Rose Ndango de l'Institut International d'Agriculture Tropicale (IITA), de Monsieur Rufin Tene de la Mission de Promotion des Matériaux Locaux (MIPROMALO), de Monsieur Hervé Yamb de la Mission d'Aménagement et des Equipements des Terrains Urbains et Ruraux, de Monsieur Xavier Boulay de l'équipe CERMES du laboratoire Navier. Je remercie également Madame Irène Lefebvre du Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement pour la datation des carottes de sédiments.

Je tiens également à remercier toutes les personnes qui sont intervenues dans le cadre de ce travail et notamment : Monsieur Jules Remy Ndam de l'Université de Yaoundé 1, l'équipe de la Fondation Ango Ela, Messieurs Jacob Nwalal, Jean Claude Ntonga du Centre de Recherche Hydrologique (CRH) et Jean-Loup Boeglin de l'Institut de Recherche et Développement (IRD).

Merci à mes amis pour leur immense soutien. Un merci tout spécial à Bruno pour son soutien et son aide précieuse pendant mes travaux.

Je pense à ma famille. Vos encouragements et vos prières m'ont aidé à tenir : un énorme merci pour votre soutien.

Je termine par mes bébés qui ont subi une très forte concurrence de ma thèse. Olivier Martin, mon courageux petit homme qui a été aussi compréhensif et patient que lui permettait son âge, et surtout Yves mon époux dont la patience a été mise à rude épreuve pendant ces années à cause de l'éloignement et de toutes les difficultés rencontrées. Un « Merci » est insuffisant pour lui exprimer toute ma reconnaissance pour m'avoir fait confiance malgré tout ce qu'il a enduré et pour m'avoir permis d'aller au bout de mon projet.

RESUME

La présente thèse a pour objectif d'étudier l'impact des dynamiques urbaines sur le niveau de contamination de l'environnement aquatique par les micropolluants. Le cas de la ville de Yaoundé (Cameroun) a été abordé à travers l'étude de la contamination du lac Municipal, situé à l'aval d'un petit bassin versant, et à proximité des centres administratif et commercial où se concentrent une part importante de l'activité urbaine. La contamination du lac a été analysée en lien avec l'évolution historique de l'urbanisation de son bassin versant. L'approche basée sur l'analyse de contaminants persistants (ETM - Cd, Cu, Pb, Zn, PCB, HAP, nonylphenol - NP, parabènes - MeP, triclosan - TCS) dans des carottes datées de sédiments a été utilisée.

Les informations sur le fonctionnement urbain du bassin versant ont été obtenues grâce à une recherche documentaire depuis la création du lac en 1952 à 2010, et à des enquêtes effectuées auprès des ménages et des commerces.

Quatre carottes de sédiments ont été analysées. Les ETM ont été extraits des sédiments par minéralisation partielle en milieu acide et à chaud, et analysés par ICP AES. Les micropolluants organiques ont été analysés par GC/MS (HAP, PCB, NP), et par LC/MSMS (parabènes, TCS) après extraction assistée par microondes et purification sur colonne de silice ou sur cartouche OASIS[®] HLB. L'analyse des parabènes et du TCS, des micropolluants émergents, a conduit à la mise au point d'un protocole analytique.

L'analyse des carottes a permis de retracer les apports en micropolluants organiques et métalliques depuis la création du lac Municipal en 1952. Trois périodes ont été définies en fonction de l'évolution des concentrations :

- 1952 – 1964 - les concentrations en micropolluants varient peu, et sont généralement inférieures ou de l'ordre des limites de quantification. Le bassin versant était peu urbanisé pendant la dernière décennie de la colonisation. L'indépendance du pays a été obtenue en 1960.
- 1964 – 1991 - les concentrations en micropolluants augmentent. La période post coloniale est caractérisée par l'augmentation de la population, et par le développement des infrastructures urbaines.
- 1991 – 2010 – les concentrations de Cd, de Zn et de PCB cessent d'augmenter après 1991, et restent stables jusqu'en 2010. Cette période est caractérisée par la crise économique (de la fin des années 1980 à la fin des années 1990) et par très peu d'investissements dans les infrastructures urbaines. L'analyse des sources indiquent que ces contaminants sont principalement émis par les activités de construction. Les concentrations de Cu et de Pb augmentent jusqu'en 2010. La concentration des HAP est stable de 1991 à 2000, et augmente de nouveau jusqu'en 2010. L'analyse des données liées au transport à l'échelle de la ville de Yaoundé a permis de relier le profil du Cu à l'évolution du parc de véhicules, et les profils de Pb et de HAP aux consommations d'essence et de gasoil. Le Pb a officiellement été utilisé dans l'essence jusqu'en 2005 au Cameroun. Après 2005, l'une des sources possibles de Pb est la récupération des batteries de voitures. Dans le cas des HAP, l'analyse des ratios confirme le diesel comme une des sources possibles. Les concentrations les plus

élevées de NP et de MeP sont mesurées à partir de 2000. Cette augmentation coïncide avec l'élargissement du marché des produits d'entretien et de soins corporels.

En termes de flux, les pics ont été mesurés en 1991 pour les PCB, le Cd, le Pb et le Zn, en 2003 pour le NP et en 2010 pour les HAP, le Cu et le MeP. La période couvrant la crise économique de 1991 à 2000 est visible sur les profils de flux de tous les micropolluants. Ils sont stables pendant cette période et repartent à la hausse à partir de 2000 à l'exception des flux de Cd et de PCB.

L'étude des concentrations et des flux de contaminants dans les sédiments du lac Municipal fait apparaître trois catégories de contaminants : le premier groupe formé par les PCB, le Cd, et le Zn est lié à la construction. Le second groupe formé par le Cu, le Pb et les HAP est lié au transport automobile. Il illustre une contamination à l'échelle de la ville. Le dernier groupe comprenant le NP et le MeP est lié aux nouveaux modes de consommation des populations.

De faibles concentrations ne présentant pas de risques écotoxicologiques ont été mesurées par rapport à d'autres régions du monde, à cause de la fonction principalement résidentielle du bassin versant et de son occupation par une population peu aisée. La présence du marécage situé en amont du lac a un impact sur les niveaux de concentration. Des concentrations plus élevées que dans le lac y ont été mesurées, ce qui indique son rôle de rétention des contaminants.

Table des matières

REMERCIEMENTS	2
RESUME.....	4
Liste des figures	8
Liste des tableaux	11
INTRODUCTION.....	13
CHAPITRE I LES MICROPOLLUANTS DANS L'ENVIRONNEMENT AQUATIQUE URBAIN 16	
I.1 Les micropolluants	16
I.1.1 Les caractéristiques des micropolluants	16
I.1.2 La réglementation.....	17
I.2 Les familles de polluants sélectionnées.....	18
I.2.1 Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques	19
I.2.2 Les Polychlorobiphényles	27
I.2.3 Les Alkylphénols simples : 4 nonylphénol et para – tert -octylphénol.....	30
I.2.4 Les parabènes	33
I.2.5 Le triclosan	36
I.2.6 Les éléments traces métalliques	37
I.3 L'archivage sédimentaire de la contamination urbaine	40
CHAPITRE II LE SITE D'ETUDE.....	42
II.1 Collecte des données géographiques et démographiques du bassin versant	42
II.2 Le bassin versant de la rivière Mingoa.....	43
II.2.1 La localisation	43
II.2.2 La géomorphologie, la géologie et la pédologie	45
II.2.3 Le climat.....	48
II.2.4 L'hydrographie.....	49
II.2.5 L'occupation de l'espace.....	49
II.3 Le Lac Municipal de Yaoundé	64
II.3.1 Caractéristiques physiques	64
II.3.2 Son histoire.....	65
CHAPITRE III MATERIELS ET METHODES	73
III.1 Méthodologie générale	73
III.2 Enquêtes.....	73
III.2.1 Le questionnaire	74
III.2.2 L'échantillonnage.....	74

III.2.3	Le traitement des données	75
III.3	Analyse des sédiments	75
III.3.1	Prélèvement	76
III.3.2	Analyse physique du sédiment	79
III.3.3	Analyse des micropolluants organiques	85
CHAPITRE IV	RESULTATS ET DISCUSSION	116
IV.1	Analyse physique.....	116
IV.1.1	Description des carottes	116
IV.1.2	Granulométrie.....	118
IV.1.3	Masse volumique apparente sèche	123
IV.1.4	Composition minérale	125
IV.1.5	Carbone organique	128
IV.1.6	Fer.....	130
IV.1.7	Datation	131
IV.1.8	Conclusion de l'analyse physique	135
IV.2	L'analyse des micropolluants	138
IV.2.1	Description des profils de micropolluants et niveaux de contamination	138
IV.2.2	Estimation des flux annuels de micropolluants.....	163
IV.2.3	Evolution historique de la contamination par les polluants étudiés	167
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	176
ANNEXES	179
BIBLIOGRAPHIE	197

Liste des figures

Figure 1: 16 HAP étudiés par l'US-EPA et les log Kow	21
Figure 2: structures du pérylène et de ses précurseurs supposés – (Grice, Lu et al., 2009)	27
Figure 3: Formule des PCB	29
Figure 4:Schéma récapitulatif de la biodégradation des alkylphénols éthoxylés (Giger, Gabriel et al., 2009).....	31
Figure 5:Formules du NP et de l'OP.....	32
Figure 6:Structures des parabènes et des œstrogènes (Guadarrama, Fomine et al., 2008).....	34
Figure 7: Formule semi-développée des parabènes.....	35
Figure 8: Formule semi-développée du triclosan	37
Figure 9: Bassins versant du Mfoundi et de la Míngoa (à partir de (Ndam Ngoupayou, Apouamoun et al., 2007))	44
Figure 10: Partie amont du bassin versant de la Míngoa (à partir de Google, photo de 2006)	45
Figure 11: Profil des sols ferrallitiques de la ville de Yaoundé (d'après (Bachelier, 1959; Ekodeck, 1984))	46
Figure 12:Types de sols présents dans la partie amont du bassin versant de la Míngoa, à partir de la carte pédologique des sols de Yaoundé dressée par (Bachelier, 1959)	47
Figure 13:Moyenne des précipitations mensuelles à Yaoundé entre 1951 et 2003 (d'après les données de la Direction de la Météorologie Nationale)	48
Figure 14:Commerces, industries, artisanats à Yaoundé 1983-1984 (SANTOIR, 1995).....	50
Figure 15:Secteurs d'activités représentés dans le bassin versant de la Míngoa (MINDUH, 2009)	51
Figure 16:Densité de la population à Yaoundé en 1957(d'après (Bopda, 1997))	52
Figure 17 : densité de population à Yaoundé en 1969 et en 1976 (d'après (Bopda, 1997))	53
Figure 18 : Estimation de la population de la partie amont du bassin versant de la Míngoa entre 1957 et 2000.....	55
Figure 19: Tissus urbains de Yaoundé en 2002 (AUGEA, 2005)	56
Figure 20: Types d'habitats dans le bassin versant de la Míngoa (Oliete Josa, 2002).....	57
Figure 21: Evolution du linéaire routier dans la ville de Yaoundé entre 1962 et 2008 (d'après (Tamo Tatietsé, 2008)).....	58
Figure 22:Gestion des déchets dans les quartiers spontanés et moyen standing la partie amont du bassin versant de la Míngoa en fonction de la distance entre le domicile et le point de collecte d'HYSACAM (résultats des enquêtes terrain 2008/2009)	61
Figure 23:Typologie des tissus urbains du bassin versant.....	62
Figure 24: Bathymétrie du lac Municipal de Yaoundé - Novembre 2008	65
Figure 25 : Entrée du lac Municipal en avril 2008.....	67
Figure 26 : Images satellites du lac Municipal entre 2002 et 2010 (Google Earth)	68
Figure 27 : Méthodologie générale de l'analyse des sédiments du Lac Municipal.....	76
Figure 28: Sites de prélèvement des carottes (Google Earth, 2012)	76
Figure 29: Carottier fabriqué à Yaoundé.....	77
Figure 30: Schéma des deux parties du carottier.....	77
Figure 31: Positions du carottier avant (A) et après (B) le carottage	78
Figure 32: Granulomètre laser LS230 Beckman Coulter	80
Figure 33: Représentation schématique du scan $\theta/2\theta$ (Birkholz, 2006).....	82
Figure 34: Matériel utilisé pendant l'étape d'extraction	87
Figure 35: Colonnes de silice et flacons de récupération des fractions éluées.....	87
Figure 36: droites d'étalonnage obtenues pour le PCB 153, le pyrène, et le 4-nonylphénol ramifié.....	93
Figure 37: Formes des pics de MeP-D ₄ et de MeP obtenues en fonction des concentrations de tampons	100
Figure 38:Fragmentations des ions parents ([M-H] ⁻) et ions fils des parabènes(a) et du triclosan (b) (Gonzalez-Marino, Quintana et al., 2009).....	102
Figure 39:Exemples de droites d'étalonnage obtenues pour les gammes basses du MeP et du TCS ..	104
Figure 40 : protocole utilisé pendant les tests d'extraction sur 250 mg et 500 mg de sédiments (n=3)	105

Figure 41 : Droites de régression obtenues pour Al et Fe	115
Figure 42:Carotte WP019 ouverte.....	116
Figure 43:Carotte WP017 ouverte.....	117
Figure 44:Carotte WP015 ouverte.....	117
Figure 45:Carotte WP014 ouverte.....	117
Figure 46 : Classification texturale des sédiments des carottes WP019, WP017 et WP014.....	118
Figure 47 : Profils granulométriques de la carotte WP017 en fonction de la profondeur	119
Figure 48 : Evolution du grain moyen (μm) des carottes WP019, WP017 et WP014 en fonction de la profondeur	119
Figure 49 : Zones A, B et C des carottes lacustres WP017 et WP014	120
Figure 50 : Distributions granulométriques des sédiments des carottes WP017 et WP014 de la zone A	121
Figure 51: Distributions granulométriques des sédiments des carottes WP017 et WP014 de la zone B	121
Figure 52: Distributions granulométriques des sédiments des carottes WP017 et WP014 de la zone C	122
Figure 53 : Profils de la masse volumique apparente des carottes WP019, WP017, WP015 et WP014	124
Figure 54 : Diffractogrammes caractéristiques des sédiments des carottes WP017 et WP014.....	126
Figure 55 : Superposition des deux diffractogrammes caractéristiques	127
Figure 56 : Variation de l'intensité du pic de quartz en fonction de la profondeur dans les carottes WP017 et WP014	128
Figure 57 : Profils du pourcentage de carbone organique des carottes WP019, WP017, WP015 et WP014.....	129
Figure 58: Profils de concentration en fer (mg.kg^{-1}) dans les carottes WP017 et WP014	130
Figure 59: Profils du ^{210}Pb et du ^{137}Cs en fonction de la profondeur de la carotte WP014.....	131
Figure 60:Equations de régression exponentielle obtenues pour les sections 0- 10 cm et 10-18 cm de la carotte WP014	132
Figure 61 : Caractérisation physique des carottes WP019, WP017, WP015 et WP014	136
Figure 62 : Evolution temporelle de la masse volumique apparente sèche, du grain moyen, du pourcentage de COP, et de la concentration de fer dans les carottes WP017 et WP014.....	137
Figure 63: Profils de concentrations d'ETM dans les carottes WP019, WP017, WP015 et WP014 ..	139
Figure 64 : ACP effectuée à partir des concentrations en Cd, Cu, Pb et Zn mesurées dans les sédiments analysés	141
Figure 65: Facteurs d'enrichissement calculés pour le Cd, le Cu, le Pb et le Zn dans la carotte WP017	142
Figure 66: Profils de concentrations en ΣHAP (mg.kg^{-1}) dans les carottes WP019, WP017, WP015 et WP014 (la limite de quantification (LQ) est représentée en pointillés. LQ = $0,009 \text{ mg.kg}^{-1}$, incertitude de la mesure = 5%).....	145
Figure 67: Evolution de la composition en HAP en fonction de la profondeur dans les carottes WP019, WP017, WP015 et WP014	145
Figure 68 : Proportion des HAP individuels par rapport aux HAP totaux (somme de 13 HAP)	147
Figure 69 : Proportion des HAP individuels par rapport aux HAP totaux (somme de 13 HAP) dans les carottes WP017, WP015 et WP014.....	148
Figure 70 : ACP effectuée à partir des ratios A/A+P, Fluo/Fluo+Pyr, BaA/BaA+Chry, IP/IP+BghiP de HAP des sédiments analysés ; et des produits pétroliers, et de combustion (source unique) issus de la littérature (Yunker, Macdonald et al., 2002)	150
Figure 71: Représentation des ratios caractéristiques des HAP Fluo/(Fluo+Pyr) et A/(A+P) dans les carottes WP019, WP017, WP015 et WP014.....	151
Figure 72: Profils de concentrations ΣPCB ($\mu\text{g.kg}^{-1}$) en fonction de la profondeur dans les carottes WP019, WP017, WP015 et WP014 (la limite de quantification (LQ) est représentée en pointillés. LQ = $2,6 \mu\text{g.kg}^{-1}$, incertitude de la mesure = 10%)	154
Figure 73: Evolution des proportions des PCB par atomes de chlore en fonction de la profondeur dans les carottes WP019, WP017, WP015 et WP014	154

Figure 74: Corrélation entre la concentration de PCB et le pourcentage de COP dans la carotte WP019	155
Figure 75: Profils de concentration du NP, du MeP et du TCS en fonction de la profondeur dans les carottes WP019, WP017, WP015 et WP014. La limite de quantification (LQ) est représentée en pointillés sur les graphiques. (LQ NP : 0,027mg.kg ⁻¹ , incertitude de la mesure = 12% ; LQ TCS : 0,05 mg.kg ⁻¹ , incertitude de la mesure = 17% ; LQ MeP : 0,0008 mg.kg ⁻¹ , incertitude de la mesure = 12%)	158
Figure 76 : Caractérisation physique et chimique des carottes WP019, WP017, WP015 et WP014..	162
Figure 77 : flux annuels de contaminants dans la carotte WP017	166
Figure 78: Profils temporels des concentrations de contaminants dans la carotte WP017.....	168
Figure 79 : Evolutions de la population de la partie amont du bassin versant de la Mingoa, et de la concentration de MeP dans la carotte WP017 entre 1952 et 2010	170
Figure 80 : Superposition du profil de concentration de Cu avec l'évolution annuelle des voitures en circulation dans la ville de Yaoundé (d'après (Matcheubou, Elambo Nkeng et al., 2009; Tamo Tatiéte, 2008)).....	173
Figure 81 : Superposition du profil de concentration de Pb avec le nombre de véhicules en circulation et la consommation d'essence à Yaoundé (à partir de (Matcheubou, Elambo Nkeng et al., 2009; Tamo Tatiéte, 2008)).....	174
Figure 82 : Superposition du profil de concentration de HAP avec la consommation de gasoil à Yaoundé entre 1985 et 2000 (à partir de (Matcheubou, Elambo Nkeng et al., 2009)).....	175
Figure 83 : Partie amont du bassin versant de la rivière Mingoa (Google maps modifié, 2009)	180
Figure 84 : Approvisionnement en eau dans le bassin versant de la Mingoa.....	181
Figure 85 : Systèmes d'assainissement disponibles	182
Figure 86 : Gestion des déchets par les ménages dans le bassin versant de la Mingoa.....	183
Figure 87 : Approvisionnement en eau des commerces	186
Figure 88 : Systèmes d'assainissement disponibles dans les commerces	187

Liste des tableaux

Tableau 1 : Normes de rejets des effluents liquides industriels (MINDUH, 2009)	18
Tableau 2: Propriétés physicochimiques des HAP étudiés (Crespo, 2009).....	23
Tableau 3: ratios utilisés pour déterminer la source pétrolière ou pyrolytique des HAP (Basheer, Obbard et al., 2003; Benlahcen, Chaoui et al., 1997; Soclo, Garrigues et al., 2000; Yunker, Macdonald et al., 2002).....	26
Tableau 4: Classification par l'OMS des applications industrielles des PCB (UNEP, 2004).....	28
Tableau 5: Propriétés physicochimique des PCB (Borja, Marie et al., 2005; Brunet, 2007; Fiedler, 1998; HSDB, 2007).....	30
Tableau 6: Propriétés physicochimiques des AP (Becue and Nguyen, 2005; Lintelmann and Katayama, 2003; Ying, Williams et al., 2002)	33
Tableau 7: Propriétés physico-chimique des parabènes (Dobbins, Usenko et al., 2009; Eriksson, Andersen et al., 2008; HSDB, 2007; Yamamoto, Watanabe et al., 2007)	35
Tableau 8: Propriétés physico-chimiques du triclosan (Allmyr, Adolfsson-Erici et al., 2006; Al-Rajab, Sabourin et al., 2009; Cantwell, Wilson et al., 2010; HSDB, 2007; Ying and Kookana, 2007).....	37
Tableau 9: Données relatives à l'aménagement du territoire.....	43
Tableau 10: Surface occupée par le bassin versant de la Mingoa dans les communes de Yaoundé (MINDUH, 2009).....	44
Tableau 11: caractéristiques morphométriques de la partie amont du bassin versant de la Mingoa (Hengue, 2008; Oliete Josa, 2002; SOGREAH, 1993)	45
Tableau 12: Population (habitants) et densité de population (habitant/ha) du bassin versant de la Mingoa entre 1987 et 2000.....	54
Tableau 13 : Taux de couverture en assainissement liquide en 2007 (MINEE, 2011)	59
Tableau 14: Stations d'épuration de Yaoundé (Madjadoumbaye and Wadene Fouda, 2011; Nguedo-Yongsi, Lutumba et al., 2009; Oliete Josa, 2002; Tanawa, Djeuda et al., 2003)	60
Tableau 15: caractéristiques du tissu urbain du bassin amont de la Mingoa (Oliete Josa, 2002; SOGREAH, 1993).....	62
Tableau 16: paramètres morphométriques du lac Municipal de Yaoundé (Kemka, Njine et al., 2006; Kemka, Njine et al., 2004; Zebaze Togouet, 2011).....	64
Tableau 17: Travaux menés sur le lac municipal de Yaoundé.....	70
Tableau 18: moyennes (écart-types) de quelques variables physico-chimiques des eaux du lac Municipal de Yaoundé entre 1996 et 1997.....	71
Tableau 19: Coordonnées, profondeur des sites et longueur des carottes	77
Tableau 20: Programmation de température du four pour chaque famille de composés	88
Tableau 21: Composés analysés et ions de quantification (quanti) / qualification (qualif).....	90
Tableau 22: coefficients de détermination (R^2), limites de détection (LD) et de quantification (LQ) obtenus pour les PCB, les HAP et les AP	94
Tableau 23: Comparaison entre les valeurs mesurées dans le sédiment certifié NIST 1944 pour les PCB, HAP et AP, et les valeurs certifiées	96
Tableau 24: Résumé du protocole analytique des PCB, HAP, et AP.....	98
Tableau 25 : Transitions et paramètres MS/MS des parabènes, du triclosan et des étalons internes (Les transitions de quantification sont en gras).....	101
Tableau 26: Etalons internes utilisés pour l'analyse des parabènes et du triclosan.....	102
Tableau 27: Concentrations des parabènes, du triclosan en (mg/l) dans les solutions de travail S0, S1 et S2.....	103
Tableau 28 : Limites de détection et de quantification instrumentales obtenues pour les parabènes et le triclosan	104
Tableau 29: Résultats des tests d'extraction des parabènes et du TCS.....	106
Tableau 30: rendements d'élution, écart-types et coefficients de variations des parabènes et du TCS (n = 3)	107
Tableau 31: rendements d'élution, écart-types et coefficients de variations des parabènes et du TCS.....	108
Tableau 32: Rendements des tests d'élution, écart-types et coefficients de variation avec le mélange Hept/DCM/MeOH (40/40/20), (n=8)	108

Tableau 33: Rendements des tests d'éluion, écart-types et coefficients de variation sur cartouche OASIS	109
Tableau 34 : Rendements des tests de purification de sédiments sur cartouche OASIS (n=6)	110
Tableau 35:Résumé du protocole analytique des parabènes et du triclosan.....	111
Tableau 36:Paramètres d'analyse en mode simultané Vista MPX (Varian)	113
Tableau 37: valeurs théoriques et rendements du Cd, du Cu, du Pb et du Zn calculés après analyses des contrôles	113
Tableau 38:Limites de détection en ppb.....	114
Tableau 39:Rendements (%) obtenus pour le Cd, le Cu, le Pb et le Zn après l'analyse des sols certifiés SS-1 et SS-2(n = 6).....	114
Tableau 40 : Rendements de minéralisation calculés pour Al, Fe, Cd, Cu, Pb et Zn.....	115
Tableau 41 : Récapitulatif des paramètres analysés par carotte	118
Tableau 42: Ordre de grandeur des masses volumiques apparentes des sols minéraux (Arshad, Lowery et al., 1996).....	123
Tableau 43:Activités du ¹³⁷ Cs dans des pays de l'hémisphère sud	132
Tableau 44: Datation de la carotte WP014 calculée avec les modèles CFCS et CRS.....	133
Tableau 45: Chronologie de dépôts des sédiments de la carotte WP014 à partir de l'analyse des paramètres physiques et des vitesses d'accumulation	134
Tableau 46 : Estimation de la datation de la WP017 en correspondance avec la carotte WP014.....	135
Tableau 47: Comparaison des concentrations d'ETM entre la carotte WP015 et les sédiments de la carotte WP017 (zone A et fond de la zone B)	140
Tableau 48 : Comparaison des concentrations en ETM des sédiments de surface (couche 0-2 cm) du lac Municipal aux concentrations rapportées dans la littérature.....	144
Tableau 49 : Comparaison des concentrations maximales des sédiments avec les valeurs guide ERL et ERM	144
Tableau 50: Comparaison des concentrations en HAP des sédiments de surface (couche 0-2 cm) du lac Municipal aux concentrations rapportées dans la littérature	152
Tableau 51 : Comparaison des concentrations de HAP mesurées dans les sédiments de surface (0-2 cm) des carottes WP019, WP017 et WP014 aux valeurs guide américaines (ERL et ERM) et françaises (valeurs VNF).....	152
Tableau 52: Comparaison des concentrations en PCB des sédiments de surface (couche 0-2 cm) du lac Municipal aux concentrations rapportées dans la littérature	156
Tableau 53: comparaison des concentrations en NP des sédiments de surface (couche 0-2 cm) du lac Municipal aux concentrations rapportées dans la littérature	160
Tableau 54: comparaison des concentrations en MeP des sédiments de surface (couche 0-2 cm) du lac Municipal aux concentrations rapportées dans la littérature	161
Tableau 55 : comparaison des concentrations en TCS des sédiments de surface (couche 0-2 cm) du lac Municipal aux concentrations rapportées dans la littérature	161
Tableau 56 : Bilan théorique de la distribution du MeP entre les phases dissoute et particulaire.....	164
Tableau 57 : Evolution de la corrélation entre le Cd et le Zn de 1952 à 2010	171
Tableau 58 : Réponses des enquêtés sur les marques de produits utilisés.....	184
Tableau 59 : Produits utilisés par les ménages enquêtés	185
Tableau 60 : Catégories de commerces enquêtés	186
Tableau 61 : Déchets produits par les commerces	187

INTRODUCTION

Les milieux aquatiques d'Afrique sub-saharienne situés dans les villes ou à leur périphérie sont caractérisés par la réception des effluents domestiques et des eaux de ruissellement non traités, à cause du manque d'infrastructures d'assainissement. La relation urbanisation – dégradation du milieu naturel par les bactéries et les virus présents dans les déchets humains, et par les nutriments a fait l'objet de nombreuses études (Nyenje, Foppen *et al.*, 2010; UN-Water/Africa, 2006). Les travaux portant sur la contamination des milieux par les polluants chimiques sont moins courants. Le coût élevé des analyses écarte de fait la majorité des laboratoires de recherche qui disposent de peu de moyens techniques et financiers. Par exemple au Cameroun, le financement de la recherche est de l'ordre de 0,1% du PIB, au lieu d'1% (soit un budget annuel de 35 millions d'euros) comme le recommande l'UNESCO (Ngotho, 2008). Depuis 1985, l'économie camerounaise est entrée dans une période de forte récession (réduction du PIB de 6,3% par an) en raison de la chute des recettes pétrolières et des cours du café et du cacao. Ce contexte a entraîné la réduction des budgets des universités, et principalement de la recherche. Les instituts de recherche ne se développent pas à cause du manque de moyens financiers et de personnels qualifiés. Le cas du Centre de Recherche Hydrologique peut servir d'exemple. Les ressources qui lui sont allouées sont passées de plus de 70 millions FCFA (plus de 100 000 €) en 1991 à 22 millions FCFA (environs 33 000 €) en 2005. Par ailleurs, le faible niveau d'industrialisation des pays explique la faible contribution du secteur privé dans ce domaine.

Le faible volume de données disponibles sur l'imprégnation de l'environnement par les substances chimiques ne permet pas :

- de maîtriser les sources et le devenir des micropolluants, qui peuvent être introduits par l'eau et par les retombées atmosphériques sèches et humides ;
- d'avoir un recul suffisant par rapport aux risques encourus par les écosystèmes, et par ricochet par les sociétés humaines du point de vue de la santé publique et de l'économie. Le milieu naturel peut être utilisé pour l'approvisionnement en eau, ou pour des activités comme la pêche, les loisirs et le tourisme.

Ce manque d'informations est d'autant plus préoccupant, avec le développement économique et la mondialisation qui favorisent la démocratisation d'un modèle de consommation similaire à celui des pays développés, malgré un niveau de vie inférieur. Les populations ont accès à une gamme de produits plus large, que ce soit dans le domaine des transports, des télécommunications, des cosmétiques, de l'agroalimentaire, ou des produits d'entretien domestiques. Ce changement est à l'origine d'une production de micropolluants plus importante. D'autre part, les prévisions de l'agence des Nations Unies pour les Etablissements Humains (UN Habitat) indiquent que la majorité de la population africaine vivra dans les villes d'ici à 2030. Dans le cas du Cameroun, cette proportion s'élèverait à 71% contre 50% en 2003. Cette concentration urbaine accroît les pressions sur l'environnement. L'agrandissement des villes se traduit notamment par l'augmentation des surfaces imperméabilisées, et du ruissellement dans le cycle de l'eau. Parallèlement, le manque d'infrastructures pour la gestion des eaux usées et pluviales, et l'absence de normes et de réglementations, augmente le risque de contamination des milieux.

La présente thèse a pour objectif d'analyser dans le temps la dynamique «développement urbain – introduction des micropolluants (hydrocarbures aromatiques, polychlorobiphényles,

alkylphénols, éléments traces métalliques, parabènes, triclosan), dans le milieu naturel». Le cas de la ville de Yaoundé (Cameroun) a été abordé à travers l'étude de la contamination du lac Municipal, situé à l'aval d'un petit bassin versant. Cette étude vise à répondre aux questions suivantes :

- quels sont les niveaux de contamination et les tendances temporelles ?

Les concentrations des micropolluants, traceurs de pressions urbaines, ont été mesurées dans des carottes de sédiments. Les sédiments ont été utilisés comme archives environnementales, car ils gardent une signature continue des apports dans le milieu (Anderson, 1993; Taylor and Owens, 2009). Au cours des 40 dernières années, des études multidisciplinaires sur les sédiments lacustres ont montré leur sensibilité aux conditions environnementales régnant dans leur bassin versant. Classiquement utilisées sur des échelles de temps de l'ordre du millier ou de la dizaine de milliers d'années, les carottes de sédiments peuvent également permettre sur des durées beaucoup plus courtes une analyse rétrospective des apports environnementaux en divers polluants sous réserve qu'ils soient correctement archivés dans les sédiments (Heim and Schwarzbauer, 2012).

- Quels sont les risques encourus par les écosystèmes ?

Afin d'évaluer la contamination des sédiments et leurs effets potentiels sur les organismes vivants, les concentrations mesurées ont été comparées aux valeurs guides utilisées dans les pays d'Amérique du Nord et d'Europe.

- Comment évoluent les sources de micropolluants par rapport à la dynamique des villes africaines caractérisée par l'augmentation de la population et la démocratisation du modèle de consommation occidental ?

La contamination du lac a été analysée en lien avec l'évolution historique de l'urbanisation de son bassin versant. Les données sur le bassin versant ont été collectées selon 2 approches. Une recherche documentaire concernant les données géographiques et démographiques du bassin versant a été réalisée, afin d'analyser son urbanisation. L'évolution temporelle des activités économiques, du transport, et de la gestion des déchets liquides et solides, a également été étudiée. Des enquêtes ont été réalisées auprès des ménages et des commerçants du bassin versant, pour obtenir d'une part des informations concernant l'utilisation des produits susceptibles de contenir les micropolluants étudiés (hydrocarbures aromatiques, polychlorobiphényles, alkylphénols, éléments traces métalliques, parabènes, triclosan), et d'autre part pour déterminer les activités émettrices de ces substances dans le milieu naturel.

Pour répondre à nos objectifs, ce manuscrit se structure en 4 chapitres.

Le choix des traceurs fait l'objet de notre premier chapitre. Nous y présentons également les différentes caractéristiques, et les principales sources d'émission dans l'environnement des traceurs sélectionnés. La question réglementaire est aussi abordée.

Le chapitre 2 présente les caractéristiques du lac Municipal. La description de son bassin versant drainé par la rivière Mingo, est faite en se référant au contexte urbain et environnemental du Cameroun, et de la ville de Yaoundé. Elle permet d'apprécier l'influence du bassin versant sur le lac Municipal.

Le chapitre 3 présente la méthodologie d'enquêtes menées dans le bassin versant ; détaille la stratégie d'échantillonnage, et les protocoles analytiques utilisés pour la caractérisation et la datation des sédiments, et pour la mesure des micropolluants.

L'ensemble des résultats obtenus au cours de la thèse sont présentés et discutés dans le chapitre 4. L'analyse des profils de contaminants et la caractérisation des sédiments a permis de reconstituer l'historique de la contamination du lac Municipal depuis sa création en 1952. L'examen des profils verticaux a été mis en perspective avec l'évolution temporelle des diverses sources identifiées. Les flux des contaminants ont été estimés et discutés en fonction de l'occupation des sols, et du contexte économique.

Enfin une synthèse des principaux enseignements et différentes perspectives à cette étude sont données en conclusion.

CHAPITRE I LES MICROPOLLUANTS DANS L'ENVIRONNEMENT AQUATIQUE URBAIN

I.1 Les micropolluants

Pendant et après la Seconde Guerre Mondiale, les pesticides chlorés ont commencé à être largement utilisés. Bien que dès le départ la communauté scientifique ait eu connaissance de la persistance de ces composés, peu d'attention a été portée à l'époque sur leurs impacts potentiels à long terme sur l'environnement. La découverte de résidus dans les sols, et d'animaux morts sur les sites d'utilisation des pesticides et dans leur environnement immédiat ont entraîné une prise de conscience des risques (Ballschmiter, Hackenberg *et al.*, 2002). Le livre de Rachel Carson intitulé « Silent Spring » (Carson, 1962), paru en 1962, peut être considéré comme le point de départ de la prise de conscience des impacts sur le milieu naturel des molécules organiques utilisées industriellement. Il compile de très nombreuses données obtenues par les spécialistes des questions de santé ou de gestion de la faune sauvage, et les rend accessibles à un large public. Le but de cet ouvrage de vulgarisation est de dénoncer l'introduction dans notre environnement de substances chimiques toujours plus nombreuses et le danger qu'elles font peser sur le milieu naturel, et sur l'Homme.

I.1.1 Les caractéristiques des micropolluants

De nombreuses substances chimiques sont produites et utilisées dans le cadre des activités humaines (industries, trafic automobile, bâtiment, agriculture, santé, etc...). Lorsqu'elles sont introduites dans l'environnement à des niveaux de concentrations très faibles de l'ordre du $\mu\text{g}/\text{kg}$ ou du $\mu\text{g}/\text{l}$, par des sources ponctuelles (eaux usées) ou diffuses (eaux de ruissellement, dépôts atmosphériques secs ou humides), ces substances sont qualifiées de micropolluants. Nous aborderons plus particulièrement la notion de polluants persistants.

Les polluants persistants ont pour caractéristiques les quatre propriétés suivantes :

- la toxicité : ce sont des molécules qui présentent un ou plusieurs impacts prouvés sur la santé humaine.
- la persistance dans l'environnement : ce sont des molécules résistantes aux dégradations biologiques naturelles,
- la bioaccumulation : ce sont des molécules qui s'accumulent dans les tissus vivants et dont les concentrations augmentent le long de la chaîne alimentaire,
- le transport longue distance : de par leurs propriétés de persistance et de bioaccumulation, ces molécules ont tendance à se déplacer sur de très longues distances et se déposer loin des lieux d'émission (Jones and de Voogt, 1999).

Les sources de ces polluants sont les activités domestiques, économiques, industrielles. Ils sont introduits dans le milieu naturel via les eaux usées et les eaux de ruissellement. Ils sont présents dans les compartiments atmosphérique, aquatique et sédimentaire et dans les organismes vivants (Osibanjo, Biney *et al.*, 1994). Des dynamiques d'échanges existent entre ces différentes phases en liaison avec les propriétés des micropolluants (adsorption sur la

matière organique, hydrophobicité). Ces échanges font l'objet de nombreuses études (Jones and de Voogt, 1999; Kawai and Handoh, 2009).

I.1.2 La réglementation

La réglementation environnementale est une approche relativement récente de la maîtrise des déchets et de la lutte contre la pollution chimique. Elle a été initiée en 1972 à Stockholm avec la Conférence des Nations Unies sur l'Environnement suite à la prise de conscience des dangers engendrés par l'activité humaine sur le milieu naturel, et par ricochet sur l'économie. L'essentiel de la législation environnementale a été promulguée au cours des 30 dernières années, majoritairement dans les pays développés.

À l'échelle internationale, il existe deux types de réglementations : celles juridiquement contraignantes et celles qui ne le sont pas. Les réglementations utilisées dans les pays développés sont juridiquement contraignantes. C'est par exemple le cas des directives européennes, adoptées dès les années 1970, qui doivent ensuite être transcrites en législations locales. Les pays en développement n'ont commencé à légiférer dans ce domaine que beaucoup plus récemment grâce à l'adoption d'accords et de mécanismes internationaux qui sont en général juridiquement non contraignants. Les pays ne sont pas obligés de les ratifier, mais la ratification implique l'acceptation des obligations fixées par ces accords, et se traduit par l'intégration des objectifs dans les lois et réglementations nationales.

La plupart des pays africains ont ratifié les grandes conventions internationales relatives à la gestion des produits chimiques dans l'environnement, à savoir :

- la Convention de Vienne (1985) pour la protection de la couche d'ozone,
- le Protocole de Montréal (1987) relatif aux substances chimiques qui appauvrissent la couche d'ozone,
- la Convention de Bâle (1992) sur le contrôle des mouvements transfrontières de déchets dangereux et de leur élimination,
- la Convention de Stockholm (2001) sur les polluants organiques persistants (POP),
- et la Convention de Rotterdam (2004) sur la procédure de consentement préalable en connaissance de cause, applicable à certains produits chimiques et pesticides dangereux, qui font l'objet d'un commerce international.

Les accords environnementaux multilatéraux concernant des catégories précises de produits chimiques et dotés d'instruments financiers propres, comme le Protocole de Montréal et la Convention de Stockholm, ont été plus rapidement mis en œuvre dans plusieurs pays africains. Toutefois, l'élaboration de plans nationaux de mise en œuvre et/ou la traduction des objectifs des conventions dans les lois locales sont encore lentes à cause de la diversité des accords multilatéraux et de leur portée, qui dépassent la capacité immédiate d'absorption et de mise en œuvre de nombreux pays africains (UNECA, 2009). C'est par exemple le cas du Cameroun qui a ratifié la Convention de Stockholm en 2004, pour une mise en œuvre dès 2005. La définition de la stratégie de mise en œuvre nationale n'a débuté qu'en 2012.

Au Cameroun où se trouve le site d'étude, la législation environnementale a débuté en 1994 après la mise en place d'un ministère de l'environnement. Les premières lois relatives à la gestion de l'environnement et de l'eau qui abordent les problématiques des substances chimiques ont respectivement été promulguées en 1996 et en 1998. La loi de 1996 est l'outil le plus cité en matière de protection de l'environnement au Cameroun. Elle a été prise en application de la mise en œuvre du Programme National de Gestion de l'Environnement

(PNGE). Le décret d'application de la loi relatif aux substances dangereuses et nocives a été publié en 2011. Il fournit la liste des substances interdites d'utilisation et de rejet comme les PCB, et celles dont l'utilisation et le rejet sont soumis à autorisation préalable comme les ETM, sans précision sur les niveaux de concentrations autorisés. La loi relative au régime de l'eau de 1998 fixe les principes de gestion de l'environnement, de protection de la santé publique, et le cadre juridique général du régime de l'eau. Elle insiste sur : la protection de l'eau des différents éléments polluants, la préservation des ressources en eau, la qualité de l'eau destinée à la consommation, les sanctions dues au non respect des dispositions de la loi. Le décret N° 2001/165/PM du 08 Mai 2001 précise les modalités de protection des eaux de surface et des eaux souterraines contre la pollution. Il impose notamment aux entreprises spécialisées dans la vidange des systèmes d'assainissement qui ont soumis une demande d'autorisation de rejet des eaux usées, de préciser la nature des rejets, la qualité de l'eau rejetée et sa composition en polluants chimiques. En 2007, les concentrations maximales autorisées dans les effluents ont été fixées pour quelques polluants par le Ministère de l'Environnement et de la Protection de la Nature, en concertation avec des industries (Tableau 1). En absence de normes nationales, les normes de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), de l'Union Européenne (UE), ou de pays du Tiers Monde qui présentent des réalités économiques similaires (MINDUH, 2009) sont utilisées. Cette réglementation est peu appliquée à cause des faibles moyens financiers et techniques, et de la faible de participation du secteur privé.

Tableau 1 : Normes de rejets des effluents liquides industriels (MINDUH, 2009)

Type d'industrie	Polluants	Concentration maximale acceptable (mg/l)
agro-industries	Fluor	1
	Ammonium	0,1
	Arsenic (As)	0,1
	NO ₃ ⁻	20
	Pesticide total	0,1
Automobile	Fer	0,2
	Cadmium	0,01
	Nikel	10
	Cuivre	0,06
	Plomb	0,01
	Cobalt	0,5
	Arsenic	0,1

I.2 Les familles de polluants sélectionnées

Pour analyser dans le temps la dynamique historique «développement urbain – introduction des micropolluants dans l'environnement aquatique», les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles (PCB), les alkylphénols simples (AP), les éléments traces métalliques (ETM), les parabènes et le triclosan ont été sélectionnés. Ils ont été choisis d'après les quatre critères suivants :

- leur origine urbaine,
- leur potentiel d'adsorption sur les sédiments,
- leur stabilité chimique et leur persistance dans les sédiments,
- la capacité analytique du Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains (LEESU).

Les HAP ont été retenus dans le cadre de cette étude car ils sont notamment produits par combustion par les activités urbaines. La contamination des PCB est ancienne, mais ils présentent un intérêt à cause de leur forte persistance. Ils sont actuellement au cœur de l'actualité environnementale au Cameroun, dans le cadre de la mise en œuvre de la Convention de Stockholm. Les ETM sont produits par les activités industrielles et domestiques. Ils peuvent également être émis par le trafic urbain. Ils sont concernés par les récentes évolutions réglementaires relatives aux substances dangereuses, et font l'objet d'un contrôle à la source au Cameroun.

L'évolution récente du mode de vie a favorisé le développement du marché des produits d'entretien, et des produits de soins corporels. Ils présentent l'intérêt de contenir des polluants dits perturbateurs endocriniens (Peng, Yu *et al.*, 2008). Ils sont introduits dans le milieu naturel par les eaux usées. Il s'agit de molécules capables de provoquer sur les espèces animales des réponses identiques aux hormones naturelles (Arditsoglou and Voutsas, 2008). Les AP, les parabènes et le triclosan se classent dans cette catégorie de polluants.

Les parabènes sont les contaminants retenus ayant le potentiel d'adsorption sur les sédiments le faible ($\log K_{ow} < 4$). Ils seraient également les moins persistants (Lee, Peart *et al.*, 2005). Cependant, l'hypothèse d'une accumulation dans les sédiments a été émise parce que :

- leur large utilisation fait supposer que d'importantes quantités sont introduites dans l'environnement (Núñez, Tadeo *et al.*, 2008),
- et nous supposons également que dans la zone d'étude, leur dégradation est lente en absence de systèmes d'assainissement (les rendements d'élimination sont supérieurs à 96% dans les zones équipées de stations d'épuration (Yamamoto, Watanabe *et al.*, 2007)).

I.2.1 Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

I.2.1.1 L'origine

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ont des origines naturelles et anthropiques. Les HAP d'origine naturelle ont différentes sources :

- la diagenèse : ils sont formés au cours des transformations subies par les précurseurs biogéniques comme les stéroïdes et les quinones dans les sédiments (Soclo, Garrigues *et al.*, 2000). Le pérylène est un exemple de HAP formé selon ce processus. Son cas est présenté plus tard dans cette partie.
- le pétrole : ils proviennent des processus lents de dégradation de la matière organique, qui aboutissent à la formation des énergies fossiles. Les HAP alkylés sont les principaux composants du pétrole formé à basse température dans les bassins sédimentaires ;
- les éruptions volcaniques et les feux de forêts et de prairies.

Les HAP d'origine anthropique sont produits à haute température par pyrolyse ou par combustion incomplète de la matière organique récente ou fossile. Ces processus comprennent l'incinération des déchets, la combustion du bois et du charbon, ainsi que la cuisson des aliments. Ils sont émis lors du fonctionnement des moteurs à essence ou des moteurs diesel, et par les activités de productions industrielles et d'énergie (usines de fonte d'aluminium, cimenteries, usines de production d'eau, usines électriques, pétrochimie et

activités associées) (Brignon, Malherbe *et al.*, 2005; EC, 2001; Ogunfowokan, Asubiojo *et al.*, 2003).

Les autres sources anthropiques sont liées aux multiples applications des HAP. Ils sont présents dans le goudron obtenu par pyrolyse du charbon et dans le bitume obtenu par distillation du pétrole brut (Brignon, Malherbe *et al.*, 2005). Ils sont également présents dans les huiles minérales pétrolières obtenues par distillation du pétrole (Champmartin, 2009). L'anthracène, le fluoranthène, le phénanthrène et le pyrène font partie des HAPs composant la créosote et d'autres produits servant à protéger le bois (Directive 2011/71/UE). Avec le naphthalène, et le fluorène, ils sont employés dans des polymères, des teintures, des pigments, des surfactants, des dispersants, des agents tannants, des solvants, des résines insecticides et des ramollissants de caoutchouc (Brignon, 2006).

Chacune des trois sources de HAP (pyrolyse, pétrole et diagenèse) a une signature propre. Il est donc possible d'identifier les composés produits par chacune d'elles. Les HAP produits naturellement par pyrolyse et ceux d'origine anthropique, sont caractérisés par une proportion importante d'isomères « cinétiques », qui sont moins stables, que les isomères « thermodynamiques », d'origine pétrolière. La méthode d'identification des sources est présentée dans la suite de cette partie.

1.2.1.2 Les risques et réglementations

Les effets toxicologiques de tous les HAP sur la santé humaine et sur les écosystèmes aquatiques ne sont pas parfaitement connus (Basheer, Obbard *et al.*, 2003; Das, Routh *et al.*, 2008b). Toutefois, les données expérimentales disponibles pour les animaux ont montré que certains HAP pouvaient induire de nombreux effets sur la santé tels que des effets systémiques (effets hépatiques, hématologiques, immunologiques et développement d'athérosclérose), et des effets sur la reproduction (Brignon, Malherbe *et al.*, 2005). Certains HAP sont avérés cancérigènes pour l'homme en exposition chronique, et ceux ne présentant pas ces propriétés peuvent agir en synergie avec les précédents (Wenzl, Simon *et al.*, 2006). La principale voie d'exposition humaine est la consommation d'aliments potentiellement contaminés, soit via des facteurs environnementaux, soit via des procédés de transformation des aliments (fumaison, chauffage, cuisson au charbon, séchage) (UE, 2011).

Leur toxicité a conduit à l'ajout de 16 HAP sur la liste des polluants prioritaires de l'agence de protection de l'environnement américaine (US-EPA) dès 1976. Cette liste sert de base à la plupart des études (dont celle-ci), et programmes de recherche sur leurs impacts environnementaux. Ils sont inclus dans l'annexe 2 de la Stratégie de la Commission OSPAR pour la Protection de l'Environnement Marin dans la région Nord Est de l'Atlantique (OSPAR, 2010). Ils font également partie des listes de substances prioritaires établies par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et par l'Union Européenne, en réponse aux problèmes de contamination de la nourriture, de l'air et des écosystèmes aquatiques (Brignon, 2006; Wenzl, Simon *et al.*, 2006). Bien qu'ils ne soient pas cités dans la liste déclaratoire de la Convention de Stockholm portant sur les polluants organiques persistants, ils sont répertoriés comme tels dans le protocole d'Aarhus.

En Afrique sub saharienne, seule la réglementation européenne sur les teneurs en HAP dans la nourriture, est prise en compte pour assurer l'exportation des denrées agricoles et agroalimentaires (Blanc, 2001; Rivier, Kebe *et al.*, 2009).

1.2.1.3 Les propriétés

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) sont composés de plusieurs cycles aromatiques contenant uniquement des atomes de carbone et d'hydrogène (Figure 1).

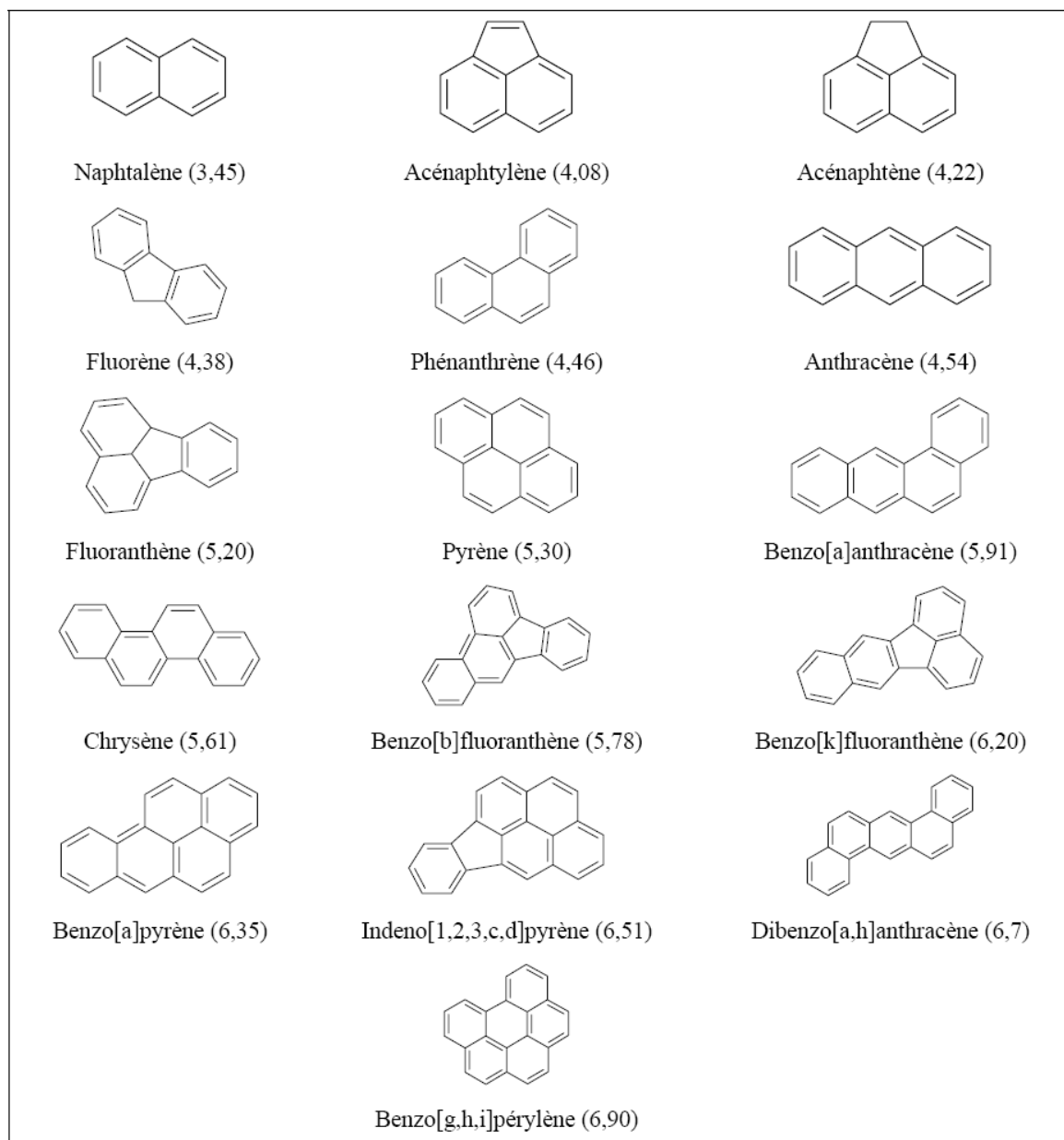


Figure 1: 16 HAP étudiés par l'US-EPA et les log Kow

Leurs propriétés physico-chimiques varient d'un composé à l'autre (Tableau 2). Les masses molaires des 16 HAP considérés varient entre 130 et 280 g.mol⁻¹. Leur hydrophobicité est liée à la présence des noyaux aromatiques : le log Kow varie de 3,45 pour le naphthalène (2 cycles) à 6,9 pour le benzo[g,h,i]pérylène (6 cycles). La solubilité dans l'eau du naphthalène est de 30 mg.L⁻¹ mais elle décroît ensuite rapidement avec le nombre de cycles (135 ng.L⁻¹ pour le pyrène et 0,3 ng.L⁻¹ pour le benzo[g,h,i]pérylène). Il en va de même pour les volatilités. La volatilité de certains HAP les rend très mobiles dans l'environnement. Les processus de

déposition et de re-volatilisation favorisent ainsi leur distribution entre l'air, le sol et l'eau. Ils peuvent être transportés sur de longues distances par voie atmosphérique, et devenir ainsi une problématique environnementale pour plusieurs territoires (EC, 2001).

Tableau 2: Propriétés physicochimiques des HAP étudiés (Crespo, 2009)

Composé	CAS	Log Kow	Log Koc	Log Kd	Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)
Naphtalène	91-20-3	3,4	2,97	1,7	128
Acénaphène	83-32-9	3,9	3,59-3,79		152
Fluorène	86-73-7	4,2	4,15-5,47		166
Phénanthrène	85-01-8	4,6	4,36	2,73	178
Anthracène	120-12-7	4,57	4,42	2,73	178
Fluoranthène	206-44-0	5,22	4,58-6,38	3,7	202
Pyrène	129-00-0	5,18	3,11-6,51	3,7	202
Benzo (a) anthracène	56-55-3	5,61	6,30	4,19	228
Chrysène	218-01-9	5,91	5,3	4,19	228
Benzo (b) fluoranthène	205-99-2	6,12		5	252
Benzo (k) fluoranthène	207-08-9	6,84	5,74-5,99	4,88	252
Benzo (a) pyrène	50-32-8	6,50	6,26	4,7	252
Pérylène	198-55-0	5,3		4,88	252
Dibenzo (ah) anthracène	53-70-3	6,50	5,20-6,52	5,6	278
Benzo (ghi) perylène	191-24-2	7,10	6,20-6,26	5,57	268
Indéno (123-cd) pyrène	193-39-5	6,58	6,8	5,57	276

Les HAP sont photo-sensibles, mais très peu dégradés par l'action microbienne. Cette stabilité vis-à-vis de la dégradation est fonction de l'arrangement des cycles, les HAP angulaires étant plus stables que les linéaires. L'origine des HAP peut également influencer sur leur sensibilité à la dégradation. La combustion de biomasse et de carburants/combustibles fossiles produit des aérosols de tailles et de propriétés physiques très variées. Ces différences affectent tant leurs voies de dispersion que la protection apportée aux produits de combustion contenus dans les aérosols. Le niveau de protection dépend de la taille de la particule, de sa couleur (une particule claire est plus sensible à la photodégradation), et du degré « d'attache » à la particule (un HAP « encapsulé » dans la particule sera plus protégé que s'il est simplement adsorbé à sa surface). Des HAP encapsulés dans des particules de suie, bitume, pneus, asphalte, charbon etc... seront ainsi moins sensibles à la dégradation, car moins accessibles aux microorganismes (Bouchez, Blanchet *et al.*, 1996).

La persistance des HAP est fonction de leur poids moléculaire. Dans des sédiments de rivières (Quantin, Joner *et al.*, 2005) ont observé qu'en conditions anaérobies la dégradation des HAP est très lente et concerne surtout les composés légers (3 cycles).

1.2.1.4 L'identification des sources pyrolytiques ou pétrolières

L'identification de sources de HAP est importante pour la mise en place de mesures visant à limiter leurs émissions.

Les critères cinétiques et/ou thermodynamiques, et la nature de la matière organique commandent la distribution des HAP dans l'environnement. Dans les sédiments, l'identification des sources est peu aisée à cause de la coexistence de plusieurs sources (différentes sources pyrolytiques, contamination pétrolière ou diagenèse précoce). De plus, des propriétés physico-chimiques comme la réactivité chimique des HAP sont à prendre en compte (photooxydation, oxydation par les microbes) car elles peuvent modifier la signature originale des sources.

Des facteurs de corrélation peuvent être calculés entre les concentrations individuelles des HAP afin de déterminer s'ils proviennent de la même source ou non. Des indices moléculaires basés sur les propriétés physico-chimiques (cinétique, thermodynamique, volatilité, solubilité dans l'eau, hydrophobicité,...) des HAP ont été développés pour identifier les sources. En associant plusieurs indices, il est possible de cerner les processus qui ont généré les HAP dans la matrice environnementale étudiée (Soclo, Garrigues *et al.*, 2000). Ils sont calculés en faisant des ratios entre isomères, et entre les groupes d'HAP légers et lourds.

Les composés de masses molaires 178, 202, 228 et 276 sont généralement utilisés pour identifier les sources de HAP. Pour chaque groupe d'isomères, des interprétations des ratios ont été définies (Yunker, Macdonald *et al.*, 2002).

- Les isomères de masses molaires 178 et 202

Pour les composés de masse molaire 178, les ratios d'isomères souvent cités dans la littérature sont : Phénanthrène/Anthracène, et Anthracène/(Anthracène + Phénanthrène). Le phénanthrène (3 cycles) est thermodynamiquement plus stable que l'anthracène.

Phénanthrène/Anthracène : Les HAP d'origine pétrolière sont identifiés par un ratio supérieur à 15 (Soclo, Garrigues *et al.*, 2000).

Anthracène/ (Anthracène+Phénanthrène) : Un ratio inférieur à 0,10 est indicateur de HAP de source pétrolière, tandis qu'au delà de 0,10, il indique une prédominance des HAP produits par pyrolyse.

Pour les composés de masse molaire 202, les ratios d'isomères utilisés sont : Fluoranthène/pyrène et Fluoranthène/(Fluoranthène+Pyrene). Le pyrène et le fluoranthène sont caractéristiques des HAP produits à haute température par condensation de composés aromatiques de poids moléculaire plus faible. Dans les processus de combustion incomplète, le pyrène est plus stable que le fluoranthène. Ce dernier est considéré comme un bon indicateur de pollution des environnements impactés par des activités urbaines et industrielles.

Fluoranthène/pyrène : Un ratio supérieur à 1 est indicateur de HAP provenant d'une source pyrolytique (Basheer, Obbard *et al.*, 2003; Benlahcen, Chaoui *et al.*, 1997).

Fluoranthène/(Fluoranthène+Pyrène) : 0,5 est généralement considéré comme la valeur de transition entre source pétrolière et pyrolytique, mais elle n'est pas fixe. La plupart des échantillons d'origine pétrolière ont un ratio inférieur à 0,5, et ceux ayant subi des processus de combustion ont un ratio supérieur à 0,5. Cependant, les processus de combustion de l'essence, du fioul, et du pétrole brut, ainsi que les émissions de voitures et de camions à moteurs diesel présentent des ratios inférieurs à 0,5. L'utilisation de ce ratio est rendue moins aisée par les différences de composition en HAP des combustibles fossiles d'une formulation à l'autre. Au final, la valeur de transition source pétrolière/combustion est plus proche de 0,4 que de 0,5. Des ratios compris entre 0,4 et 0,5 peuvent être indicateurs de HAP produits par des émissions des voitures, ou par la combustion du pétrole brut. Les ratios supérieurs à 0,5 sont caractéristiques de HAP produits par la combustion de la végétation, du bois, ou du charbon (Yunker, Macdonald *et al.*, 2002).

- Les isomères de masses molaires 228 et 276

Pour les composés de masse molaire 228, le ratio Chrysène/Benzo(a)anthracène est cité dans la littérature (Soclo, Garrigues *et al.*, 2000). Le chrysène et le benzo(a)anthracène proviennent des processus de combustion de la matière organique à haute température. Un ratio inférieur à 1 est indicateur des processus de combustion. Cependant, quand les processus de maturation de la matière organique interviennent pendant la sédimentation, le rapport s'inverse car le chrysène est thermodynamiquement plus stable que le Benzo(a)anthracène. Le rapport Benzo(a) anthracène/228 est aussi cité par (Yunker, Macdonald *et al.*, 2002). Deux valeurs de transition ont été retenues pour la détermination de l'origine des HAP. Un rapport inférieur à 0,2 indique des HAP d'origine pétrolière, tandis que s'il est de 0,35, les HAP sont formés par combustion (Tableau 3).

Dans le cas des isomères de masse molaire 276, le ratio Indéno[1, 2,3-cd] pyrène / (Indéno[1, 2,3-cd] pyrène +Benzo (ghi) Perylène) est utilisé. Les valeurs de transition retenues sont 0,2 et 0,5. Comme dans le cas du ratio des isomères de masse molaire 228, un rapport inférieur à 0,2 indique des HAP d'origine pétrolière, tandis qu'au delà de 0,5 on conclut à une formation des HAP par combustion.

- Ratio HAP légers/HAP lourds

La signature pyrolytique ou pétrolière des HAP peut également être estimée à partir du ratio HAP légers/HAP lourds. Les HAP dont la structure comporte jusqu'à quatre cycles aromatiques sont considérés comme légers. Au delà de quatre cycles, on parle de HAP lourds (Wenzl, Simon *et al.*, 2006). Les HAP dérivés du pétrole ont un faible poids moléculaire. Il s'agit du naphthalène, de l'anthracène, et du fluorène. Ceux dérivés des combustions incomplètes ont en majorité un poids moléculaire plus élevé comme le pyrène, le benzo[k]fluoranthène, le benzo[b]fluoranthène, et l'indénol [1, 2,3-cd] pyrène.

Tableau 3: ratios utilisés pour déterminer la source pétrolière ou pyrolytique des HAP (Basheer, Obbard *et al.*, 2003; Benlahcen, Chaoui *et al.*, 1997; Soclo, Garrigues *et al.*, 2000; Yunker, Macdonald *et al.*, 2002)

Masses molaires des isomères	Ratios	Valeurs	Source
178	Phe/Ant	>15	Pétrolière
	Ant/(Phe+Ant)	<0,1 >0,1	Pétrolière Pyrolytique
202	Fluo/Pyr	>1	Pyrolytique
		<0,4	Pétrolière
	Fluo/(Fluo+Pyr)	Entre 0,4 et 0,5 >0,5	Combustion du pétrole brut et émissions de véhicules Combustion incomplète de la végétation, du charbon, et du bois
228	Chrys/Benzo(a)ant	<1 >1	Pyrolyse Diagénèse
		<0,20	Pétrolière
	Benzo(a)ant/228	Entre 0,20 et 0,35 >0,35	Pétrolière ou combustion (mixte) Combustion
276		<0,20	Pétrolière
	IP/(IP+Bghi)	Entre 0,20 et 0,50 >0,5	Emissions des véhicules, et combustion du pétrole brut Combustion de la végétation, du bois et du charbon

1.2.1.5 Cas du pérylène

Le pérylène (Figure 2) fait partie des HAP détectés dans l'environnement, mais uniquement dans les sédiments. Il ne fait pas partie de la liste des HAP retenus comme polluants prioritaires par l'US EPA. Son profil dans les sédiments récents est différent de celui généralement observé pour les HAP d'origine anthropique, qui représentent la majorité des HAP quantifiés dans les matrices aquatiques. Tandis que les teneurs en HAP d'origine anthropique augmentent des sédiments profonds vers les sédiments de surface, plusieurs études montrent que les teneurs en pérylène sont plus importantes dans les sédiments anciens.

Cela signifierait qu'il est formé in situ, après le dépôt des sédiments (Jiang, Alexander *et al.*, 2000; Silliman, Meyers *et al.*, 2001).

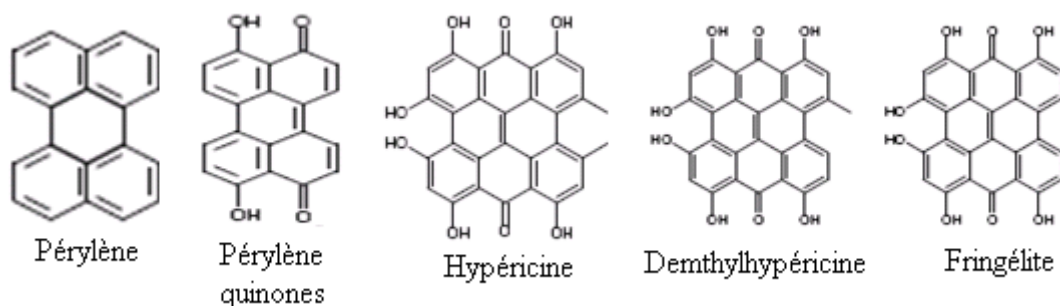


Figure 2: structures du pérylène et de ses précurseurs supposés – (Grice, Lu *et al.*, 2009)

Il serait formé par la dégradation microbienne de précurseurs d'origine terrigène, comme les pérylènequinones, des pigments noirs présents dans les plantes, les champignons ou les insectes (Grice, Lu *et al.*, 2009; Jiang, Alexander *et al.*, 2000). Sur la base de cette hypothèse, il est utilisé comme un marqueur de l'origine terrestre du carbone organique des sédiments. A cet effet, les ratios pérylène/ Σ (HAP) et pérylène/ Σ (HAP à 5 cycles) peuvent être utilisés dans les sédiments récents (Soclo, Garrigues *et al.*, 2000). Mais la possible existence de précurseurs aquatiques n'est pas écartée (Silliman, Meyers *et al.*, 2001; Silliman, Meyers *et al.*, 2000).

I.2.2 Les Polychlorobiphényles

I.2.2.1 L'origine

Les Polychlorobiphényles (PCB) sont des composés aromatiques de synthèse. Ils ont été produits de 1930 à la fin des années 70 aux Etats-Unis, de 1954 à 1972 au Japon, jusqu'en 1974 en Chine, jusqu'au début des années 80 en Europe, et jusqu'en 1993 en Russie (UNEP, 2004). La production mondiale cumulée de PCB a été estimée entre 0,75 et 2 millions de tonnes (Breivik, Sweetman *et al.*, 2002; UNEP, 2004).

Leurs excellentes propriétés diélectriques, leur longue durée de vie, leur ininflammabilité, et leur résistance aux dégradations thermique et chimique ont fait des PCB des produits très utilisés dans l'industrie à l'échelle mondiale. Ils ont été fabriqués pour être utilisés dans des équipements électriques, des échangeurs de chaleur, et dans des systèmes hydrauliques. Ils représentaient jusqu'à 70% des composés employés dans la formulation des fluides hydrauliques, des fluides pour transformateurs ou des fluides thermiques. Les autres applications industrielles des PCB sont présentées dans le Tableau 4.

Tableau 4: Classification par l'OMS des applications industrielles des PCB (UNEP, 2004)

Systèmes complètement clos	Systèmes essentiellement clos	Systèmes ouverts
Transformateurs électriques, condensateurs électriques, cumulateurs, relais et autres matériels électriques, câbles électriques, moteurs électriques, électroaimants	Systèmes hydrauliques, systèmes de transfert de chaleur (appareils de chauffage, échangeurs de chaleur)	Plastifiant dans le PVC, le néoprène, dans les caoutchoucs synthétiques ; constituants des peintures, des produits de revêtement, d'encres, de papiers, d'adhésifs ; de lubrifiants, de matériaux d'étanchéité et de calfatage, additifs dans les pesticides, retardateur de flamme dans les tissus, moquettes, mousses polyuréthanes, lubrifiants dans les huiles utilisées pour les microscopes, les garnitures de freins, les moteurs

Les PCB étaient rarement utilisés purs. Il s'agissait de mélanges de congénères, obtenus notamment par la chloration de biphényles, jusqu'à un pourcentage ciblé de chlore en poids. Ces mélanges contenaient certaines impuretés, comme les polychlorodibenzofuranes (PCDF) et les naphthalènes chlorés. Ils étaient souvent associés à des solvants comme les tri- ou les tétrachlorobenzènes. Les PCB mélangés à des tri- ou tétrachlorobenzènes étaient appelés « askarels ». Les PCB étaient commercialisés sous différentes appellations : Apirolio (Italie), Aroclor (Etats-Unis), Clophen (Allemagne), Delor (Tchécoslovaquie), Elaol (Allemagne), Fenchlor (Italie), Kanechlor (Japon), Phenoclor (France), Pyralène (France), Pyranol (Etats-Unis), Pyroclor (Etats-Unis), Santotherm (Japon), Sovol ou Sovtol (URSS). Les Aroclor, produits par Monsanto, représentaient plus de la moitié des mélanges commerciaux de PCBs (Breivik, Sweetman *et al.*, 2002). Dans leur désignation, un nombre à quatre chiffres suit le terme « Aroclor ». Les deux premiers chiffres sont 1 et 0 ou 1 et 2. Le nombre 12 désigne un Aroclor normal, le nombre 10 un produit de distillation d'un Aroclor. Les deux chiffres suivants du code à quatre chiffres indiquent le pourcentage pondéral de chlore dans le mélange. Ainsi, un Aroclor 1254 contient environ 54 % de chlore en poids. Différents Aroclor ont été utilisés pour différentes applications jusqu'à l'interdiction des PCB. Parmi les principaux, le 1260 et le 1254 ont été utilisés avant les années 1950. Entre 1950 et 1960, l'Aroclor 1242 a été le plus commercialisé avant d'être remplacé en 1971 par le 1016 (Fiedler, 1998).

1.2.2.2 Les risques et réglementations

Les préoccupations environnementales concernant les PCB sont apparues à la fin des années 1960, lorsqu'un scientifique suédois les a identifiés comme étant la principale cause des problèmes de reproduction chez les oiseaux (Jensen, 1966). Cette activité de perturbateur endocrinien a également été rapportée chez l'homme (Abraham, Nogales *et al.*, 2002). Les PCB peuvent aussi induire des lésions au niveau des organes après une exposition importante (Borja, Marie *et al.*, 2005; Breivik, Sweetman *et al.*, 2002). Cette prise de conscience des risques a dans un premier temps entraîné une modification de la composition des mélanges commerciaux de PCB, avant leur interdiction totale. Au début des années 1970, les PCB substitués par moins de quatre atomes de chlore ont été préférés aux congénères les plus substitués (Breivik, Sweetman *et al.*, 2002; Fiedler, 1998).

Les PCB sont classés par l'agence internationale pour la recherche contre le cancer (IARC en anglais) comme probablement cancérogènes. L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a établi depuis 1997, des facteurs d'équivalence de toxicité pour 12 congénères, en raison de leur toxicité similaire à celle de la dioxine (PCB coplanaires : 77, 81, 105, 114, 118, 123, 126,

156, 157, 167, 169 et 189) (WHO, 2000). Ils sont visés par des législations européennes sur l'eau et les denrées alimentaires, et sont classés dans la catégorie des Polluants Organiques Persistants (POPs) visés par des conventions internationales (Protocole d'Aarhus 1998, Stockholm 2001). La Convention de Stockholm distingue deux catégories de PCB :

- les PCB produits de façon intentionnelle, dont la production et l'utilisation doivent être éliminées et qui, à l'état de déchets, doivent être gérés et éliminés d'une manière écologiquement rationnelle.
- Les PCB produits de façon non intentionnelle, pour lesquels doivent être prises des mesures spécifiques visant à réduire le volume total des rejets d'origine anthropique, « dans le but de réduire leur volume au minimum et, si possible, de les éliminer à terme » (UNEP, 2004).

Au Cameroun, il n'existe pas de législation sur les PCB (Ngassoum and Hamani, 2010). Conformément aux mesures établies par la Convention de Stockholm, et dans le cadre de sa mise en œuvre, une évaluation préliminaire des équipements contenant les PCB aurait commencé en 2005 dans deux des dix provinces du pays (Centre et Littoral) (CAPANET, 2005; Ngassoum and Hamani, 2010).

1.2.2.3 Les propriétés

Les PCB possèdent une structure biphényle avec deux cycles benzéniques, liés par une seule liaison carbone – carbone. Une partie ou l'ensemble des atomes d'hydrogène peut être substitué par des atomes de chlore (Figure 3). La formule chimique des PCB est $C_{12}H_{10-n}Cl_n$, n étant compris entre 1 et 10.

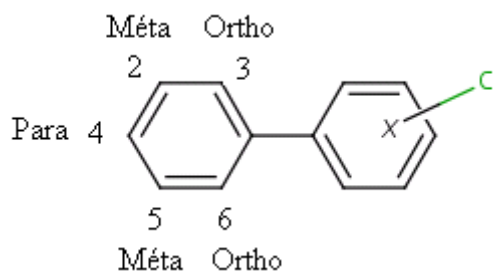


Figure 3: Formule des PCB

En théorie, à partir des 10 homologues, 209 congénères sont possibles en fonction de la position occupée par les atomes de chlore. Mais seulement 130 ont été identifiés dans les produits commerciaux. Une nomenclature des PCB a été adoptée par l'IUPAC (International Union of Pure Chemistry) pour identifier les différents congénères (Breivik, Sweetman *et al.*, 2002; WHO, 2000). Les congénères toxiques possèdent entre 5 et 10 atomes de chlore.

Les PCB sont des composés semi – volatils (Batterman, Chernyak *et al.*, 2009). Ils présentent un caractère hydrophobe et lipophile (Tableau 5), qui permet leur accumulation dans les tissus biologiques. Ils ont été retrouvés en quantités importantes dans les poissons, dans les viandes et dans les produits laitiers des la fin des années 1960. Ce constat fait de la consommation de nourriture, la voie majeure d'exposition de la population aux PCB. Ils ont également été retrouvés dans les tissus de fœtus, et dans le placenta. Ils ont donc la capacité de traverser la barrière placentaire.

Tableau 5: Propriétés physicochimique des PCB (Borja, Marie et al., 2005; Brunet, 2007; Fiedler, 1998; HSDB, 2007)

N°CAS	Log Kow	Pression de vapeur (mmHg)	Solubilité dans l'eau (ppm)
1336-36-3	2,8 à 8,26	$4,06 \times 10^{-3}$ à $7,71 \times 10^{-5}$	0,007 à 6

Malgré l'arrêt de leur production, les PCB sont toujours détectés dans les matrices environnementales. Leurs vitesses de dégradation microbienne sont lentes notamment à cause du nombre important de congénères, de leur faible biodisponibilité et de leur toxicité. Plus le degré de chloration de la molécule est important, plus elle est persistante. Dans l'atmosphère, ils se trouvent sous forme gazeuse et sous forme particulaire. Les sols sont des sites d'accumulation et des sources secondaires.

I.2.3 Les Alkylphénols simples : 4 nonylphénol et para – tert -octylphénol

I.2.3.1 L'origine

Les alkylphénols dits « simples » (AP), tel que le 4-nonylphénol (NP) et le para-tert-octylphénol (OP), sont des composés xénobiotiques synthétisés par réaction d'alkylation entre un alcane et un phénol. Ces alkylphénols sont ensuite majoritairement utilisés pour la fabrication d'alkylphénols polyéthoxylés (APEO) par réaction d'éthoxylation avec un ou plusieurs oxydes d'éthylène qui vont former la chaîne éthoxylée. La longueur de cette chaîne (n), pouvant atteindre 50 unités éthoxylées, variera en fonction du nombre d'oxydes d'éthylène qui auront réagi avec l'alkylphénol.

Ils sont aussi utilisés dans les préparations des résines phénoliques, des polymères, des stabilisateurs de chaleur, des antioxydants et des agents de séchage présents dans les peintures. Le nonylphénol représente la majorité des nonylphénols (80 %) dans les mélanges techniques commerciaux.

En condition anaérobie, les AP sont formés par la dégradation des APEO, introduits dans le milieu récepteur via les rejets industriels et domestiques, et agricoles. Les nonylphénols éthoxylés (NPEO) subissent un processus de biodégradation complexe récapitulés sur la Figure 4 (Giger, Gabriel *et al.*, 2009). Ce processus biologique conduit à la formation de nonylphénol et d'éthoxylates de degré inférieur (diéthoxylate NP₂EO puis monoéthoxylate NP₁EO). Le NP serait le composé final de dégradation. En condition aérobie, les NPEO sont transformés en acide nonylphénoxy-éthoxyacétique (NP₂EC), puis en acide nonylphénoxy acétique (NP₁EC) et en NP. La biodégradation des octylphénols éthoxylés (OPEO) est similaire à celle des NPEO.

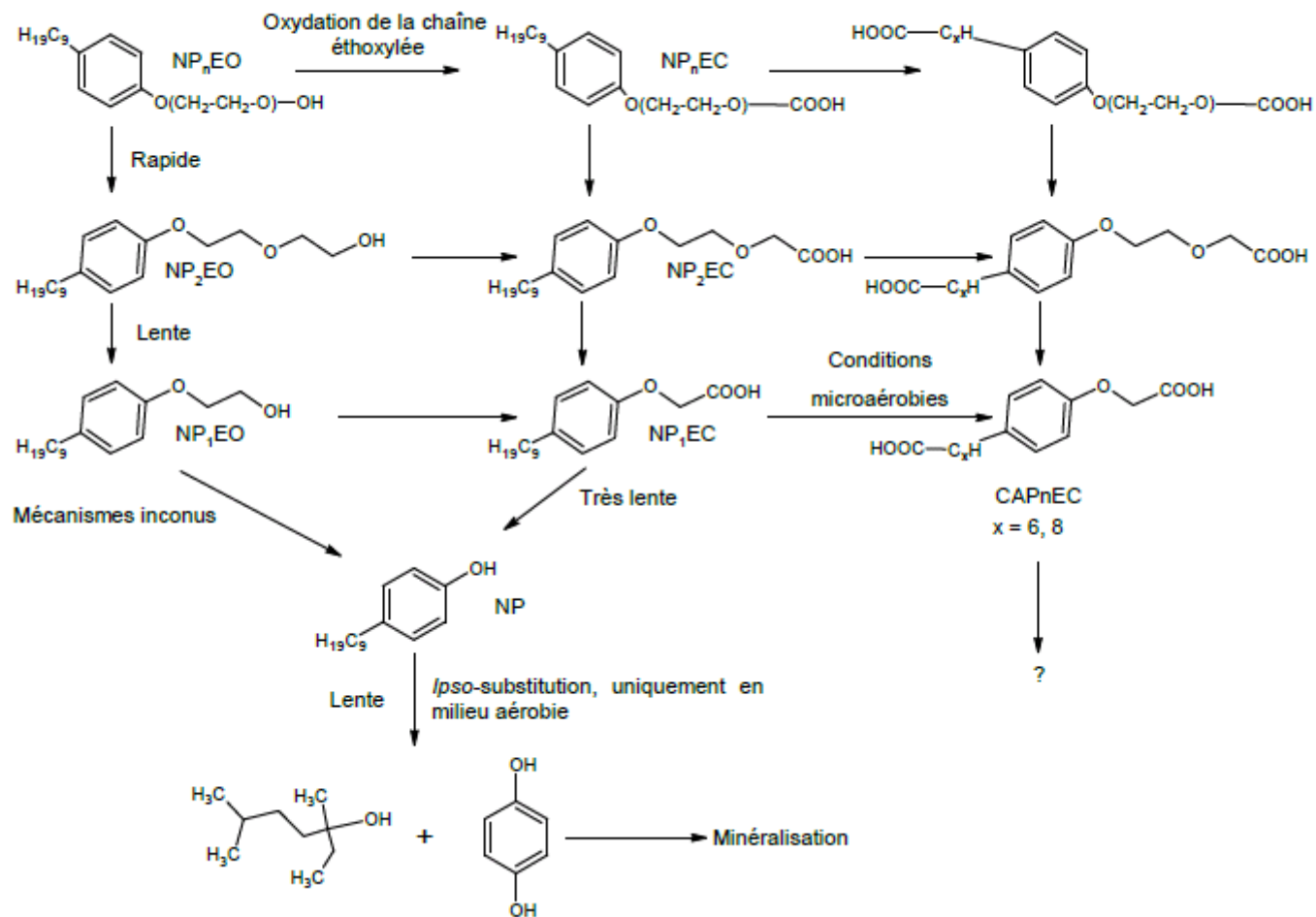


Figure 4: Schéma récapitulatif de la biodégradation des alkylphénols éthoxylés (Giger, Gabriel et al., 2009)

1.2.3.2 Les risques et réglementations

La toxicité des AP a été mise en évidence dès les années 1980 (Giger, Gabriel *et al.*, 2009). Ils s'avèrent être plus toxiques que les composés parents, autant pour la faune et la flore aquatiques, que pour les hommes. D'après plusieurs études, les AP sont des perturbateurs endocriniens car ils peuvent mimer l'action des œstrogènes en interagissant avec leur récepteur (Arditsoglou and Vousta, 2008; Becue and Nguyen, 2005; Lintelmann and Katayama, 2003). Des travaux ont également soulevé des préoccupations pour la santé humaine : une détérioration de l'expression génique, du développement et du fonctionnement des cellules humaines mises en présence de nonylphénols a été observée. La toxicité de ces molécules est amplifiée par leur caractère lipophile responsable de leur bioaccumulation le long de la chaîne trophique (Correa-Reyes, Viana *et al.*, 2007).

La volonté de réduire la présence de ces composés dans le milieu récepteur a conduit à l'adoption de mesures réglementaires depuis plusieurs années en Europe, et en Amérique du Nord (Becue and Nguyen, 2005; Giger, Gabriel *et al.*, 2009). En 1998, la réunion ministérielle de la commission OSPAR s'est accordée sur l'objectif de cesser les rejets, les émissions et les pertes de toutes les substances dangereuses dans l'environnement marin d'ici 2020. Les nonylphénols et les nonylphénols éthoxylates (NP/NPEO) ont été inclus sur la première liste de substances nécessitant une action prioritaire pour atteindre cet objectif. Le NP et l'OP font partie des 33 substances prioritaires de la directive cadre sur l'eau de l'Union Européenne. Les NP ont fait l'objet en 2005 d'une interdiction d'emploi et de mise sur le marché pour certains usages : produits de nettoyage, traitement des textiles, usinage des métaux, fabrication du papier, produits cosmétiques ou d'hygiène, ingrédients dans les formulations de pesticides et de biocides (Bressy, 2010; Giger, Gabriel *et al.*, 2009). L'OP a récemment été ajouté sur la liste des substances visées par le règlement REACH (ChemSec, 2011).

1.2.3.3 Les propriétés

Le 4 nonylphénol (NP) englobe un mélange complexe de plusieurs isomères de nonylphénols à chaîne ramifiée, substitués en position 4 sur le noyau benzylique (Bester, Theobald *et al.*, 2001). Le terme octylphénol (OP) désigne uniquement le 4-tert-octylphénol. Pour les OP, seul cet isomère intervient en usage industriel (Becue and Nguyen, 2005).

Les formules semi-développées de ces deux composés sont présentées sur la Figure 5.

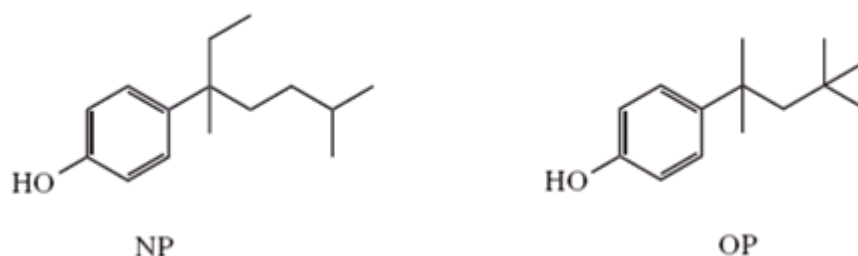


Figure 5: Formules du NP et de l'OP

Les AP sont des molécules organiques hydrophobes, qui ont des log Kow élevés (Tableau 6). Ils ont tendance à s'adsorber sur les sols et sur les sédiments (Ying, Williams *et al.*, 2002). Mais du fait de la présence de la fonction alcool qui augmente l'affinité de la molécule pour

l'eau, ils ont une solubilité dans l'eau plus importante que celle d'autres molécules hydrophobes : la solubilité dans l'eau de l'OP est de 12,6 mg/l, et celle du NP est de 5,43 mg/l (à 20 °C). Seulement 20 % du NP seraient retrouvés dans la phase particulaire, contre 80 % dans l'eau elle-même (Becue and Nguyen, 2005).

Tableau 6: Propriétés physicochimiques des AP (Becue and Nguyen, 2005; Lintelmann and Katayama, 2003; Ying, Williams et al., 2002)

	CAS	Formule	Log Kow	Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	Solubilité dans l'eau (mg.l ⁻¹ à 25°C)
NP	84852-15-3	C ₁₅ H ₂₄ O	4,2-4,48	220	5,43
OP	140-66-9	C ₁₄ H ₂₂ O	4,12	206	12,6

I.2.4 Les parabènes

I.2.4.1 L'origine

Les parabènes et leurs sels sont très utilisés depuis 1924 en tant que conservateurs pour empêcher la croissance des champignons et des bactéries. Leur usage à l'échelle mondiale a été favorisé par leur faible toxicité, leur inertie, leur efficacité sur une large gamme de pH, leur large spectre d'action, leur biodégradabilité, et leur faible coût.

Ils sont fabriqués à partir de l'acide benzoïque, et sont souvent dilués dans un solvant, le phénoxyéthanol, qui est lui-même un conservateur. Ils agiraient en perturbant les systèmes membranaires ou en inhibant la synthèse d'ADN, d'ARN, ou d'enzymes clés comme les ATPases et les phosphotransférases de certaines espèces bactériennes (Valkova, Lepine *et al.*, 2001). L'action antimicrobienne et antifongique des parabènes augmente avec la longueur de la chaîne alkyle, tandis que la solubilité dans l'eau décroît. Chaque parabène présente donc des activités antimicrobiennes spécifiques. Celles – ci sont optimisées en mélangeant les composés. Deux parabènes à chaîne courte utilisés ensemble présentent une efficacité importante (Panussa and Gagliardi, 2008). Par exemple, le méthylparabène et le propylparabène qui sont les parabènes les plus utilisés, sont très souvent employés ensemble à cause de leur action synergique (Ciuvasovaite, Adomaviciute *et al.*, 2007; Núñez, Tadeo *et al.*, 2008). Ce mélange est également justifié par les propriétés physico-chimiques de ces deux composés. Le propylparabène aurait un spectre d'action plus large que le méthylparabène. Mais ils sont toujours associés dans les formulations commerciales car le méthylparabène est le plus soluble dans l'eau, soit 2,5 g/l contre 500 mg/l pour le propyle parabène (Valkova, Lepine *et al.*, 2001).

Les parabènes sont usuellement trouvés dans les composés suivants (Eriksson, Andersen *et al.*, 2008) :

- les produits cosmétiques tels que les crèmes dépilatoires, les gels douche, les shampooings, crèmes solaires, les dentifrices, les déodorants, les lotions après rasage, les poudres, les savons, les rouges à lèvres, les teintures capillaires.
- Les produits de soin comme les gouttes nasales, ophtalmologiques et auriculaires, les aérosols, les potions et les sirops, les pansements, les ovules et les suppositoires, les solutions injectables, les dentifrices, les bains de bouche, les déodorants.
- Les aliments comme les assaisonnements, les œufs de poisson, les conserves de poisson, les crèmes, les gelées, les jambons, les jus de fruits, les préparations à base de

lait, les sauces industrielles, les sirops, les viandes hachées. Ils y sont utilisés comme additifs (principalement E200, E202-203, E210, E214 à E219).

- Les colles, les cirages, les huiles et les graisses industrielles, les textiles et les peintures.
- Les matériaux de construction et d'ameublement intérieur des maisons.

1.2.4.2 Les risques et réglementations

Pendant longtemps, les parabènes ont été considérés comme des conservateurs peu toxiques. Mais depuis plusieurs années, ils sont classés dans le groupe des perturbateurs endocriniens. Les parabènes auraient une activité œstrogénique 1000 à 100000 fois plus faible que celle des œstrogènes, en particulier le 17 β -œstradiol (Routledge, Parker *et al.*, 1998). Cette activité se traduirait par une perturbation du gradient de potassium dans les cellules, et de l'expression des gènes œstrogènes dépendant par blocage du récepteur du 17 β -œstradiol (Guadarrama, Fomine *et al.*, 2008; Routledge, Parker *et al.*, 1998). D'après les travaux de (Guadarrama, Fomine *et al.*, 2008) le groupement phénolique des parabènes serait reconnu par le récepteur des œstrogènes qui en possèdent également dans leur structure (Figure 6).

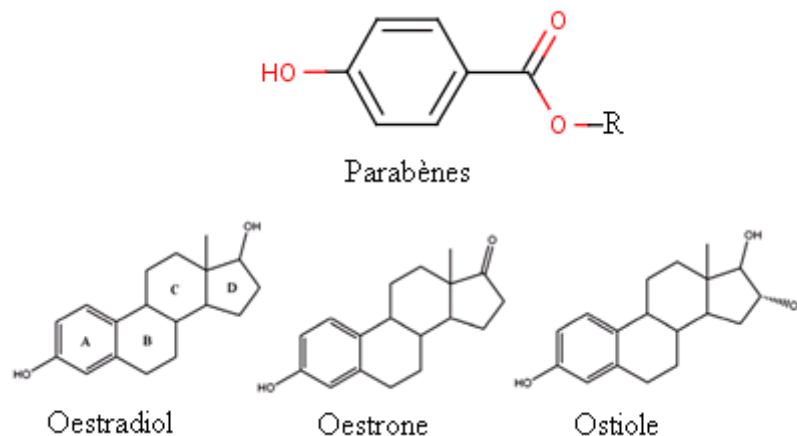


Figure 6: Structures des parabènes et des œstrogènes (Guadarrama, Fomine *et al.*, 2008)

L'activité œstrogénique des parabènes dépendrait de la longueur et du nombre de ramifications de la chaîne alkyle, celle des composés à chaîne courte étant plus faible que celle des composés à longue chaîne ou ramifiés (Núñez, Tadeo *et al.*, 2008; Routledge, Parker *et al.*, 1998).

Les parabènes soulèvent également des questions quant à leur capacité de bioaccumulation et aux potentiels effets toxiques, pouvant survenir après une exposition chronique à de faibles concentrations. En effet, lorsque le méthylparabène a été retrouvé dans des tumeurs cancéreuses du sein chez l'humain, le débat scientifique sur l'existence d'un lien entre l'occurrence des cancers et une exposition chronique à de faibles concentrations de ces produits s'est accru. Des travaux ont aussi montré qu'en présence de faibles concentrations d'autres perturbateurs endocriniens présentant également une faible activité œstrogénique, comme le Bisphénol A, l'activité endocrinienne des parabènes était exacerbée.

La quantité de parabènes utilisée dans les cosmétiques et dans la nourriture est soumise à des normes. La directive européenne 76/768/EC autorise l'usage des parabènes dans les

cosmétiques à une concentration maximale de 0,4% (m/m) pour un parabène utilisé individuellement et de 0,8% (m/m) en cas de mélange (Han, He *et al.*, 2008; Núñez, Tadeo *et al.*, 2008).

1.2.4.3 Les propriétés

«Parabènes» est le terme commercial utilisé pour désigner les esters de l'acide parahydroxybenzoïque (Figure 7).

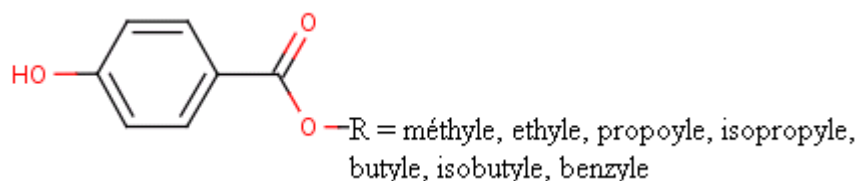


Figure 7: Formule semi-développée des parabènes

Les substituants sont les groupes alkyles allant du méthyle au butyle, et le groupe benzyle. Les parabènes les plus courants sont : le méthylparabène, l'éthylparabène, le propylparabène et le butylparabène. L'hydrophobicité augmente avec la longueur de la chaîne (Tableau 7).

Tableau 7: Propriétés physico-chimique des parabènes (Dobbins, Usenko *et al.*, 2009; Eriksson, Andersen *et al.*, 2008; HSDB, 2007; Yamamoto, Watanabe *et al.*, 2007)

Composés	CAS	Formule	Log Kow	Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	Solubilité dans l'eau (mg.l ⁻¹ à 25°C)
Méthylparabène (MeP)	99-76-3	C ₈ H ₈ O ₃	1,96	152,15	2,5*10 ³
Ethylparabène (EtP)	120-47-8	C ₉ H ₁₀ O ₃	2,47	166,17	885
Propylparabène (PrP)	94-13-3	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	3,04	180,20	500
Isopropylparabène (iPrP)	4191-73-5	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	2,20	180,20	
Butylparabène (BuP)	94-26-8	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	3,57	194,23	207
Isobutylparabène (iBuP)	4247-02-3	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	3,27	194,23	
Benzylparabène (BzP)	94-18-8	C ₁₄ H ₁₂ O ₃	3,61	228,24	

Les travaux de (Madsen, 2001) effectués en laboratoire montrent que les parabènes seraient biodégradables sous conditions aérobies (> 89%). En condition anaérobie, l'auteur indique qu'ils ne seraient que partiellement dégradés. Le MeP serait le composé le plus dégradé, à près de 40%, tandis que le PrP ne serait dégradé qu'à 18%.

Les parabènes seraient très bien éliminés dans les stations d'épuration avec une efficacité de 96 à 99% par les systèmes de traitement conventionnels des STEP (Lee 2005 ; Yamamoto 2007).

I.2.5 Le triclosan

I.2.5.1 L'origine

Breveté en 1964, le triclosan est utilisé comme agent antibactérien contre les bactéries gram-plus et gram-moins (Adolfsson-Erici, Pettersson *et al.*, 2002). Il inhiberait la biosynthèse des lipides, en mimant l'action du substrat de l'enzyme enoyl – acyl réductase, chargée de catalyser la dernière étape limitante de la synthèse des acides gras (Levy, Roujeinikova *et al.*, 1999).

En 2004, il faisait partie de la liste des substances chimiques produites dans des quantités supérieures à 1000 tonnes par an, dans au moins un pays membre de l'Organisation de Coopération et de Développement Economiques (OECD, 2004). Il est principalement commercialisé par Ciba – Geigy sous les noms Irganon DP 300 et Irganon MP (Singer, Muller *et al.*, 2002).

Au moins 1500 formulations de produits de soins corporels contiennent du triclosan (Adolfsson-Erici, Pettersson *et al.*, 2002; Cantwell, Wilson *et al.*, 2010). Il est donc présent dans de nombreux produits de consommation courante tels que les dentifrices, les bains de bouche, les savons, les shampooings, les produits cosmétiques. Il sert aussi de conservateur et d'antiseptique dans les produits médicaux, dans les détergents, dans les textiles (chaussettes et sous vêtements). Les fibres imprégnées et les polymères sont commercialisés sous les noms Ultra-Fresh, Amicor, Microban, Monolith, Bactonix et Sanitized. Il est également présent dans les plastiques alimentaires (Cantwell, Wilson *et al.*, 2010; Ye, Bishop *et al.*, 2008).

I.2.5.2 Les risques et réglementations

Les préoccupations vis-à-vis de la présence du triclosan dans l'environnement sont dues :

- à ses propriétés de bioaccumulation dans les graisses, et de persistance dans le milieu récepteur où il est adsorbé sur les sédiments (Canosa, Rodríguez *et al.*, 2006a; Cantwell, Wilson *et al.*, 2010) ;
- à la formation de sous produits plus lipophiles et plus persistants comme le méthyle triclosan, les dioxines et les phénols chlorés par méthylation et par photolyse, par incinération des déchets solides comme les boues séchées de stations d'épuration contaminées, et par réaction du triclosan présent dans les vêtements, les plastiques et certains produits de soins corporels, avec l'eau du robinet contenant des chlorures (Canosa, Morales *et al.*, 2005; Canosa, Rodriguez *et al.*, 2006b);
- aux potentiels effets toxiques à long terme sur des écosystèmes sensibles. Il est déjà avéré qu'il est toxique pour certains organismes aquatiques (EC50 pour la truite en arc-en-ciel : 350µg/l, pour la daphnie : 390µg/l, et pour les algues : 1,5µg/l) (Adolfsson-Erici, Pettersson *et al.*, 2002). A de très faibles concentrations, il perturbe le fonctionnement des hormones thyroïdiennes d'amphibiens (Canosa, Perez-Palacios *et al.*, 2007) ;
- au possible développement d'une résistance des bactéries à ce produit et à ses dérivés (Singer, Muller *et al.*, 2002) ;
- et au fait qu'il a été retrouvé chez l'homme dans le lait et dans le plasma (Bester, 2003).

Le TCS n'est inscrit ni sur la liste des produits chimiques de la Convention de Rotterdam sur la procédure de consentement préalable en connaissance de cause (PIC) applicable à des produits dangereux commercialisés à l'échelle internationale, ni sur celle de la Convention de Stockholm sur les polluants persistants. La concentration de TCS tolérée dans les produits cosmétiques fixée par l'Union Européenne est de 0,3% (m/m). Au Japon, cette concentration est de 0,1% (NICNAS, 2006).

1.2.5.3 Les propriétés

Le triclosan (TCS) (5-chloro-2(2, 4,-dichlorophenoxy)phenol ; CAS : 3380-34-5) est un composé aromatique chloré de synthèse (Figure 8).

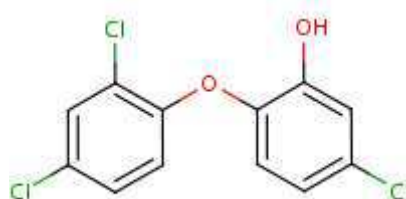


Figure 8: Formule semi-développée du triclosan

Ses propriétés sont présentées dans le Tableau 8. Les log Kow et log Koc élevés le classent dans le groupe des composés lipophiles.

Tableau 8: Propriétés physico-chimiques du triclosan (Allmyr, Adolffson-Erici *et al.*, 2006; Al-Rajab, Sabourin *et al.*, 2009; Cantwell, Wilson *et al.*, 2010; HSDB, 2007; Ying and Kookana, 2007)

CAS	Formule	Log Kow	Log Koc	Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	Solubilité dans l'eau (mg.l ⁻¹)
3380-34-5	C ₁₂ H ₇ Cl ₃ O ₂	4,8-5,4	4,26	289,6	10-12

Dans les pays développés, le triclosan est éliminé de l'eau usée par les traitements conventionnels en stations d'épuration. (Bester, 2003) évalue l'efficacité épuratoire en moyenne à 96% dans les stations d'épuration à boue activée. Le triclosan se fixerait préférentiellement sur la matière organique pendant le traitement (log Koc = 4,26). Environ 50% du TCS serait ainsi adsorbé sur les boues de stations d'épuration (Al-Rajab, Sabourin *et al.*, 2009; Bester, 2003) tandis que le reste est éliminé par biodégradation aérobie (McAvoy, Schatowitz *et al.*, 2002). En milieu anaérobie, la dégradation du TCS est très lente (Ying and Yu, 2007).

1.2.6 Les éléments traces métalliques

Le terme « métaux lourds » tend à être remplacé par la terminologie « éléments traces métalliques ». La convention de Genève désigne par le terme « métaux lourds » les éléments possédant une masse volumique supérieure ou égale à 5 g.cm⁻³. Les éléments sont dits traces lorsque leur concentration dans le sol est inférieure à 1 g.kg⁻¹ de matière sèche (ms), et qu'elle est inférieure à 0,1 g.kg⁻¹ ms chez les êtres vivants.

1.2.6.1 L'origine

Les ETM sont naturellement présents dans les sols et sont libérés dans l'environnement par des altérations chimiques, des érosions mécaniques des surfaces ou des phénomènes naturels comme le volcanisme. L'ensemble des métaux traces présents dans les systèmes aquatiques et provenant de sources naturelles constitue le fond géochimique (Nriagu, 1990).

Les sources anthropiques de métaux sont nombreuses, notamment en milieu urbain. Des émissions proviennent du trafic automobile. Elles sont liées à plusieurs phénomènes : la combustion du carburant, la corrosion de la carrosserie, l'abrasion des freins et des pneumatiques des voitures. Les apports métalliques dans le milieu naturel sont également industriels (usines thermiques, combustion d'essence et de fuel, incinérateurs d'ordures ménagères, métallurgie). Les apports agricoles (usage de fertilisants, épandage de boues urbaine) et miniers (Ikenaka, Nakayama *et al.*, 2010) sont classés parmi les contaminations ponctuelles.

1.2.6.2 Les risques et réglementations

Les métaux ne sont pas biodégradables. Ce qui leur confère un fort pouvoir d'accumulation dans la biosphère.

La connaissance de la toxicité de certains métaux est connue depuis plusieurs siècles. C'est le cas du plomb dont les impacts sur la santé (coliques saturnines, troubles mentaux) ont été décrits plusieurs siècles avant notre ère. Les premières descriptions modernes du saturnisme datent du 19^e siècle. L'impact environnemental des rejets industriels contenant des métaux a été visible à partir des années 1950 dans les pays industrialisés notamment à la suite de la découverte au Japon de la maladie de Minamata causée par une intoxication au mercure (Biney, Amazy *et al.*, 1994), et de la maladie Itai-Itai causée par une intoxication au cadmium, après la consommation d'aliments contaminés (Poëy and Philibert, 2000).

Trois groupes de métaux peuvent être identifiés en fonction de leur seuil de toxicité :

- Les métaux indispensables aux principaux cycles métaboliques (Cu, Zn, Co, Fe, Mn, Ni, Cr, V, Mo, Se, Sn) peuvent devenir nuisibles à des concentrations excessives. C'est par exemple le cas de l'ion cuivrique (Cu^{2+}) qui devient toxique au delà de 1300 $\mu\text{g/l}$ dans le sérum sanguin (Picot, 2009) et de l'ion ferreux (Fe^{2+}) qui est capable de produire des radicaux libres.
- Les métaux comme le mercure et le plomb n'ayant aucune fonction physiologique sont systématiquement considérés comme toxiques dès qu'ils sont présents dans le milieu, à des concentrations faibles.
- Certains métaux comme le chrome ont un effet néfaste quand ils se trouvent sous certaines formes. Sous la forme Cr^{3+} , le chrome est un catalyseur biologique tandis que sous la forme de chromate ou de bichromate, c'est un toxique mutagène (Poëy and Philibert, 2000).

La nécessité d'encadrer et de limiter à la source les rejets de contaminants chimiques dans les milieux aquatiques a conduit à sélectionner les substances pour lesquelles des actions prioritaires devaient être menées. Dans les pays industrialisés comme les Etats-Unis, et ceux inclus dans l'espace européen, des mesures ont été prises dans les années 1970.

Au Cameroun, la réglementation concernant les ETM est plus récente. Un décret paru en août 2011 (2011/2585) relatifs aux lois portant sur l'environnement (1996) et sur le régime de l'eau au Cameroun (1998), fixe la liste des substances nocives ou dangereuses et le régime de leur rejet dans les eaux continentales. Les ETM listés sont soumis à autorisation de rejet, sans précision sur les niveaux de concentration tolérés. Il s'agit du cadmium et de ses composés, du chrome, du cobalt, du cuivre, du plomb et de ses composés, du mercure et de ses composés, du nickel et du zinc.

1.2.6.3 Le cadmium, le cuivre, le plomb et le zinc

Cette partie présente les principaux usages du cadmium, du cuivre, du plomb et du zinc, qui seront utilisés comme traceur de pollution urbaine dans cette étude. Le cadmium et le plomb présentent un risque écotoxicologique reconnu, et font partie de la liste des polluants prioritaires à surveiller selon la Directive Cadre Européenne sur l'eau (Directive 2000/60/CE, Parlement Européen). Le cuivre et le zinc ont des flux émis très élevés dans les eaux de ruissellement. Ces quatre ETM sont soumis à autorisation de rejet au Cameroun.

Les données présentées sont majoritairement issues des fiches de données toxicologiques et environnementales de l'INERIS sur ces composés (INERIS, 2005a, 2005b, 2005c, 2005d, 2006).

Le cadmium est principalement utilisé dans les accumulateurs électriques (« piles rechargeables ») Ni-Cd, dans les pigments à base de sulfure de cadmium (jaune avec CdS, rouge avec Cd(S, Se), orange par mélange des deux précédents) utilisés à grande échelle dans les matières plastiques (casques, verres, céramiques...), et dans les stabilisants du PVC. Le cadmium dans l'environnement peut provenir de « sources directes » (par ex. les piles Ni-Cd) et/ou de « sources indirectes » (par ex. comme impureté du Zn).

Le cuivre est un des métaux les plus utilisés à cause de ses propriétés physiques, particulièrement de sa conductibilité électrique et thermique. Il est beaucoup employé en métallurgie pour la fabrication d'alliages, dans la fabrication de matériels électriques (fils, enroulements de moteurs, dynamos, transformateurs), dans la plomberie, dans les équipements industriels, dans l'automobile et en chaudronnerie. En milieu urbain, sa source principale est la circulation automobile (usure des plaquettes de frein, 47 %) et les bâtiments (21 %).

Les batteries électriques représentent une fraction importante des utilisations du plomb, notamment les batteries pour l'automobile (65 à 70 % des utilisations du plomb). Le reste de la consommation concerne des usages divers : radiateurs d'automobiles, alliages, enrobage de câbles, produits extrudés, soudure, céramique, masses de lestage, tuyaux, réservoirs. Les rejets atmosphériques sont principalement anthropiques, ils proviennent d'abord des industries du plomb, et au niveau urbain ou routier, des rejets des véhicules à moteur surtout dans les pays où l'utilisation de l'essence plombée est encore autorisée. Le Cameroun et d'autres pays d'Afrique sub saharienne ont convenu d'éliminer progressivement l'essence au plomb dans la Déclaration de Dakar adoptée en Juin 2001. La fin de l'année 2005 avait été fixée comme limite pour l'élimination totale du plomb des carburants automobiles. Le plomb peut aussi provenir de l'usure de peintures contenant du plomb, d'éléments d'étanchéité de toitures, de déchets non recyclés ou de canalisations en plomb (Robert-Sainte, 2009).

Les apports anthropiques de zinc dans l'environnement résultent de trois groupes d'activités : les sources minières et industrielles, l'utilisation du zinc dans la galvanisation des aciers, et les épandages agricoles. En milieu urbain le zinc est utilisé dans le bâtiment (toitures), dans le transport (rails, pneumatiques).

I.3 L'archivage sédimentaire de la contamination urbaine

Un grand nombre de composés chimiques ayant une forte affinité pour les particules de sédiments, les dépôts sédimentaires permettent de reconstruire l'histoire des apports de contaminants anthropiques.

Les carottes de sédiments ont été utilisées pour étudier l'histoire de la contamination par les HAP, les PCB, les ETM, les AP et le triclosan dans les pays d'Amérique du Nord, d'Europe et d'Asie. La littérature ne présente pas d'étude historique de la contamination en parabènes. Peu de données sont disponibles dans le cas des pays d'Afrique. Dans la littérature, nous n'avons identifié que les travaux de (Das, Routh *et al.*, 2008b) relatifs à la contamination historique du lac Zeekeov en Afrique du Sud.

A l'échelle mondiale, une augmentation des apports en HAP dans l'environnement a été observée parallèlement au développement de l'industrialisation et de l'utilisation massive du charbon comme principale source d'énergie. Avec la mise en place des réglementations sur les émissions atmosphériques et le passage à d'autres sources d'énergie, les émissions en HAP ont progressivement diminué (Ayrault, Bonté *et al.*, 2008; Lorgeoux, Moilleron *et al.*, 2009). En Afrique du Sud, l'évolution des concentrations est différente dans le lac Zeekoev. Elles tendent à augmenter pendant la période récente. L'auteur l'explique par le récent développement urbain du bassin versant.

Dans le cas des PCB, l'évolution des concentrations dans les sédiments est corrélée avec celles de leur production et de leur utilisation (Breivik, Sweetman *et al.*, 2002). Des maxima sont observés dans les sédiments datés de la période 1960 – 1970, dans la majorité des carottes provenant de milieux lacustres de différentes régions du monde. L'analyse des carottes provenant du bassin de la Seine montrent une évolution des mélanges commerciaux au cours du temps (Lorgeoux, Moilleron *et al.*, 2009).

Les archives sédimentaires indiquent une contamination en AP à partir des années 1955-1960. Les différentes études révèlent un pic de contamination entre les années 1975 et 2000. Selon les auteurs, l'évolution des profils de contamination est fortement liée à l'industrialisation des bassins versants et à la consommation d'alkylphénols dans le pays concernés. Dans les horizons les plus récents (globalement de 1990 à 2000), une décroissance des teneurs et des flux est observée. Selon les auteurs, cette décroissance est imputable soit à la mise en place de réglementations (Lorgeoux, Moilleron *et al.*, 2009), soit à une amélioration de la collecte et du traitement des eaux usées. (Peng, Wang *et al.*, 2007) soulignent en effet que l'efficacité du système d'assainissement est un facteur clé dans la compréhension de l'évolution de la contamination en alkylphénols.

Les archives sédimentaires montrent une contamination en triclosan approximativement à partir de 1964. Cette période correspond au dépôt de brevet du composé. La détection de triclosan à partir de cette date montre sa persistance dans les sédiments. (Cantwell, Wilson *et al.*, 2010) indiquent une variation locale des concentrations de triclosan, caractéristique de

l'histoire socio-économique du site. Cependant, les concentrations mesurées semblent globalement être plus élevées pendant la période récente. Cette augmentation serait liée à une utilisation plus importante de triclosan (Cantwell, Wilson *et al.*, 2010; Singer, Muller *et al.*, 2002).

L'augmentation des concentrations en ETM dans les sédiments anciens datés du début du siècle dernier est associée à l'industrialisation (Ayrault, Bonté *et al.*, 2008; Jung, 2009). Dans les sédiments récents, les concentrations sont plus faibles. Cette diminution est attribuée à la construction de stations d'épuration, au renforcement des réglementations en matière de rejets de polluants dans l'environnement et à la prise de conscience collective des problèmes environnementaux. Le retrait de l'essence plombée à partir des années 1970 a également contribué à diminuer la concentration de Pb. Aux États Unis, (Callender and Rice, 2000) rapporte un enrichissement récent en Zn dans les sédiments de la Chattahoochee River, qu'il relie à une utilisation plus importante de l'automobile.

CHAPITRE II LE SITE D'ETUDE

Le lac Municipal de la ville de Yaoundé peut être considéré comme représentatif des plans d'eau des villes d'Afrique subsaharienne : il est soumis à la pression urbaine, et il est le réceptacle des effluents domestiques et des eaux de ruissellement de son bassin versant. L'autre intérêt du lac Municipal de Yaoundé est qu'il est le plus connu des huit étangs artificiels de la ville par son histoire, et le plus visible par sa localisation au centre de la ville et par sa proximité avec le centre administratif, très fréquenté. Le lac est un système de petite taille. Il est le dernier étang de la ville non envahi dans sa totalité par la végétation, et présente un intérêt économique certain pour la ville de Yaoundé. Il fait partie des principaux sites de la ville concernés par des projets de réhabilitation directement financés par l'état.

Ce chapitre vise à présenter d'une part le cadre naturel du bassin versant de la Mingoa et à situer son développement urbain dans le contexte du pays et de la ville de Yaoundé, et d'autre part à faire un état des lieux de son influence sur la qualité du lac Municipal. Dans un premier paragraphe, la méthodologie de recherche des informations géographiques et démographiques est présentée. Le bassin versant de la Mingoa et le lac Municipal sont présentés dans les paragraphes suivants.

II.1 Collecte des données géographiques et démographiques du bassin versant

Les objectifs visés par la collecte des données géographiques et démographiques sont de déterminer des phases d'urbanisation du bassin versant de la rivière Mingoa entre 1952 et 2010, et d'identifier des événements susceptibles d'avoir eu un impact sur la qualité de l'environnement aquatique. Plusieurs sources de données ont été identifiées :

- les publications scientifiques (articles, mémoires, thèses) sur la ville de Yaoundé et sur le bassin versant de la rivière Mingoa en particulier, les rapports traitant principalement de l'urbanisation et de l'environnement rédigés pour des institutions nationales, et internationales publiques ou privées, les livres, les articles de presse publiés sur Internet,
- Des cartes, des photos aériennes, et des images satellites ont été recherchées pour déterminer l'évolution de l'occupation du sol dans le bassin versant.

En raison des problèmes de gestion et de classification des archives au Cameroun, peu de documents, particulièrement ceux datés d'avant les années 2000, ont pu être obtenus auprès des institutions publiques. La majorité des documents écrits ont été trouvés sur Internet. Un rapport sur le bassin versant de la Mingoa et le lac Municipal daté de 2009 a été obtenu auprès du Ministère du Développement Urbain (MINDUH). Les cartes numérisées sont les seuls documents de représentation géographique du territoire obtenus auprès des institutions et des organismes sollicités (Tableau 9). Les sources datées d'avant 2000 sont une carte de Yaoundé de 1964 fournie par l'Université de Yaoundé I qui renseigne sur la topographie, le réseau hydrographique, la végétation et le bâti ; et des cartes des années 1970 et 1980 fournies par l'IRD sur lesquelles sont présentées la démographie, les services et les activités économiques de Yaoundé. Les cartes fournies par la Communauté Urbaine de Yaoundé, sont datées de 2007, et reprennent les mêmes informations que les précédentes.

Tableau 9: Données relatives à l'aménagement du territoire

Institution	Cartes	Format	Année
Communauté urbaine de Yaoundé (Cameroun)	Courbes de niveau centre ville (1/10000)	Jpeg	2007
	Etat d'occupation du sol (1/25000)	Jpeg	2007
	Réseau hydrographique (1/25000)	Jpeg	2007
	Typologie d'habitat de la ville de Yaoundé (1/1300)	Jpeg	2007
Institut National de la Cartographie (INC) (Cameroun)	Pas de données	-	-
Université de Yaoundé I/Département de géographie (Cameroun)	Carte de Yaoundé et ses environs (1/10000)	Jpeg	1964
	Densité de la population en 1976 (1/20000)	Tif	1976
Cartothèque de l'IRD (France)	Services (1/20000)	Tif	1983
	Voiries, bâtiments, administratifs (1/20000)	Tif	1983
	Commerces, Industries, Artisanat 1983-1984 (1/20000)	Tif	1984
Institut Géographique National (IGN) (France)	Pas de données		

Aucune photographie aérienne de la zone étudiée n'a pas pu être obtenue auprès de l'Institut National de la Cartographie du Cameroun, et de l'IGN en France, malgré l'existence d'un programme de cartographie polyvalente mis en place au début des années 1990 (Chaume, Champaud *et al.*, 1992). Des images satellites du bassin versant de la Mingoa couvrant la période 2002 – 2010 ont été obtenues grâce au logiciel Google Earth. Les images satellites plus anciennes des programmes SPOT et Landsat, utilisées dans des études de télédétection (Assako Assako, 2000; Chaume, Champaud *et al.*, 1992; Sietchiping, 2003), n'ont pas pu être exploitées en raison d'une faible définition.

Les données démographiques de la ville de Yaoundé et du bassin versant de la rivière Mingoa ont été collectées sur Internet, dans la base de données « Popcam » du Centre Population et Développement (CEPED, UMR 196, Université Paris Descartes), sur les sites Internet du Bureau Central de Recensement et d'Etude de la Population au Cameroun (BUCREP), et de l'Institut National de la Statistique (INS), et dans des rapports universitaires et d'organisations comme le « Programme Solidarité Eau (pS-Eau) ».

II.2 Le bassin versant de la rivière Mingoa

II.2.1 La localisation

Situé à l'Ouest de la ville de Yaoundé entre 3°51'31'' et 3°52'27'' de latitude Nord et entre 11°29'46'' et 11°30'49'' de longitude Est, à 710 m d'altitude, le bassin versant de la rivière Mingoa couvre une superficie de 3,7 km². Il est l'un des sous bassins du Mfoundi, le cours d'eau principal qui traverse la ville du Nord au Sud (*Figure 9*).

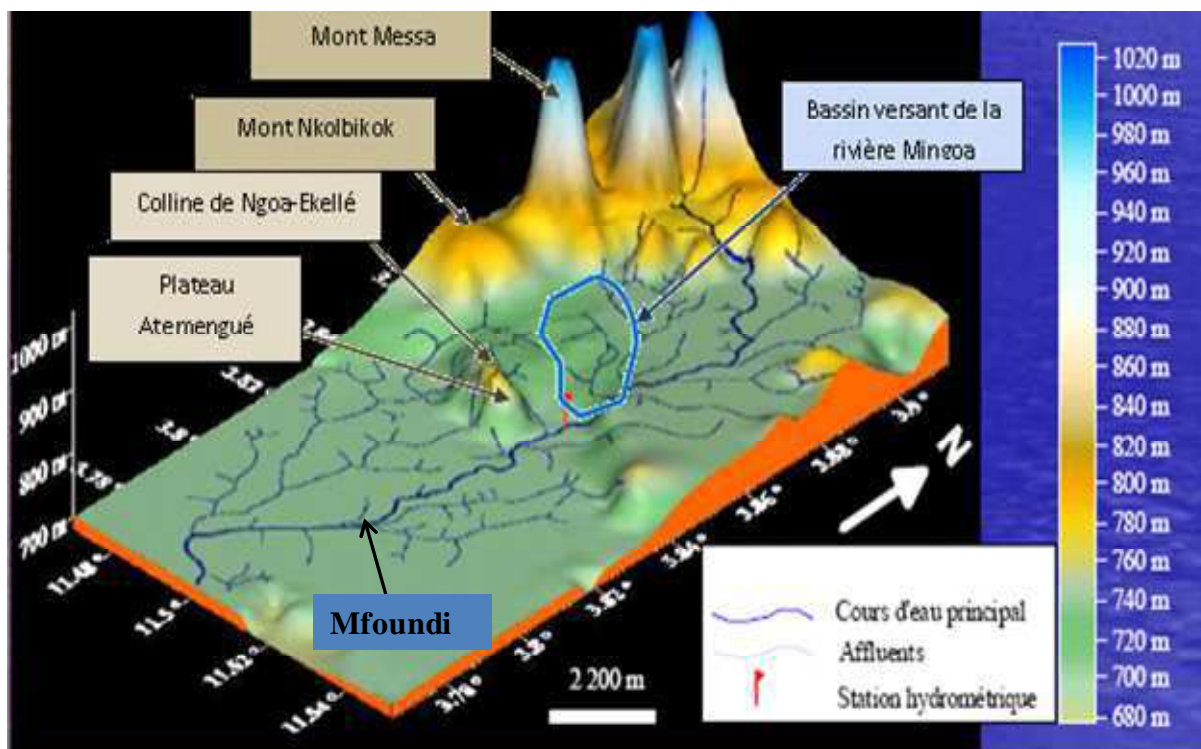


Figure 9: Bassins versant du Mfoundi et de la Mingoa (à partir de (Ndam Ngoupayou, Apouamoun et al., 2007))

Sur le plan administratif, le bassin versant de la MINGOA se partage entre les arrondissements de Yaoundé 2ème, 3ème, et 6ème. Tout le périmètre du lac Municipal est situé dans la commune d'arrondissement de Yaoundé 3ème. La superficie occupée par le bassin versant dans chacune des trois municipalités est présentée dans le Tableau 10.

Tableau 10: Surface occupée par le bassin versant de la Mingoa dans les communes de Yaoundé (MINDUH, 2009)

Secteurs	Superficie totale (km ²)	Superficie dans le bassin (km ²)	Proportion dans le bassin (%)
Commune de Yaoundé 2	22,5	0,7	18
Commune de Yaoundé 3	69	1	26
Commune de Yaoundé 6	22	2	56

Le bassin versant est localisé sur les quartiers Melen, Elig-Effa, le quartier du Lac, et le centre administratif. Il est limité :

- au nord par le Mont Messa, qui abrite notamment sur son versant oriental un des marchés les plus grands et les plus connus de la ville, le marché Mokolo et l'Hôpital Central de Yaoundé, la plus grande institution hospitalière de la capitale, créée dans les années 1930 (650 lits).
- au Nord-Ouest par le Mont Nkolbikok qui abrite l'Ecole Nationale Supérieure des travaux Publics.
- à l'Ouest par le plateau Atemengué, où sont localisés l'Assemblée Nationale, le Quartier Général de l'armée de terre, l'Ambassade de France ; ainsi que par la colline de Ngoa-Ekellé où se trouvent plusieurs lycées, et collèges, l'Université de Yaoundé 1 et le Bureau de l'Agence Universitaire de la Francophonie pour l'Afrique Centrale.
- à l'Est par le plateau Administratif, siège de plusieurs institutions et départements ministériels

- au Sud, le bassin versant de la Mingoa se prolonge par une vallée appelée la « Vallée de la Mort » par les habitants de la ville de Yaoundé. Elle est le réceptacle des eaux de ruissellement, et se jette dans la rivière Mfoundi. A son point bas, elle abrite les services de la voirie municipale, situés dans un fond plat, inondable à chaque saison des pluies.

L'étude portera sur la partie amont du bassin versant de la rivière Mingoa (Figure 10). Cette zone englobe douze quartiers (Messa Mezala au nord; Elig-Effa 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ;et Melen 1, 3, 4, 5) (Ngnikam, Mougoue *et al.*, 2007).

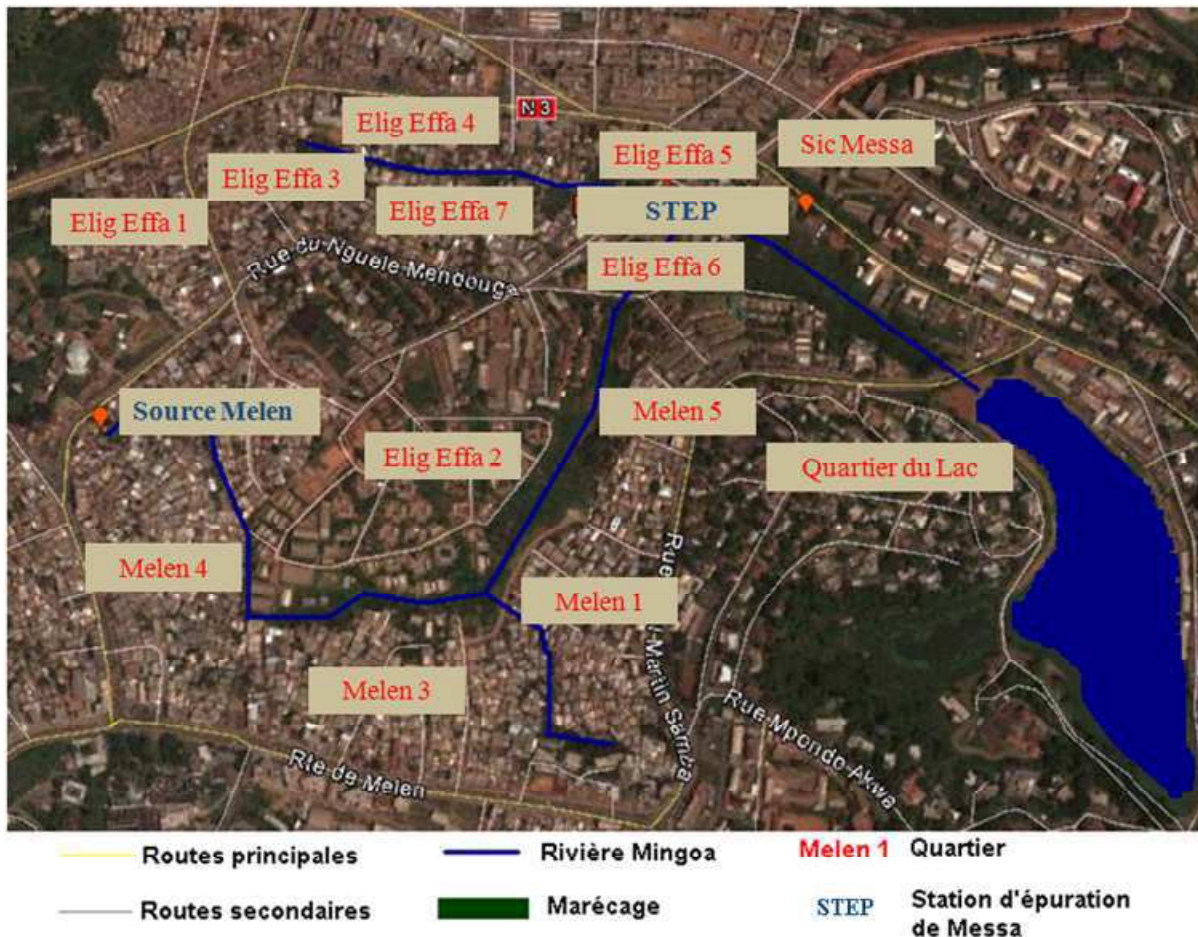


Figure 10: Partie amont du bassin versant de la Mingoa (à partir de Google, photo de 2006)

II.2.2 La géomorphologie, la géologie et la pédologie

Le bassin versant de la Mingoa a une forme allongée (indice de compacité de Gravelius KG : 1,4 (Oliete Josa, 2002)). La surface de la partie amont est de 2 km². Le Tableau 11 résume ses caractéristiques morphométriques.

Tableau 11: caractéristiques morphométriques de la partie amont du bassin versant de la Mingoa (Hengue, 2008; Oliete Josa, 2002; SOGREA, 1993)

Surface (km ²)	Atitude minimale (m)	Altitude maximale (m)	Périmètre (m)	Pente moyenne (%)	Pente maximale (%)
2	711	776	5946	0,6	48

Le bassin versant occupe un relief dominé par des collines en forme de demi-oranges. Les sommets des collines et des plateaux sont reliés par des routes dites de crête qui désenclavent le bassin. Ils sont généralement occupés par les habitations et les immeubles. Les pentes des versants sont densément occupées par des habitations et donc imperméabilisées, ce qui accroît la vitesse de ruissellement des eaux de pluie. Le fond de vallée plat et marécageux où coule la rivière Mingoa, est tapissé d'alluvions constituées de déchets et de débris déchaussés par l'action érosive des eaux. Il est soit couvert par une végétation herbeuse (partie-amont du lac Municipal), soit construit, en dépit de la déclaration de *non aedificandi* de cette zone (MINDUH, 2009).

Les formations métamorphiques qui constituent l'essentiel de la géologie de Yaoundé et ses environs ne sont pas favorables à la formation des nappes aquifères. Sous les crêtes, le socle rocheux de base magmatique d'âge précambrien, est situé en général à une profondeur de 15 à 20 m sous une couche d'altérite (latérite argileuse ou argile rouge). Dans les fonds de vallées, il est situé à une profondeur de 2 à 8 m sous des couches successives de vases, de sables argileux et d'argile. La roche est acide, et du fer est inclus dans les micas noirs et les grenats (Bemmo, Njine *et al.*, 1998).

La pédogenèse débute par une altération de la roche. Le sol brun formé par l'altération du gneiss en surface de la roche évolue en s'approfondissant en sol rouge ferrallitique évolué, avec l'individualisation du fer en hydroxydes de fer libres. Les sols de la ville de Yaoundé peuvent présenter différents horizons (Figure 11).

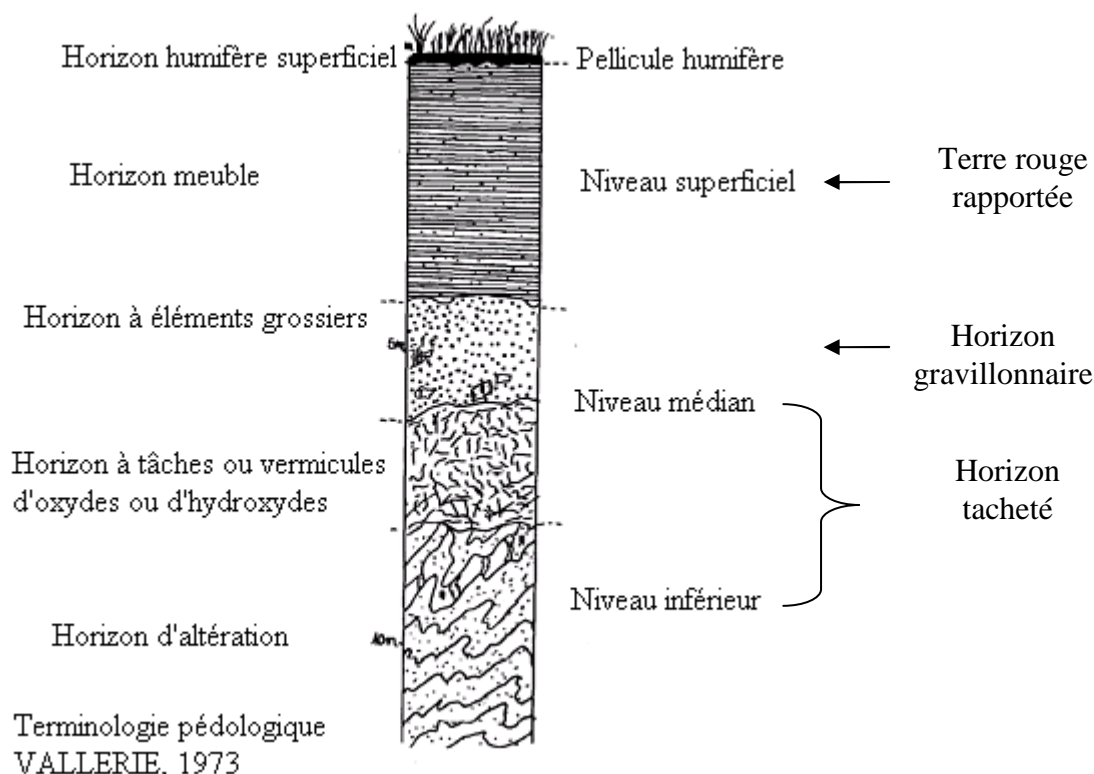


Figure 11: Profil des sols ferrallitiques de la ville de Yaoundé (d'après (Bachelier, 1959; Ekodeck, 1984))

Les sols rouges à horizon gravillonnaire présents dans le bassin versant sont formés par concrétionnement en profondeur du fer. La Figure 12 montre que ce sont les sols les plus

visibles au sein du bassin versant d'après la représentation de (Bachelier, 1959). Les minéraux majeurs rencontrés dans ces sols ferrallitiques sont : la kaolinite, l'hématite, la goethite, le quartz et la gibbsite (OKOMO, 2011). Les sols de bas fond sont obtenus : soit par le comblement d'un bas fond inondé par du matériel alluvial ou colluvial ; soit après le comblement des bas fonds par l'homme avec des sols de sites voisins. (Bachelier, 1959).

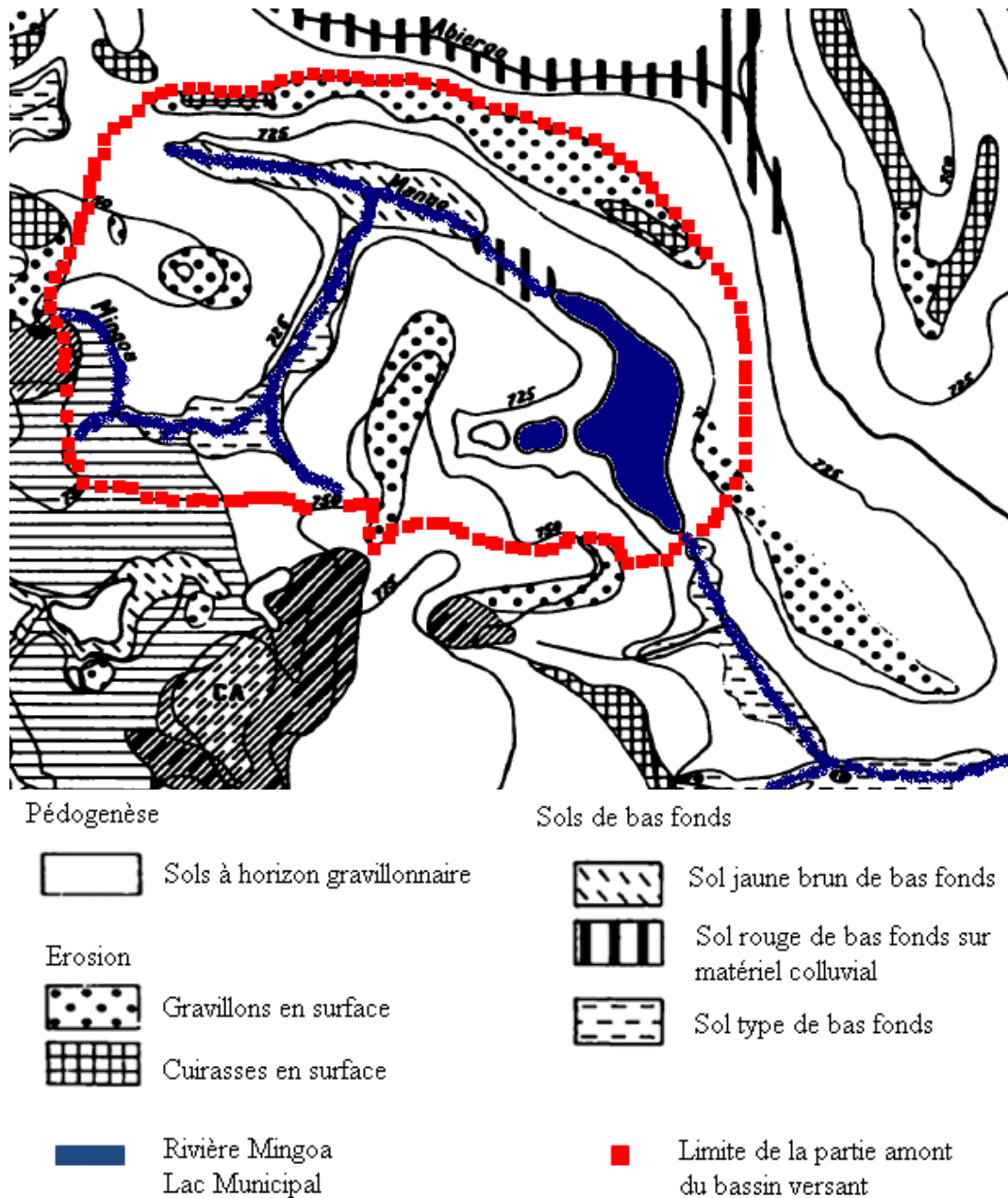


Figure 12: Types de sols présents dans la partie amont du bassin versant de la Mingoa, à partir de la carte pédologique des sols de Yaoundé dressée par (Bachelier, 1959)

II.2.3 Le climat

Yaoundé est soumis à un climat de type équatorial guinéen classique marqué par l'influence continentale et la présence des collines qui bordent la ville à l'ouest et au nord-ouest. Il est caractérisé par :

- une température moyenne annuelle de 23°C, et une amplitude thermique annuelle faible de 2°C. Les températures oscillent entre 18 et 28°C durant les saisons humides, et entre 16 et 31°C durant les saisons sèches. L'hygrométrie moyenne, de 80%, varie dans la journée entre 35 et 98%,
- des précipitations régulières et abondantes (en moyenne 1600 mm/an sur les 50 dernières années (Zebaze Togouet, 2011)), réparties sur quatre saisons (deux saisons sèches et deux saisons de pluies). La notion de saison « sèche » utilisée ici peut être nuancée car la durée consécutive de jours sans pluie ne dépasse pas 45 jours. La Figure 13 présente la pluviométrie annuelle de la ville de Yaoundé. La grande saison sèche va de la mi-novembre à la mi-mars. Décembre et janvier sont les mois les moins pluvieux, mais sont marqués par des orages locaux sporadiques. Il pleut rarement sur toute la ville au cours de cette période. Cette particularité a amené à parler du « climat yaoundéen ». Au mois de janvier, on note une influence notable de l'harmattan venant du nord-est. La petite saison des pluies va de la mi-mars à la mi-mai. Les précipitations sont parfois influencées par la masse d'air équatorial maritime. Elles sont espacées, mais tombent généralement sous la forme d'orages. Elles ont de ce fait un fort potentiel érosif. La petite saison sèche de juillet à août est marquée par une légère baisse des précipitations. L'air est frais et on note d'épais brouillards matinaux et d'alto cumulus de journée, qui adoucissent les températures. Les précipitations sont rares et tombent sous forme de bruines ou d'averses faibles. La grande saison des pluies couvre la période allant de septembre à novembre. C'est la période des maxima pluvieux.

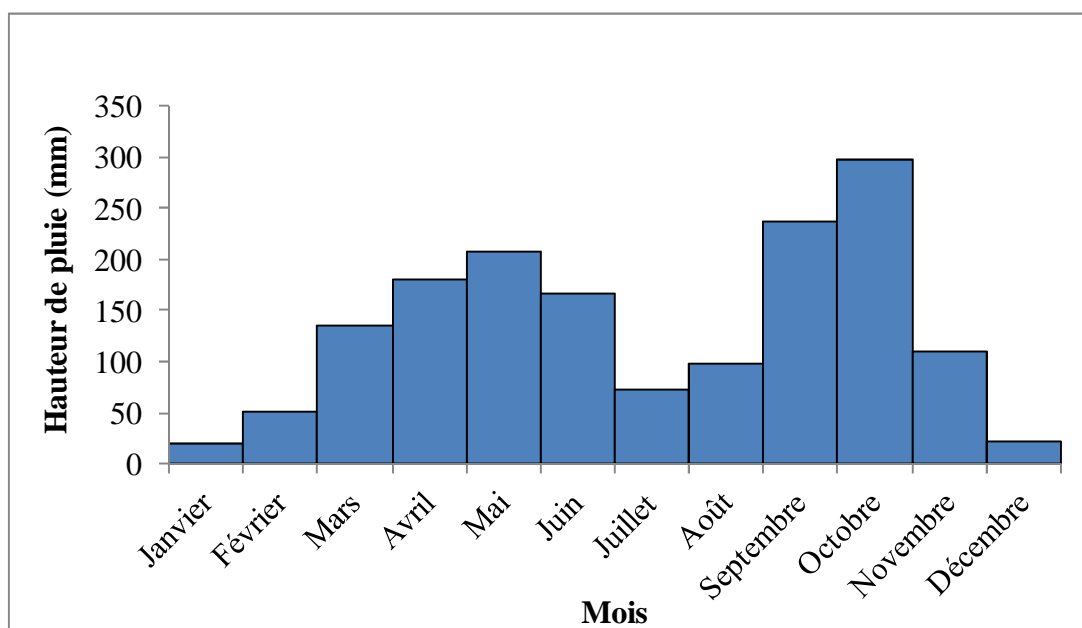


Figure 13: Moyenne des précipitations mensuelles à Yaoundé entre 1951 et 2003 (d'après les données de la Direction de la Météorologie Nationale)

II.2.4 L'hydrographie

Le bassin versant est drainé par la rivière Mingoa qui alimente le lac Municipal. Elle mesure 4 km de long, sa largeur est comprise entre 0,5 et 3 m et sa profondeur moyenne est de 50 cm. Elle s'écoule à une vitesse ne dépassant pas $1\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (Zebaze Togouet, 2000). Son débit moyen à l'exutoire, mesuré à la sortie du lac Municipal, serait de $0,14\text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ (Ngnikam, 2008). Les conditions de la mesure n'ont pas été indiquées par l'auteur, mais cette valeur est proche de celle que nous avons obtenue, soit $0,11\text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$, en calculant le débit à la sortie du lac à partir de jaugeages au moulinet et de relevés quotidiens de hauteurs d'eau. Nous avons effectué ce travail de septembre à décembre 2008, pendant la saison des pluies. Le temps de séjour des eaux du lac a été estimé à environ 15 jours.

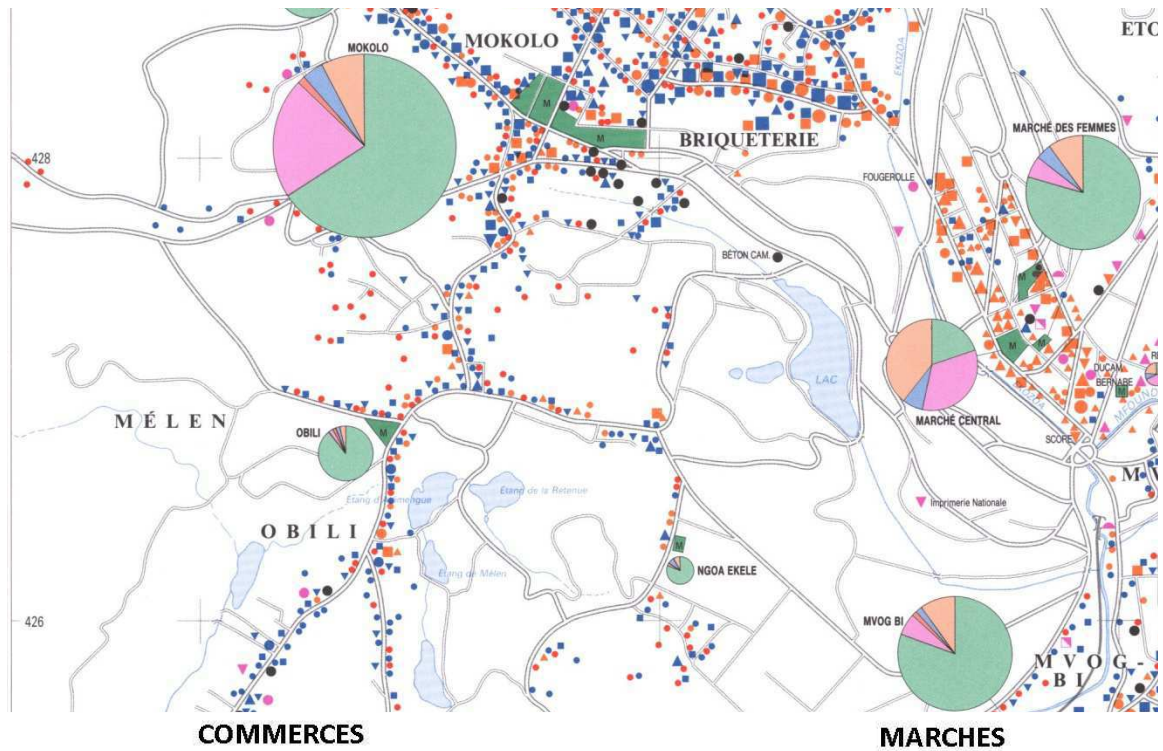
La rivière Mingoa a deux sources, une provenant du quartier Melen et la seconde d'Elig – Effa. Avant de traverser la zone marécageuse et de poursuivre dans le lac Municipal, elle reçoit un tributaire, le Ntougou qui draine une partie des eaux du quartier Mokolo, dans lequel se trouve le marché du même nom. De sa source à la confluence avec le Ntougou, la Mingoa reçoit les ordures ménagères, et les eaux usées des quartiers Elig-Effa, Melen (dont Camp Yeyap et Camp de la Gendarmerie), ainsi que les déchets solides et liquides des garages et des laveries (huiles de vidanges, eaux de refroidissement, eaux de batteries, détergents et peintures) (Jugnia and Sime-Ngando, 2001). Le marécage reçoit quant à lui, les effluents non traités de la station d'épuration non fonctionnelle du quartier Messa.

II.2.5 L'occupation de l'espace

L'occupation du bassin versant de la rivière Mingoa est caractéristique de la ville camerounaise :

- une occupation anarchique de l'espace, causée par la spéculation foncière. La majorité des citoyens ayant de très faibles revenus achètent des "lots" à hauts risques. Les secteurs à faibles risques naturels sont moins occupés, que les fonds de vallées marécageuses, et les pentes fortes, qui sont densément construits (Tchotsoua and Bonvallot, 1994) ;
- la conservation de la ségrégation résidentielle de la période coloniale avec l'existence de deux classes de tissus : un centre ville structuré qu'entourent de nombreux quartiers populaires peu structurés et peu équipés (Ngamini Ngui, 2004).

La fonction principalement résidentielle du bassin versant de la Mingoa est caractéristique de la ville de Yaoundé, contrairement à la ville côtière de Douala, la capitale économique du pays, où le mixage des fonctions résidentielle, industrielle et commerciale est plus fréquent. Avant la récession de l'économie camerounaise à partir de 1985 (réduction du PIB de 6,3% par an) en raison de la chute des recettes pétrolières et des cours du café et du cacao, Yaoundé était la principale destination des migrants car l'état était le principal employeur. Les activités industrielles s'y sont peu développées, même après la crise qui s'est terminée à la fin des années 1990. La Figure 14 montre qu'au début des années 1980, les petits commerces et l'artisanat étaient les principaux secteurs de l'économie dans le bassin versant. On note la présence de quelques dépôts industriels, mais la nature des composés stockés n'a pas été déterminée.

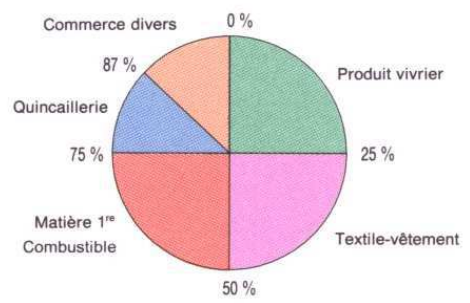


- COMMERCES**
- ▲ Commerce de gros non alimentaire
 - Commerce de gros ou grand magasin alimentaire
 - ▼ Grande surface
 - Petit commerce de détail non alimentaire et spécifique
 - Petit commerce de détail alimentaire (boutique, vendeur...)

M Emplacement

% par branches

- INDUSTRIES**
- Industrie du bois
 - Industrie de la chaussure ou du vêtement
 - Industrie diverse : extraction, chimie, tabac
 - Entreprise du bâtiment ou de travaux publics
 - Industrie alimentaire
 - ▲ Atelier de réparation, garage
 - ▼ Industrie du papier, imprimerie
 - Dépôt industriel



- ARTISANAT**
- Cordonnier, tailleur, brodeur
 - ▲ Boulanger, moulin
 - ▼ Menuisier, matelassier
 - Autre artisanat (plombier, électricien, ferronnier...)

Figure 14: Commerces, industries, artisanats à Yaoundé 1983-1984 (SANTOIR, 1995)

Une enquête récente du (MINDUH, 2009) indique que les activités économiques dans le bassin versant couvrent plusieurs secteurs (Figure 15) : restauration (restaurants et débits de boisson), hôtellerie (hôtel ou motel ou auberge), transport (station d'essence, garage, laverie de véhicules), alimentation, bâtiment (quincailleries), coiffure, pressing, et santé (dispensaires, laboratoires).

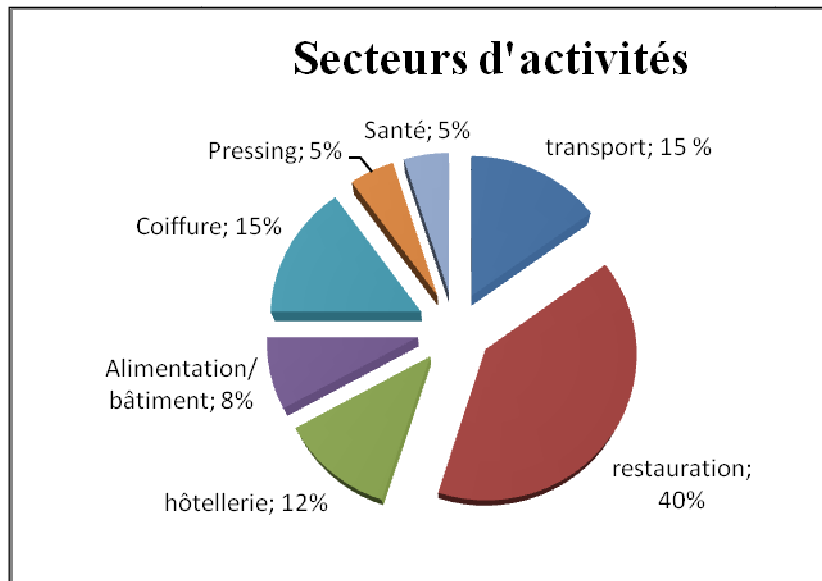


Figure 15: Secteurs d'activités représentés dans le bassin versant de la Mingoa (MINDUH, 2009)

II.2.5.1 L'histoire de l'urbanisation du bassin versant de la rivière Mingoa

L'urbanisation du bassin versant de la rivière Mingoa a été amorcée sous l'administration coloniale française en 1923. A cette époque elle avait décidé la séparation systématique des communautés concentrées dans l'agglomération (Bopda, 1997). La population noire (indigènes ou non) a été expulsée en périphérie, et les quartiers des « Blancs » ont été construits. Ces derniers englobaient le centre commercial, le centre administratif, qui longe aujourd'hui la rive gauche du lac Municipal de Yaoundé et en amont de la zone administrative, le quartier Grand Messa qui abritait à l'époque le camp des fonctionnaires indigènes (Franqueville, 1984). Les premiers sites de recasement des migrants ont été les quartiers Mokolo, et Briqueterie, situés à l'extérieur du bassin versant de la Mingoa. Le développement des activités commerciales a entraîné la croissance rapide et imprévue des zones occupées par les indigènes autour de la ville. De cette situation ont résulté des quartiers densément peuplés et désorganisés laissés à eux-mêmes après leur construction. Les villages indigènes comme Elig Effa et Melen n'ont réellement été intégrés dans le paysage urbain qu'en 1956 (Figure 16), ce qui explique leur faible densité de population par rapport aux quartiers plus anciens comme Mokolo et Briqueterie.

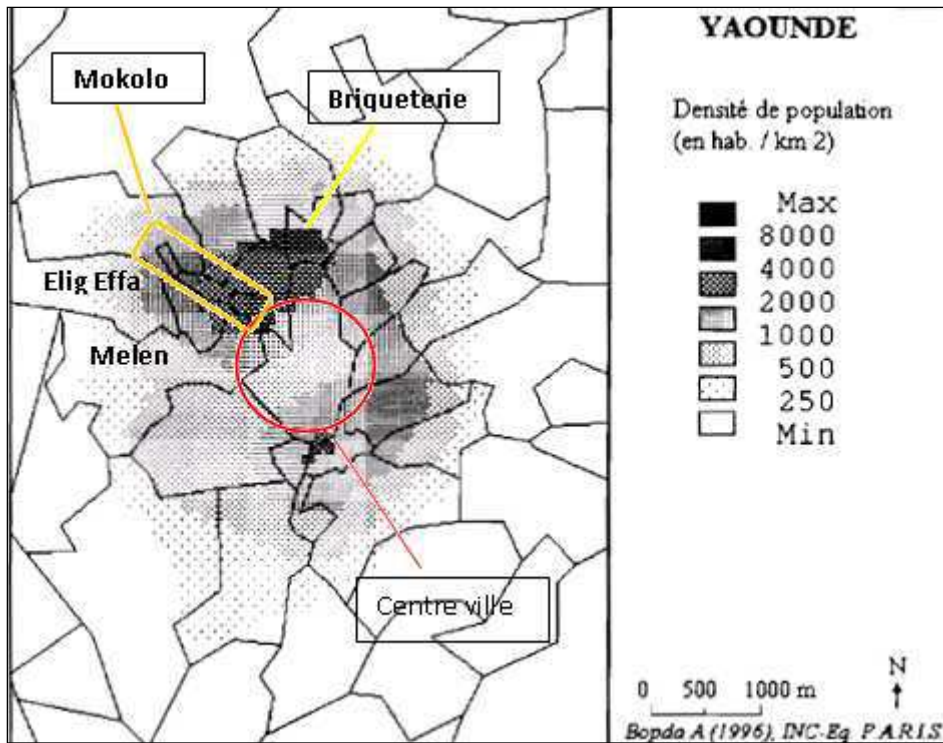
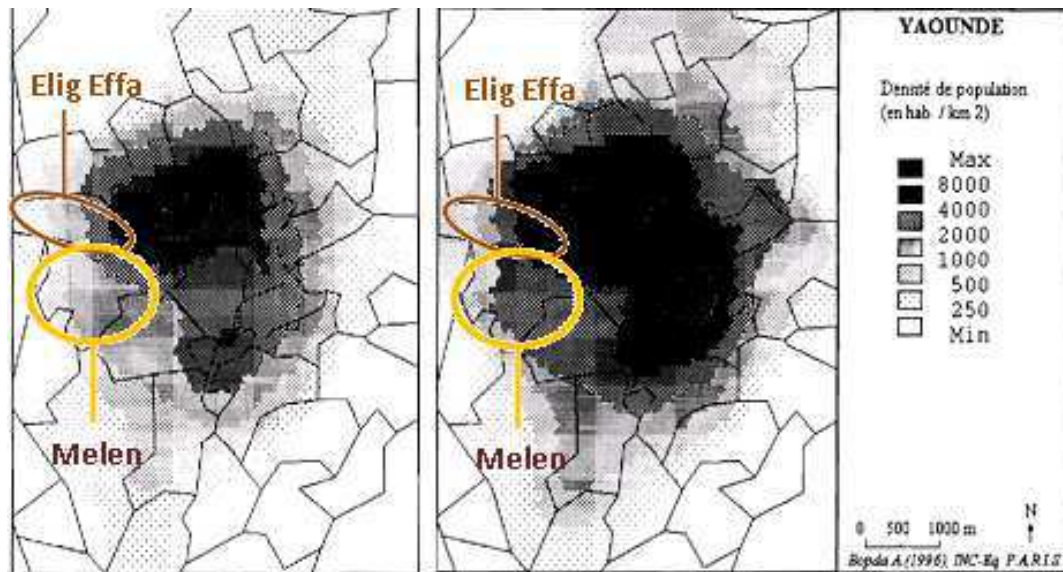


Figure 16: Densité de la population à Yaoundé en 1957 (d'après (Bopda, 1997))

Entre 1960, année d'acquisition de l'indépendance, et le début des années 1980, un exode rural important vers la ville a eu lieu. Ce phénomène, dû à l'attraction de la capitale a atteint son maximum au milieu des années 70. L'organisation spatiale héritée de la période coloniale a été maintenue. Les hauts fonctionnaires camerounais se sont installés dans la ville blanche. En 1976, la densité y était inférieure à 40 habitants /ha. L'accroissement de la population s'est poursuivi à la périphérie du centre ville (centre commercial et centre administratif), fournisseur d'emplois. Les populations ont investi dans un premier temps les points hauts et les lignes de crête. Puis progressivement, les versants ont été occupés. Comme il n'était pas question pour l'Etat de loger correctement les migrants avant de reloger les habitants de Yaoundé qui payaient régulièrement leurs impôts, la saturation des terres constructibles a poussé les nouveaux migrants à occuper illégalement les bas fonds marécageux. Dans le bassin versant de la Mingoia, les quartiers d'Elig Effa et Melen se sont densifiés entre 1969 et 1976 (Figure 17). En 1976, leur densité de population était comprise entre 160 et 320 habitants/ha.



Yaoundé en 1969

Yaoundé en 1976

Figure 17 : densité de population à Yaoundé en 1969 et en 1976 (d'après (Bopda, 1997))

Au début des années 1980, le Cameroun vit une époque de relative prospérité. Malgré d'importants investissements réalisés dans les secteurs du bâtiment et des travaux publics, la population se densifie dans les quartiers spontanés qui se développent en cordon le long des routes principales du centre ville. La récession de l'économie camerounaise à partir de 1985 n'a pas permis le développement des infrastructures urbaines, et l'application des règles d'urbanisme. En 1987, d'après le recensement, les quartiers de la périphérie indigène sont saturés notamment à cause du mode de construction horizontal et de la disposition anarchique des bâtiments des sommets aux bas fonds.

Ce n'est qu'en 2006 que la Communauté Urbaine de Yaoundé a commencé une politique de restructuration des quartiers pauvres spontanés de la ville, dans le cadre des travaux d'embellissement et d'amélioration du cadre de vie des populations. Cette campagne vise à détruire les habitations «illégales» pour protéger les quartiers des risques d'inondations et préserver les zones sensibles comme les marécages. Il est prévu que les sites marécageux soient remblayés, et qu'un type de construction soit imposé par l'état. La construction de nouvelles routes est également un objectif des autorités afin de fluidifier la circulation dans la ville. Les quartiers Melen, Elig Effa et Messa ont été concernés par ces actions à partir de 2008 sous la forme de chasse aux constructions illégales.

II.2.5.2 La démographie

Les données sur la population des quartiers de la partie amont du bassin versant de la rivière MINGOA n'ont pas pu être obtenues auprès du BUCREP ou de la Communauté Urbaine de Yaoundé. Ces quartiers ont été le sujet de plusieurs travaux menés depuis la fin des années 1990 par le Laboratoire Eau Environnement et Sciences de l'eau (LESEAU) de l'Ecole Nationale Supérieure Polytechnique de Yaoundé, dans le cadre de programmes de recherche – action destinés à améliorer l'accès à l'eau potable, à l'assainissement, et la gestion des déchets en milieu urbain, dans les quartiers spontanés et périurbains en particulier. Les chiffres présentés dans le Tableau 7 sont donc issus de différents rapports de recherche. Les auteurs

n'indiquent ni la méthode de calcul ni les sources d'information utilisées. Les données sont incomplètes et sont fournies à titre indicatif.

Tableau 12: Population (habitants) et densité de population (habitant/ha) du bassin versant de la Mingoa entre 1987 et 2000

	(Bemmo, Njine <i>et al.</i> , 1998)		(Oliete Josa, 2002)	
	1987	1996	1993	2000
Melen I	4195	6502	6168	8907
Melen III	3667	5684	5462	7887
Melen IV			5814	8396
Melen V			2400	3466
Elig Effa	11871	18400	14162	25584
Messa Mezala	3758	5825	2261	3265
Sic Messa			1294	1869
Population total	23491	36411	37561	59374
Densité			187,8	296,9

En se basant sur une superficie de 2 km² de la partie amont du bassin versant de la Mingoa, nous avons complété les données disponibles sur la population fournies par (Oliete Josa, 2002), en utilisant les densités de population des quartiers Elig Effa et Melen fournies par (Bopda, 1997), et présentées dans le précédent paragraphe. La Figure 18 présente une estimation de l'évolution de la population du bassin versant amont de la Mingoa entre 1957 et 2000. La population aurait quasiment doublé entre 1976 et 2000.

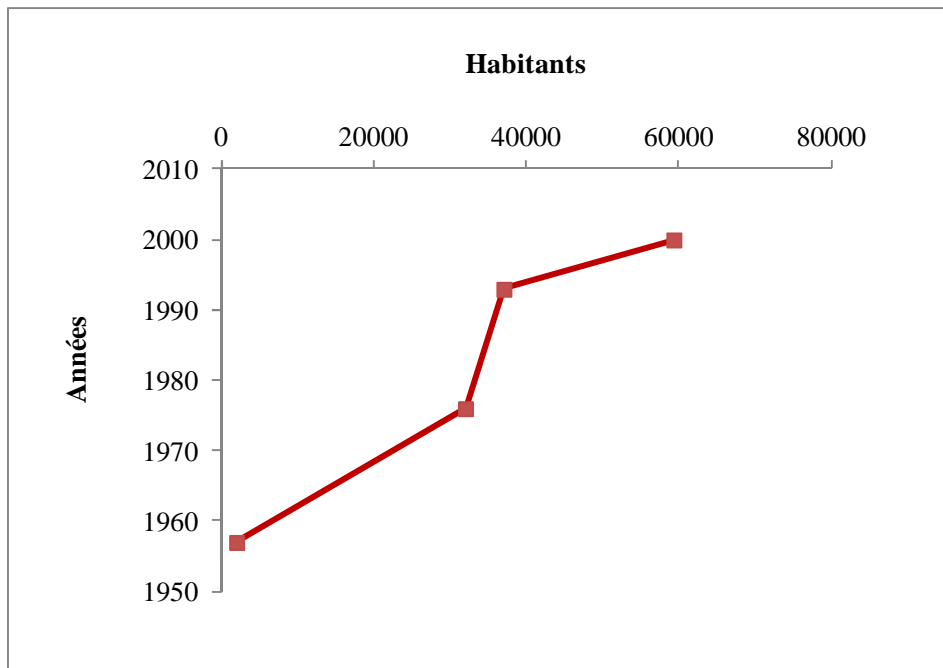


Figure 18 : Estimation de la population de la partie amont du bassin versant de la Mingoa entre 1957 et 2000

II.2.5.3 La typologie de l'habitat

Le mode d'urbanisation de la ville de Yaoundé a entraîné la création de différents types d'habitat : haut standing, moyen standing, spontané et spontané périurbain (Figure 19). Ces tissus urbains sont complétés par les centres administratif et commercial. Au centre ville, le centre commercial concentre la plupart des activités tertiaires et les commerces (marché central, supermarchés, boutiques de vêtements et d'ameublement, quincailleries, pharmacies, etc...). Le tissu industriel est excentré au sud dans la zone périurbaine.

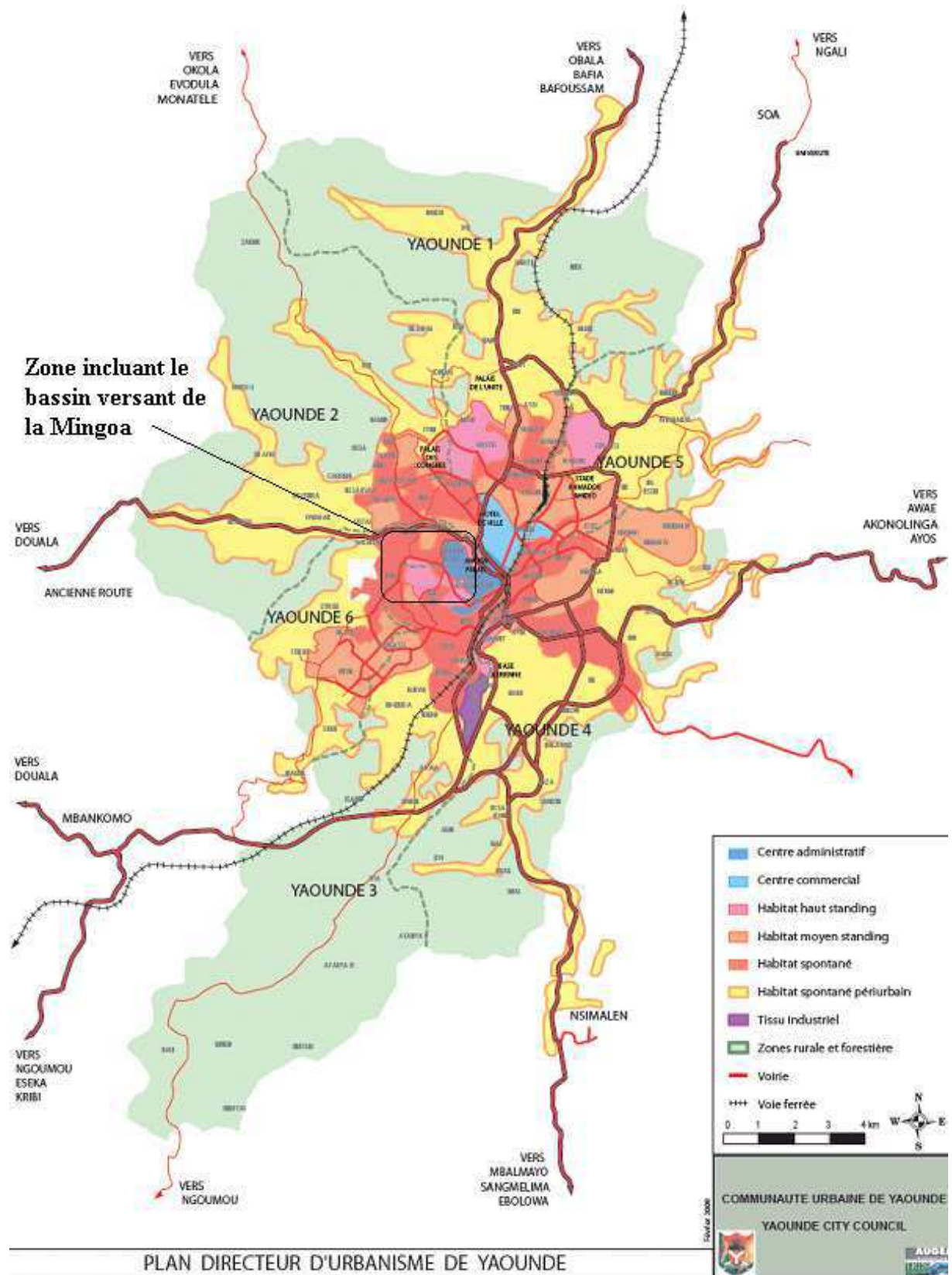


Figure 19: Tissus urbains de Yaoundé en 2002 (AUGEA, 2005)

Dans le bassin versant de la rivière Mingoa, on retrouve les habitats de type haut standing, moyen standing, spontané, et une partie du centre administratif. L'habitat spontané occupe une surface plus importante que les autres. On retrouve également des espaces ayant des fonctions spécifiques comme la zone militaire (Figure 20).

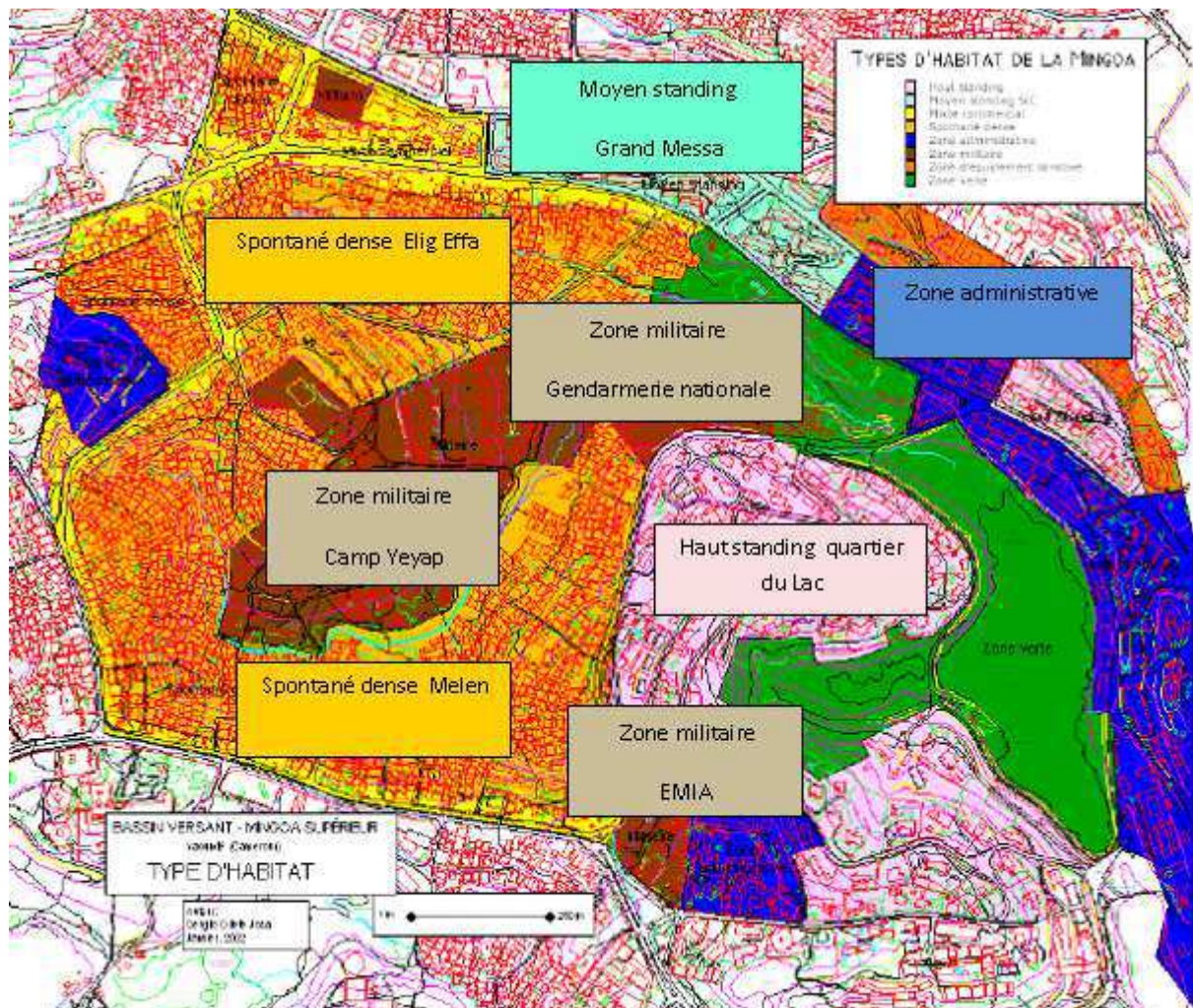


Figure 20: Types d'habitats dans le bassin versant de la Mingoa (Oliete Josa, 2002)

Avant la description des types d'habitats, le cadre des services urbains (électricité, énergie, transport, eau, assainissement, gestion des eaux pluviales, déchets solides) commun à l'espace urbain du Cameroun est présenté.

- **Electricité et énergie**

La production d'électricité est assurée principalement par des centrales hydroélectriques et des centrales thermiques. En 2009, d'après les données de l'AIEA, la production électrique du Cameroun était d'environ 5700 GWh dont 4000 produit par hydroélectricité, 1300 à partir de pétrole et 400 à partir de gaz naturel (énergie thermique) (Tamo, Kemajou *et al.*, 2006). En 2007, 90% des ménages urbains avaient accès à l'électricité (INSC, 2010). Mais avoir accès à l'électricité ne signifie pas que les besoins soient couverts. La demande a toujours été plus importante que l'offre. Au cours des dernières années, les populations desservies ont régulièrement subi des délestages surtout pendant la saison sèche (décembre à juin) et des coupures d'électricité fréquentes (Pineau, 2005). Cette situation s'est accentuée en 2003 à cause d'une chute importante de la production d'électricité. Dans les ménages aisés ou non, cela a entraîné l'utilisation courante des lampes à pétrole et des bougies.

Les ménages des Communautés Urbaines de Yaoundé et Douala utilisent le gaz domestique (42%), le pétrole (17%) ou le charbon de bois (37%), pour leurs besoins culinaires

(Kramkimel, Grifoni *et al.*, 2004). Le bois est également très utilisé comme source d'énergie, en complément du pétrole et du charbon.

- **Transport**

Le réseau routier s'est peu développé depuis 1990 dans la ville de Yaoundé. La Figure 21 montre que le réseau routier (bitumé et non bitumé) a régulièrement augmenté de 152 km en 1962 à 695 km en 1990, et qu'entre 1990 et 2010, il s'est développé moins rapidement. Les travaux de (Matcheubou, Elambo Nkeng *et al.*, 2009; Tamo Tatié, 2008) montrent que le réseau routier est insuffisant par rapport à la surface de la ville et au nombre de véhicules. En 2000, un déficit de 457 Km de routes était observé. Comme dans le reste de la ville, le réseau routier dans le bassin versant de la MINGOA a probablement peu évolué depuis 1990. Les données fournies par l'étude du (MINDUH, 2009) ont permis de déterminer que les routes (bitumées et non bitumées) du bassin versant de la MINGOA, soit 32 Km, occupent moins de 5% de sa superficie.

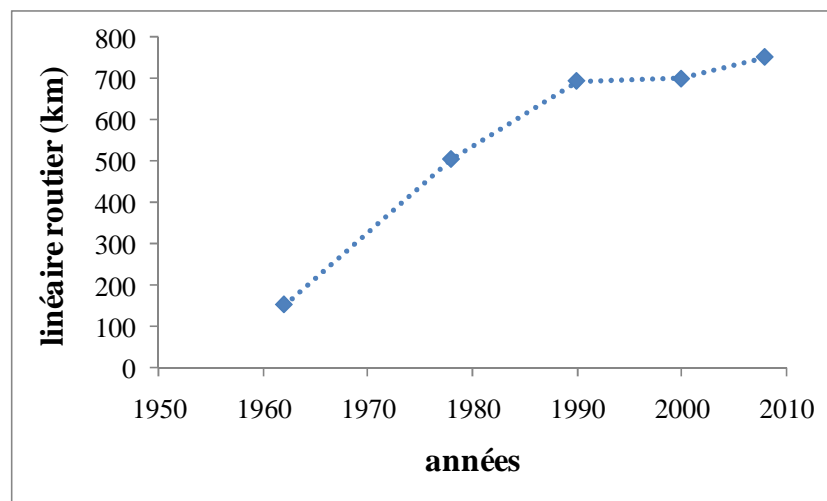


Figure 21: Evolution du linéaire routier dans la ville de Yaoundé entre 1962 et 2008 (d'après (Tamo Tatié, 2008))

- **Approvisionnement en eau**

L'approvisionnement en eau potable est un problème majeur sur l'ensemble du territoire à cause du manque d'investissement dans le secteur depuis plusieurs décennies (Benga, 2012). Le taux d'accès de la population est de 75% en milieu urbain (INSC, 2010). L'approvisionnement se fait principalement par le réseau, mais les problèmes récurrents de desserte ont favorisé le développement de sources complémentaires d'approvisionnement comme les puits, les sources, les rivières, et les eaux pluviales, sans distinction entre les catégories sociales. Dans la ville de Yaoundé en particulier, la production d'eau potable est inférieure à la demande depuis plusieurs années. Actuellement, la capacité de production est de 100000 m³/jour pour des besoins estimés entre 250 000 et 300 000 m³/jour (Benga, 2012).

- **Assainissement**

Le taux de couverture en assainissement liquide au Cameroun varie considérablement en fonction des sources utilisées et des définitions retenues. D'après la définition de l'assainissement donnée par le rapport du Ministère de l'Eau et de l'Energie (MINEE, 2011),

il s'agit d'un système qui englobe la collecte, le transport et le traitement des excréta, des eaux vannes, des eaux grises et des eaux industrielles. Les estimations du MINEE sont présentées dans le Tableau 13. Elles font référence aux équipements d'assainissement individuel amélioré, tels que les WC et les latrines raccordés à une fosse septique ou à un réseau d'égouts; et aux équipements d'assainissement semi collectif et collectif (traitement par boue activée ou lagunage).

Tableau 13 : Taux de couverture en assainissement liquide en 2007 (MINEE, 2011)

		Zone urbaine (%)		
		Yaoundé, Douala	villes > 50000 habitants	villes < 50000 habitants
Assainissement individuel amélioré	WC avec chasse d'eau	19,7	13	2,9
	Latrine améliorée	56	40,3	32,2
Assainissement traditionnel	Latrine traditionnelle	23,8	45,7	61,5
Assainissement collectif		0,65	0,14	0
Assainissement semi-collectif		0,05	0,15	
	Nature	0,4	1	3,5

En 2007, le taux de couverture en assainissement individuel amélioré (WC avec chasse d'eau et latrines améliorées avec fosse septique) était de 75% pour les villes de Yaoundé et de Douala. L'assainissement traditionnel consiste en une latrine simple, constituée d'un puisard sur une profondeur variable en fonction de la hauteur de la nappe phréatique. Dans les villes, il est utilisé dans les quartiers à habitat spontané. Pour compléter cette étude par rapport au traitement des eaux grises susceptibles de contenir des contaminants, nous avons mené une enquête en 2009 auprès de 30 ménages, dans les quartiers moyen standing et spontané du bassin versant de la Mingoa. La méthodologie est présentée dans le chapitre Matériels et Méthodes. D'après nos résultats, 77% des ménages rejettent l'eau utilisée pour la lessive, la vaisselle, et le ménage dans le milieu naturel. La proportion diminue à 46% pour l'eau du bain, le reste étant éliminé vers une fosse ou un puisard.

L'assainissement collectif ne se trouve que dans les grandes villes et ne concerne qu'une très faible part de la population. Lorsqu'on analyse la composition du parc dans le cas de la ville de Yaoundé, il n'existe en réalité que de l'assainissement semi-collectif (Tableau 14). Des réseaux de collecte ont été construits pour un groupe d'habitations, et acheminent les eaux usées vers une station de traitement destinée à ne traiter que les eaux de ce groupe d'habitations. Cette filière d'assainissement est incomplète car en aval du réseau, les stations d'épuration sont non fonctionnelles ou inexistantes (Kramkimel, Grifoni *et al.*, 2004; MINEE, 2011). Dans le bassin versant de la Mingoa, seuls les habitats sociaux du quartier SIC Messa disposent d'un réseau de collecte pour l'évacuation de l'eau usée vers la station de Grand Messa.

Tableau 14: Stations d'épuration de Yaoundé (Madjadoumbaye and Wadene Fouda, 2011; Nguedo-Yongsi, Lutumba et al., 2009; Oliete Josa, 2002; Tanawa, Djeuda et al., 2003)

	Site	Cours d'eau récepteur	Filière	Débit (m ³ /j)	Eq. Habitant	mise en service	Chronologie de fonctionnement
Zones résidentielles SIC/MAETUR	Nsam	Mfoundi	Boues activées	5943	29000	Inachevée	Travaux entre 1985 et 1987
	Grand Messa	Mingoa	Boues activées remplacée en 2010 par lagunage	450 (donnés avant 2010)	4500 (données avant 2010)	1970	Arrêt filière boue activée en 1992 Reconstruction en 2010
	Biyem Assi I et II	Biyémé	Lagunage macrophyte/microphyte	45	650	I : 1983 II : 1986	I : arrêt II : fonctionnement irrégulier
	Mendong	Mefou	Boues activées	2100	30000		
	Cité verte	Abiergue		1020	12000	1982	Arrêt en 1982 car pas de gestionnaire
Equipements collectifs	Hôpital général	Ntem	Boues activées	355	855	1988	Arrêt en 2000
	Hôpital de la Caisse	Mfoundi		120		1990	
	Lycée technique de Nkolbisson	Mefou		144		1989	En fonction
	Centre hospitalier universitaire	Olézoa		425	15000	1976	Arrêt en 1987 car pas de gestionnaire
	Université de Yaoundé I	Olézoa		500	3900	1967	Arrêt en 1982
	Aéroport Nsimalen	Mefou					
Equipements administratifs	Palais de l'Unité	Mfoundi	Boues activées	190	1150	1985	
	Garde présidentielle		Lits bactériens				

- **Gestion des eaux pluviales**

Trois types de réseaux constituent le système d'assainissement pluvial : le réseau primaire constitué par les cours d'eau, le réseau secondaire composé par des caniveaux construits le long des voiries urbaines qui transportent les eaux de pluie vers le réseau primaire, et le réseau tertiaire constitué par des rigoles construites dans les parcelles privées. Elles approvisionnent le réseau secondaire.

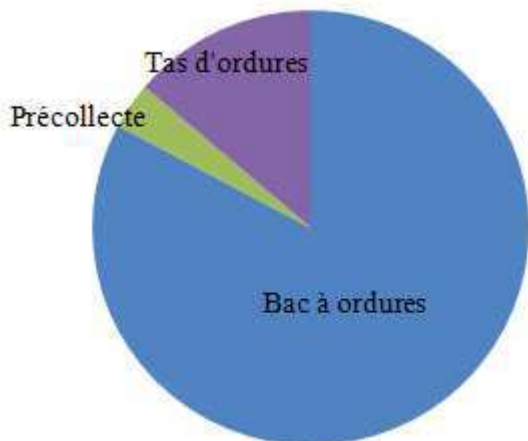
- **Gestion des déchets solides**

Dans les grandes villes, la prestation de collecte, transport et élimination des ordures est confiée à la société privée HYSACAM. Elle ne prend en charge que les ordures déposées dans des bacs à ordures, ou les tas d'ordures présents le long des routes lors du passage de ses camions. A Yaoundé par exemple, où les quartiers spontanés abritent 60% de la population, les routes en terre ou revêtues ne sont pas assez larges pour permettre l'accès des camions d'HYSACAM. Devant la difficulté de faire remonter les déchets vers les voies principales,

des services de précollecte des déchets ont été mis en place par des associations de quartiers. Il s'agit de collecter contre paiement les déchets des ménages situés dans des zones à accès réduit, et de les regrouper au niveau d'un site desservi par HYSACAM. Les populations éloignées de l'ensemble du circuit de collecte jettent leurs déchets dans des caniveaux destinés à la collecte des eaux pluviales quand ils existent, ou dans le plan d'eau le plus proche. L'incinération des ordures est également un mode d'élimination des déchets très répandu. Nous avons constaté cette pratique au cours de visites de terrain dans le bassin versant de la Mingoa. Les résultats de deux enquêtes que nous avons mené sur 64 ménages du bassin versant en 2008 et en 2009 ont permis d'observer cette gestion différente des ordures en fonction de la distance entre le lieu d'habitation et le point de collecte des ordures par HYSACAM (Figure 22).



Gestion des déchets dans les quartiers spontanés denses et spontanés restructurés situés dans les bas fonds, à proximité de la rivière Mingoa. D'après nos observations, les tas d'ordures étaient brûlés.



Gestion des déchets dans les quartiers spontanés restructurés et moyen standing situés à proximité des voies bitumées

Figure 22: Gestion des déchets dans les quartiers spontanés et moyen standing la partie amont du bassin versant de la Mingoa en fonction de la distance entre le domicile et le point de collecte d'HYSACAM (résultats des enquêtes terrain 2008/2009)

Dans les deux groupes de quartiers étudiés, l'utilisation du bac à ordures reste majoritaire. Dans les quartiers situés à proximité de la rivière, 45% des ménages interrogés utilisent ce système. Ils sont 26% à utiliser le système de précollecte. 30% des ménages enquêtés jettent leurs ordures dans l'environnement (tas d'ordures et cours d'eau). Dans les quartiers situés à proximité des voies principales, 83% des ménages interrogés utilisent les bacs à ordures. 3%

utilisent le système de précollecte des déchets, et 14% jettent leurs déchets dans l'environnement (tas d'ordures).

La suite de cette partie est basée sur les travaux d'(Oliete Josa, 2002). La Figure 23 et le Tableau 15 permettent de caractériser les différents tissus urbains du bassin versant de la Mingoa.

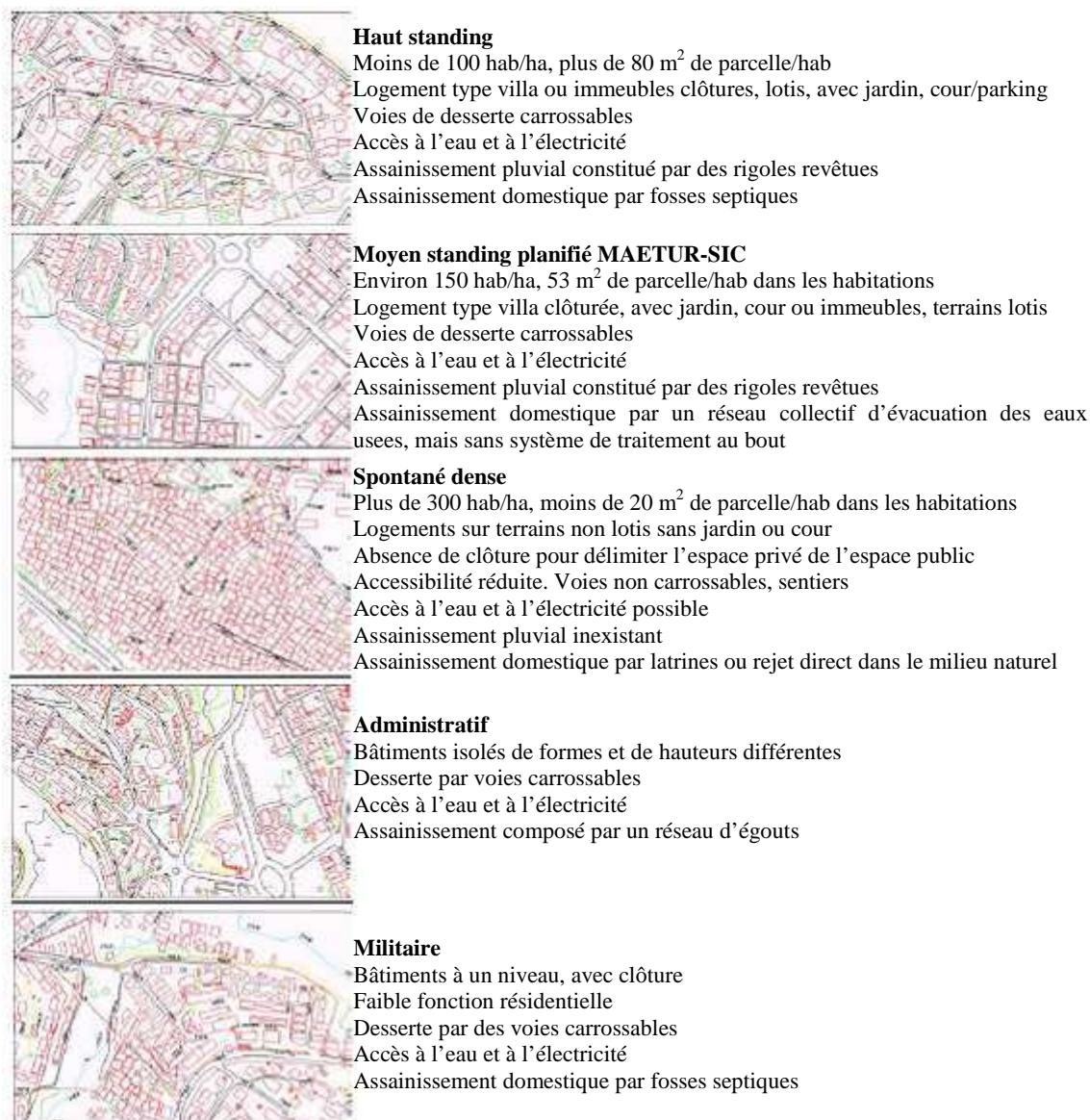


Figure 23: Typologie des tissus urbains du bassin versant

Tableau 15: caractéristiques du tissu urbain du bassin amont de la Mingoa (Oliete Josa, 2002; SOGREAH, 1993)

	Surface (ha)	Surface/surface bassin (%)
Haut standing	37,1	17,2
Moyen standing	8,1	3,8
Spontané dense	65,2	30,2
Commercial/résidentiel	20,2	9,8
Militaire	26,1	12,1

L'habitat spontané dense occupe la superficie la plus importante dans les quartiers Elig Effa, et Melen. L'ensemble des maisons possède une toiture en tôle (Bemmo, Njine *et al.*, 1998). Les eaux grises sont souvent rejetées sur les sentiers non bitumés. Il n'existe pas de système d'assainissement pluvial ou de collecte de l'eau de pluie. Les sols sont lessivés en temps de pluie, et leur inclinaison facilite l'écoulement de l'eau de ruissellement vers la rivière Mingoa.

L'habitat mixte commercial/résidentiel s'intègre dans l'habitat spontané, mais se différencie par sa localisation sur les crêtes, et le long des axes principaux. Les commerces visibles côté route (petits commerces, artisans) abritent souvent à l'arrière des logements du tissu spontané dense. Les eaux grises sont rejetées dans les fossés situés en bordure des voies principales, ou dans le milieu naturel. Les laveries ne disposent pas de réseau de collecte des eaux de lavage. Par temps de pluie, l'eau de ruissellement peut être évacuée vers la rivière Mingoa, après avoir traversé les quartiers spontanés en contrebas, en fonction de la localisation et de la disposition de l'établissement. C'est dans ce tissu urbain que se trouvent les bacs pour le ramassage des ordures des quartiers spontanés situés à l'arrière.

L'habitat résidentiel arrive en seconde place en terme de surface occupée dans le bassin versant. Il est situé sur les plateaux et les lignes de crête. A l'exemple du quartier du Lac, ce type d'habitat est occupé par des expatriés, des cadres de l'administration, et par les populations aisées. Le système d'assainissement individuel, avec fosse septique et puisard, prévaut dans ce type d'habitat pour la gestion des eaux vannes et des eaux usées ménagères. Mais d'après le rapport du (MINDUH, 2009), 30% des ménages rejettent leurs eaux dans le milieu naturel via des rigoles par lesquelles les eaux pluviales convergent vers le lac Municipal. Les déchets solides sont enlevés par la compagnie concessionnaire HYSACAM.

L'habitat moyen standing représente les logements sociaux construits par le promoteur immobilier public, la Société Immobilière du Cameroun (SIC). Généralement cet habitat est équipé d'un système d'assainissement semi-collectif, avec réseau d'égout et station d'épuration. Dans le bassin versant de la Mingoa, les eaux usées produites étaient canalisées vers la station d'épuration de Grand Messa construite en aval du site, à proximité de la rivière Mingoa. Cette station est en panne depuis 1993. Depuis, les eaux usées sont directement évacuées dans le milieu récepteur. Les déchets solides sont enlevés par la compagnie concessionnaire HYSACAM.

Les zones militaires du bassin versant de la Mingoa couvrent les sites occupés par la Gendarmerie nationale, le camp Yeyap dans lequel logent les militaires et leurs familles ; et l'Ecole Militaire interarmes (EMIA), l'école des officiers. Leur localisation sur les versants de collines est un atout naturel pour l'évacuation des eaux pluviales dans les mêmes conditions que l'habitat résidentiel. Les fosses septiques sont utilisées pour l'évacuation des eaux vannes, tandis que les eaux usées ménagères sont versées dans des rigoles. Les déchets solides sont enlevés par la compagnie concessionnaire HYSACAM.

Dans **la zone administrative**, les immeubles administratifs (ministères, mairie, etc.) ont de petits réseaux d'égouts partagés par plusieurs bâtiments. Le système de traitement qui les complète n'a pas pu être identifié.

II.3 Le Lac Municipal de Yaoundé

II.3.1 Caractéristiques physiques

Le lac Municipal est peu profond. Il est situé à 710 m d'altitude, et représente environ 4% de la surface de la partie amont du bassin versant. Sa forme est grossièrement triangulaire. Ses caractéristiques sont présentées dans le Tableau 16.

Tableau 16: paramètres morphométriques du lac Municipal de Yaoundé (Kemka, Njine *et al.*, 2006; Kemka, Njine *et al.*, 2004; Zebaze Togouet, 2011)

Altitude (m)	710,8
Surface (m ²)	79500
Longueur maximale (m)	576,3
Largeur maximale (m)	267,5
Volume (m ³)	190000
Profondeur maximale Z _{max} (m)	4,3
Profondeur moyenne Z (m)	2,4

L'étude bathymétrique du lac Municipal a été réalisée en 2008 au début de ce travail avec un GPS marine Garmin. Elle a permis d'estimer des profondeurs moyennes (Z) et maximale (Z_{max}) de 1,8 m et de 3,99 m. Le centre du lac serait la zone la plus profonde (Figure 24). La représentation de la bathymétrie présente des incohérences. La carte de Yaoundé utilisée pour effectuer ce travail date de 1964. Le référentiel utilisé à l'époque est probablement différent du notre. Cela explique des incohérences au niveau du calage des points. Une précédente bathymétrie réalisée en 1996 dans le cadre des travaux de (Kemka, Njine *et al.*, 2006) indiquait une profondeur moyenne de 2,4 m et une profondeur maximale de 4,3 m (Tableau 16).

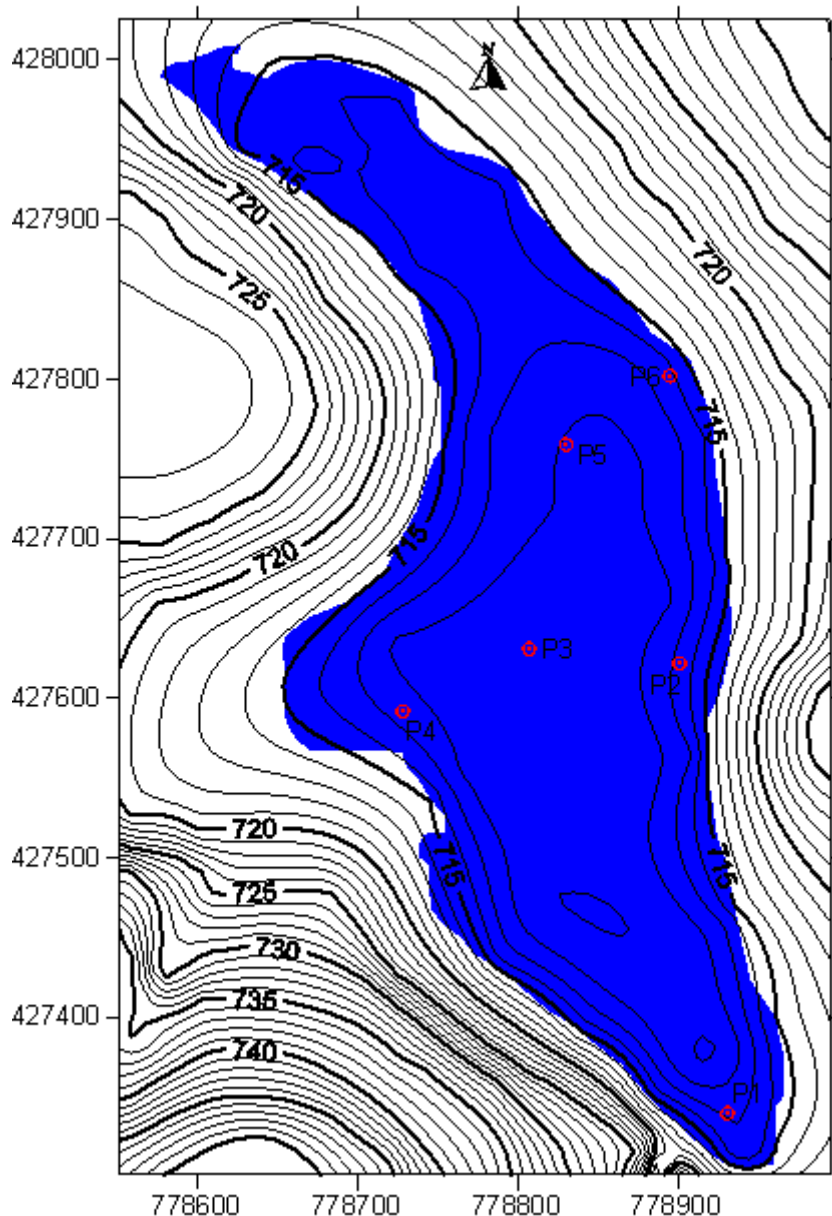


Figure 24: Bathymétrie du lac Municipal de Yaoundé - Novembre 2008

II.3.2 Son histoire

Le lac Municipal a été créé au début des années 1950 après la construction d'un barrage sur la rivière Mingoa, par George Kyriakides, un promoteur grec installé au Cameroun depuis plusieurs décennies. Son témoignage sur la naissance du lac recueilli le 12 mars 2008 à Yaoundé par (Hengue, 2008) est le suivant :

« D'après M. KYRIAKIDES, l'idée de créer le premier lac artificiel à Yaoundé lui est venue un matin de 1947. Ce jour là, déclare-t-il, je descendais de Mvog-Ada, après une nuit pluvieuse, pour aller acheter du cacao au comptoir de vente du Mfoundi. Il était 6 heures du matin. J'aperçus du haut de la colline la vallée inondée de Djoungolo (lieu actuel d'installation du PARC KYRIAKIDES). Ce spectacle exceptionnel me donna l'idée de faire d'un lac, cette vallée si bien encaissée. Après quelques échanges les jours et les mois suivants sur ce sujet avec des amis, je fis face aux réticences, et fus obligé d'y renoncer pendant un

temps. Toutefois en 1950, j'ai acheté un petit bateau hors-bord que je mis sur le fleuve Nyong à Mbalmayo, à un cinquantaine de kilomètres de Yaoundé. Le 14 juillet 51, je repris contact avec les autorités françaises qui gouvernaient la ville et le pays à l'époque, et leur fit part de ma proposition d'aménager un lac. Cette fois, l'idée rencontra un intérêt favorable. Plusieurs sites possibles furent passés en revue sans succès et la vallée de Djoungolo essuya également un refus. Mais le site actuel du Lac fut favorablement accueilli par les autorités, y compris M. Christol, maire de la ville de Yaoundé à l'époque. Ce site situé derrière l'ancien palais et contigu au quartier administratif devait en effet contribuer significativement à l'embellissement de la ville. L'accord me fut donné, dès le 15 juillet, de m'atteler à ce projet, mais sans aucun autre apport. Je décidai néanmoins de relever le défi, car je pourrais le moment venu gérer un club nautique. Je mobilisai autour du site toutes les populations volontaires (main d'œuvre indigène) auxquelles l'administration accepta d'adjoindre chaque fois à la demande, des prisonniers nourris et entretenus par moi. Tous les travaux furent effectués manuellement entre juillet 1951 et septembre 1952 avec des moyens rudimentaires (machettes, houes, brouettes, etc.), et tous les efforts financiers furent supportés par ma famille. Le 15 septembre 1952, la construction du barrage de retenue sur le cours de la Mingoa fut achevée et la mise en eau commença. Je fis remonter mon bateau (hors-bord de 2 à 5 places) de Mbalmayo pour le mettre en flotte dès que les eaux eurent atteint un niveau satisfaisant. En 1953, c'était la création du premier Club Nautique de Yaoundé après quelques aménagements sur les rivages. Les premiers membres influents de ce club furent MM. CORON, ENGOLD, Jean DESPO et quelques autres, tous propriétaires chacun d'un bateau. L'endroit devint progressivement un espace très attractif et demeura le premier cadre ludique de la ville de Yaoundé pendant plusieurs années. Le club fut fermé en 1984. Avant l'indépendance, le lac s'appelait « Lac Christol », du nom du maire qui accorda la réalisation de l'ouvrage. Après l'indépendance, il fut rebaptisé « Lac Municipal » dans le contexte nouveau de souveraineté nationale.».

Jusqu'en 1975, ce plan d'eau situé en plein cœur de la capitale était un atout esthétique. Sur le plan culturel, des compétitions de pêche, de ski nautique, et des courses de pirogues s'y déroulaient, ainsi que des foires et des expositions de peintures, de sculptures, d'objets d'art, et de produits issus de la maroquinerie du Nord du pays. Le lac servait également aux pompiers de la ville de Yaoundé lors des fréquentes ruptures d'approvisionnement en eau. Les activités de loisirs ont définitivement été arrêtées au début des années 1980. La réception prolongée des eaux usées non traitées en provenance du bassin versant, de l'hôtel des Députés situé à quelques mètres de la rive gauche du lac, ainsi que de la station d'épuration de Grand Messa, a progressivement dégradé sa qualité (Ekengele Nga, Myung Chae *et al.*, 2008).

La surface initiale du lac de 7,9 ha a progressivement diminué de 1980 à 2001, suite au comblement du lac par des macrophytes comme les espèces *Ipomea aquatica*, *Cyclosorus striatus*, *Pistia stratiotes*, *Leersia hexandra*, *Commelina benghalensis*, *Impatiense irvingii* et *Nymphaea alba* (Kemka, Njine *et al.*, 2006).

Entre 1996 et 1997, les macrophytes ont constitué un herbier occupant plus d'1 ha de superficie (Kemka, Njine *et al.*, 2004). Le lac est resté recouvert jusqu'en 2002. Son évolution entre 2002 et 2010 est présentée sur la Figure 26. A partir de 2002, des opérations de faucardage dans le lac ont été organisées pour éliminer les herbiers formés. Des contrats avaient alors été passés entre des pêcheurs, principaux exploitants du lac, disposant de pirogues et de machettes, et la Communauté Urbaine de la ville de Yaoundé, gestionnaire du site. De 2005 à 2006, la société KOOP Cameroun, a obtenu un contrat de faucardage et de curage de la partie amont du lac afin de lui redonner sa surface d'origine. Aucune information

n'est disponible sur le périmètre du lac réellement impacté par ces travaux. Le curage ne semble cependant pas avoir été réalisé dans de bonnes conditions. Sur la Figure 25, on peut observer le comblement de l'entrée du lac par de la boue, très probablement composée des sédiments déplacés au cours des opérations de curage. Cette zone, devenue un site d'accumulation des déchets est la moins profonde du lac d'après la bathymétrie réalisée en 2008. La profondeur y est inférieure à 1,5 m.



Figure 25 : Entrée du lac Municipal en avril 2008

Le contrat de KOOP n'a pas été renouvelé les années suivantes, et l'entretien du lac s'est relâché. La Figure 26 montre qu'en 2008, la surface du lac diminue de nouveau. Il ne semble pas qu'il y ait eu de nouvelles tentatives de curage du lac. Le MINDUH a engagé une entreprise uniquement pour l'enlèvement des herbiers. Depuis, ce sont les pêcheurs qui nettoient régulièrement le lac.

Bien que l'eau du lac soit de mauvaise qualité (les paramètres sont présentés dans la suite de ce chapitre), elle continue à être utilisée par certaines populations marginalisées pour la lessive ou la baignade. Le lac continue également à être exploité du point de vue économique. Depuis au moins vingt ans, les pêcheurs se sont établis de façon permanente sur ses berges pour pêcher des tilapias et des silures. En fonction de la saison, 10 à 100 kg de poissons peuvent être pêchés par jour (Zebaze Togouet, 2011). La commercialisation de leur pêche leur fournit des revenus mensuels d'environ 60 euros, soit 1,5 fois le smic actuel du pays. Cette activité n'a pas été interrompue par l'interdiction de pêche décidée en 2007 par les services d'hygiène de la Communauté Urbaine de Yaoundé (Bene, 2007). Ces revenus sont complétés par leur emploi de nettoyage et de faucardage des plantes présentes à la surface du lac.



Figure 26 : Images satellites du lac Municipal entre 2002 et 2010 (Google Earth)

II.3.2.1 La dégradation de la qualité de l'eau et des sédiments

Les principaux travaux de recherche publiés sous la forme de thèses et d'articles ont porté sur l'étude des paramètres biologiques et physico – chimiques du lac. La revue de la littérature, nous a permis de reconstituer la chronologie des études menées sur le lac Municipal depuis la fin des années 1980 (Tableau 17). Les recherches ont permis de :

- montrer l'impact des apports de la rivière Mingoa sur la qualité bactériologique des eaux du lac Municipal grâce à l'utilisation d'indicateurs bactériens. (Jugnia and Sime- Ngando, 2001) ont mesuré les concentrations de coliformes totaux, de coliformes thermotolérants, et des streptocoques fécaux à différents points du parcours de la rivière soumis à des niveaux de pressions anthropiques différents, pour évaluer l'impact humain sur la qualité bactériologique de l'eau. Les auteurs ont conclu que les contenus des puisards et des latrines du bassin versant constituaient des sources diffuses de la pollution bactérienne, et que la rivière Mingoa était la principale source de pollution bactérienne du lac Municipal. Des niveaux de concentrations six à huit fois plus élevés que dans le lac y ont été mesurés.
- de constater l'état hypereutrophe du lac, conséquence des rejets d'effluents domestiques dans la rivière Mingoa. Le changement trophique du lac se serait produit à partir des années 1980, à cause des rejets d'eau usée continuel et de l'inefficacité de la station d'épuration de Grand Messa. L'étude de l'état trophique du lac a été menée entre 1996 et 1997, puis entre 2005 et 2006. Des paramètres physico chimiques et des paramètres biologiques, principalement le phytoplancton, et le zooplancton ont été analysés dans le cadre des travaux de Kemka et Zebaze (Kemka, Njine *et al.*, 2006; Kemka, Zebaze Togouet *et al.*, 2009; Zebaze Togouet, 2011). Des prélèvements d'eau ont été effectués entre 9 h et 12 h, en trois points de la zone pélagique de l'amont à l'aval du lac, à 5 profondeurs (surface ; 0,5m ; 1m ; 1,5 m ; et 2,5 m), toutes les semaines pendant la première période d'étude, et tous les mois pendant la seconde. Les valeurs moyennes obtenues entre 1996 et 1997 pour la température, le pH, la concentration de MES, de l'oxygène dissous (OD) et des ions ammonium, sont résumées dans le Tableau 18.

Tableau 17: Travaux menés sur le lac municipal de Yaoundé

Auteur	Domaine de recherche	Période couverte par l'étude	Type de publication	Références
Kemmegne, J.	Indicateurs microbiens de pollution/bactéries	1989	Mémoire de Maîtrise	Cité dans (Jugnia and Sime-Ngando, 2001)
Bilong Bilong, C. F.	Biologie des parasites des poissons	Novembre 1989 - décembre 1990	Thèse, articles	(Bilong Bilong, Atyame Nten <i>et al.</i> , 2004)
Jugnia, L. B.	Bactériologie	1990	Articles	(Jugnia and Sime-Ngando, 2001)
Tadonléké R. D.	Phytoplancton/ Cyanobactéries		Article	Cité dans (Kemka, Njine <i>et al.</i> , 2006)
Niyitegeka, D.	Bioindicateurs et pathogènes bactériens	Novembre 1996 – décembre 1997	Thèse	Citée dans (Kemka, Njine <i>et al.</i> , 2004)
Kemka, N.	Phytoplancton/ eutrophisation	Novembre 1996 - décembre 1997	Thèse, articles	(Kemka, Njine <i>et al.</i> , 2006; Kemka, Njine <i>et al.</i> , 2004; Kemka, Zebaze Togouet <i>et al.</i> , 2009)
Zebaze, Togouet, S. H.	Zooplancton/ eutrophisation	Novembre 1996 - décembre 1997 ; février 2005 - février 2006	Thèse, articles, livre	(Zebaze Togouet, 2011; Zebaze Togouet, Njine <i>et al.</i> , 2007; Zebaze Togouet, Njine <i>et al.</i> , 2005; Zebaze Togouet, Njine <i>et al.</i> , 2006)
Tanawa, E.	Gestion des eaux usées	2002	Rapport	(Tanawa, Djeuda <i>et al.</i> , 2003)
Nzieleu Tchagnouo, J.	Zooplancton	Juillet 2005 - janvier 2006	Article	(Nzieleu Tchagnouo, Njine <i>et al.</i>)
Ekengele Nga, L.	Métaux/sédiments de surface	Janvier 2005	Article	(Ekengele Nga, Myung Chae <i>et al.</i> , 2008)
MINDUH	Physicochimie/ métaux sédiments de surface	2008	Rapport	(MINDUH, 2009)

Tableau 18: moyennes (écart-types) de quelques variables physico-chimiques des eaux du lac Municipal de Yaoundé entre 1996 et 1997

	A					B					C				
	0 m	0,5 m	1 m	1,5 m	2,5 m	0 m	0,5 m	1 m	1,5 m	2,5 m	0 m	0,5 m	1 m	1,5 m	2,5 m
T°C	26 (1,7)	25,3 (1,7)	25,1 (1,7)	24,8 (1,6)	24,2 (1,5)	24,7 (1,7)	24,7 (1,7)	24,6 (1,6)	24,4 (1,6)	23,9 (1,6)	25,5 (1,8)	25,1 (1,7)	25 (1,7)	24,8 (1,6)	24 (1,5)
pH	7,4 (0,6)	7,2 (0,5)	6,9 (0,4)	6,8 (0,4)	6,6 (0,3)	6,9 (0,4)	6,9 (0,6)	6,7 (0,5)	6,6 (0,5)	6,5 (0,4)	7,3 (0,7)	7,1 (0,5)	6,9 (0,5)	6,7 (0,4)	6,6 (0,3)
MES (mg/l)	19,6 (8,5)	25,2 (12,1)	22,6 (7,7)	29,1 (13,8)	62,3 (33,4)	19 (8,7)	23,4 (8,7)	22,8 (9,1)	28,9 (14,1)	57,4 (30,3)	18,8 (9)	25 (11,7)	23,8 (11,4)	29 (15,3)	56,7 (30,6)
OD (% sat)	127,6 (42,8)	94,3 (45,7)	53,5 (31,6)	29 (27,2)	11 (7,7)	93,3 (29,1)	73,2 (26,7)	53,6 (23,1)	26,4 (21,9)	4,8 (4,1)	114 (37,3)	92,6 (39,6)	61,9 (37)	31,7 (29,3)	8,5 (6,3)
NH ₄ ⁺ (mgNH ₄ /l)	3,4 (0,8)	3,4 (0,8)	3,7 (0,8)	5,1 (1,8)	9,4 (2,8)	3,1 (0,8)	3,2 (0,8)	3,3 (0,8)	4,1 (1,2)	8,5 (2,8)	3 (0,9)	3,1 (0,9)	3,3 (0,9)	4,1 (1,4)	8,8 (3)

Pendant la période 1996-1997, la profondeur de disparition du disque de Secchi a rarement dépassé 1 m. Des valeurs de pH proches de la neutralité ont été mesurées, sauf au fond du lac où il était acide. Les auteurs ont observé une saturation de la surface du lac en oxygène, et une diminution des concentrations en O₂ dissous avec la profondeur, jusqu'à leur annulation à 2,5 m. Des concentrations en chlorophylle indiquant une activité photosynthétique importante du phytoplancton entre la surface et 0,5 m de profondeur ont été mesurées. L'augmentation de la conductivité de l'eau avec la profondeur de 250 à 350 µS/cm, et les concentrations élevées en ions ammonium mesurées au fond du lac, ont été expliquées par la forte minéralisation du système, et par les conditions anaérobies qui existent au fond du lac (Kemka, Njine *et al.*, 2006).

Les travaux de (Zebaze Togouet, 2011) effectués pendant la période 2005-2006, ont permis de constater une dégradation de la qualité physico - chimique de l'eau du lac par rapport à la période 1996 - 1997.

- de constater la contamination métallique des sédiments de surface du lac, particulièrement par le cadmium et le plomb (Ekengele Nga, Myung Chae *et al.*, 2008).

CHAPITRE III MATÉRIELS ET MÉTHODES

III.1 Méthodologie générale

Afin d'étudier le lien historique entre la pollution du lac Municipal et l'urbanisation du bassin versant de la rivière Mingoa, entre 1952 et 2010, des données ont été collectées selon 3 approches :

- Une recherche documentaire concernant les données géographiques et démographiques du bassin versant a été réalisée, afin d'analyser son urbanisation. La synthèse de cette recherche a été présentée dans le chapitre 2.
- Des enquêtes ont été réalisées auprès des ménages et des commerçants du bassin versant, pour obtenir d'une part des informations concernant l'utilisation des produits susceptibles de contenir les micropolluants organiques (parabènes, triclosan, alkylphénols, HAP, et PCB) et inorganiques (éléments traces métalliques) étudiés, et d'autre part pour déterminer les activités émettrices de ces substances dans le milieu naturel. Les résultats de ces enquêtes ont partiellement été utilisés dans le chapitre 2, pour compléter les données sur la gestion de l'eau usée et des déchets. Les informations concernant les contaminants seront utilisées pour étayer la discussion dans le chapitre 4. Un rapport présenté en annexe résume l'ensemble des résultats.
- Des analyses ont été menées sur des carottes de sédiments prélevées en plusieurs points dans le lac Municipal, et dans le marécage situé en amont de ce dernier. Certaines molécules ayant une grande affinité pour les particules, les dépôts sédimentaires peuvent enregistrer l'impact des activités humaines sur les milieux aquatiques, et permettre de retracer l'histoire de l'urbanisation d'un bassin versant (Calvacante, Sousa *et al.*, 2009; Cantwell, Wilson *et al.*, 2010; Feng, Han *et al.*, 2004). Grâce à la datation des sédiments, il est possible de lier la variation verticale des concentrations de polluants avec l'histoire des apports de pollution.

III.2 Enquêtes

Peu d'informations sont disponibles sur la présence des micropolluants dans le lac Municipal de Yaoundé. Seul l'article d'(Ekengele Nga, Myung Chae *et al.*, 2008) sur la pollution métallique de la rivière Mingoa et du lac Municipal a été trouvé. Pour identifier les sources éventuelles de micropolluants, des enquêtes ont été menées auprès des ménages et des commerces (bars, restaurants, garages, laveries, stations service, magasins, salons de coiffures) du bassin versant, en faisant trois hypothèses basées sur la revue de la littérature : (i) Des produits de consommation contenant des micropolluants (les dentifrices, les savons ou les crèmes corporelles, les textiles peuvent contenir des parabènes, du triclosan ou des alkylphénols) sont utilisés depuis plusieurs décennies dans le bassin versant, (ii) les HAP et les ETM peuvent être produits lors d'activités comme la cuisson des aliments, l'incinération des déchets ; (iii) l'absence de gestion des déchets liquides et solides facilite l'introduction des micropolluants dans l'environnement aquatique, et dans le lac Municipal en particulier.

Deux questionnaires et un guide d'entretien ont été élaborés (annexe 2). L'interview directe a été préférée, au lieu de laisser la charge à la personne enquêtée de remplir elle-même le questionnaire. Cette approche offre le double avantage de contourner les éventuelles difficultés liées à la nature de certaines questions, et de recueillir des informations supplémentaires permettant ainsi d'améliorer la précision des réponses (Ngwe and Tati, 1996). Les entretiens ont duré environ 20 minutes. Les données collectées à la fin des enquêtes ont été saisies sur un tableur pour un traitement statistique.

III.2.1 Le questionnaire

Un questionnaire de 38 questions a été préparé pour les ménages et les commerces. Il est à la fois qualitatif et quantitatif, avec des questions appelant des réponses à choix multiples et des questions ouvertes. Cependant, le nombre de questions fermées a été avantageusement afin de faciliter le traitement des données.

Le questionnaire a été organisé en 3 thèmes : l'identification socio-économique, l'approvisionnement en eau et assainissement, et l'utilisation des produits chimiques. L'objectif de la partie socio-économique était d'identifier le quartier dans lequel se trouve le ménage ou le commerce enquêté et sa représentativité économique (activité, revenus) et sociale (composition et taille du ménage ou du commerce). Sur l'eau et l'assainissement, l'objectif était d'identifier les voies d'entrées des contaminants dans l'environnement aquatique. La partie sur les produits chimiques visait dans le cas des ménages, la connaissance des produits de soins corporels et d'entretien utilisés, et leur fréquence de consommation, tandis que pour les commerces, les questions ont porté sur les principaux produits chimiques utilisés.

Un texte d'information précisant les objectifs de l'enquête et l'utilisation des résultats a été ajouté avant les questions. Les enquêteurs s'en sont servis pour se présenter auprès des ménages et des commerces au début de l'interview.

III.2.2 L'échantillonnage

Deux équipes composées de deux enquêteurs ont été engagées, la première en septembre 2008 (2 jours), et la seconde en juin 2009 (3 jours). Il s'agissait d'étudiants en thèse et de master 2 de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I, ayant déjà réalisé des enquêtes dans le bassin versant de la rivière M'pingo.

Les enquêtes ont été menées dans les quartiers Elig Effa et Melen, à raison de dix enquêtes par jour et par enquêteur. En 5 jours, 67 ménages ont été interrogés et 35 commerces du bassin versant ont été visités. Les quartiers ont été parcourus en faisant des allers-retours entre la route principale et la rivière M'pingo. Les ménages et les commerces ont été choisis de façon aléatoire dans un périmètre correspondant à environ 5 minutes de marche les uns des autres. Généralement, les commerces étaient situés à proximité des routes principales.

Les échanges avec la population se sont faits en français. La ville de Yaoundé étant située dans la partie francophone du pays, le français est utilisé pour communiquer. A défaut d'être bien lu et écrit, il est généralement compris et parlé par la population. Dans le groupe des ménages, la femme du foyer était l'interlocuteur privilégié. En son absence, les membres du

ménage âgés d'au moins 16 ans, ou les employés de maison, quand il y en avait, ont été interrogés sur les habitudes du foyer. Dans les commerces, le responsable ou le propriétaire a été interrogé.

Les enquêteurs ont rencontré des blocages auprès des responsables des commerces choisis. Ce type d'enquêtes étant peu courant, les personnes interrogées ont pensé devoir répondre à une institution publique. Pour éviter d'éventuels problèmes, elles ont refusé de répondre aux questions. Il faut noter que les enquêtes se sont déroulées au moment où dans plusieurs quartiers de la ville, dont Elig Effa et Melen, les populations étaient expulsées par la Communauté Urbaine de Yaoundé. En effet, depuis 2006, les autorités mènent une campagne d'assainissement visant à libérer de toutes habitations les zones dites « vertes » et les zones inondables.

III.2.3 Le traitement des données

Dès la fin de la collecte journalière, la cohérence des informations a été vérifiée. Avant la saisie, les réponses aux questions ouvertes, par exemple «de quelle nature sont les déchets liquides/solides que vous produisez ?» ont fait l'objet d'une catégorisation afin de faciliter retranscrire les données qualitatives en données quantitatives.

La saisie des données des enquêtes et un traitement statistique simplifié des données ont été faits en utilisant Microsoft Office Excel 2007.

III.3 Analyse des sédiments

Les sédiments du Lac Municipal ont été prélevés par carottage. Chacune des carottes a été découpée afin d'obtenir plusieurs sous-échantillons sur lesquels des analyses physico-chimiques (granulométrie, diffractométrie de rayons X, datation, quantification des composés organiques et métalliques) ont été réalisées selon la méthodologie présentée sur la Figure 27.

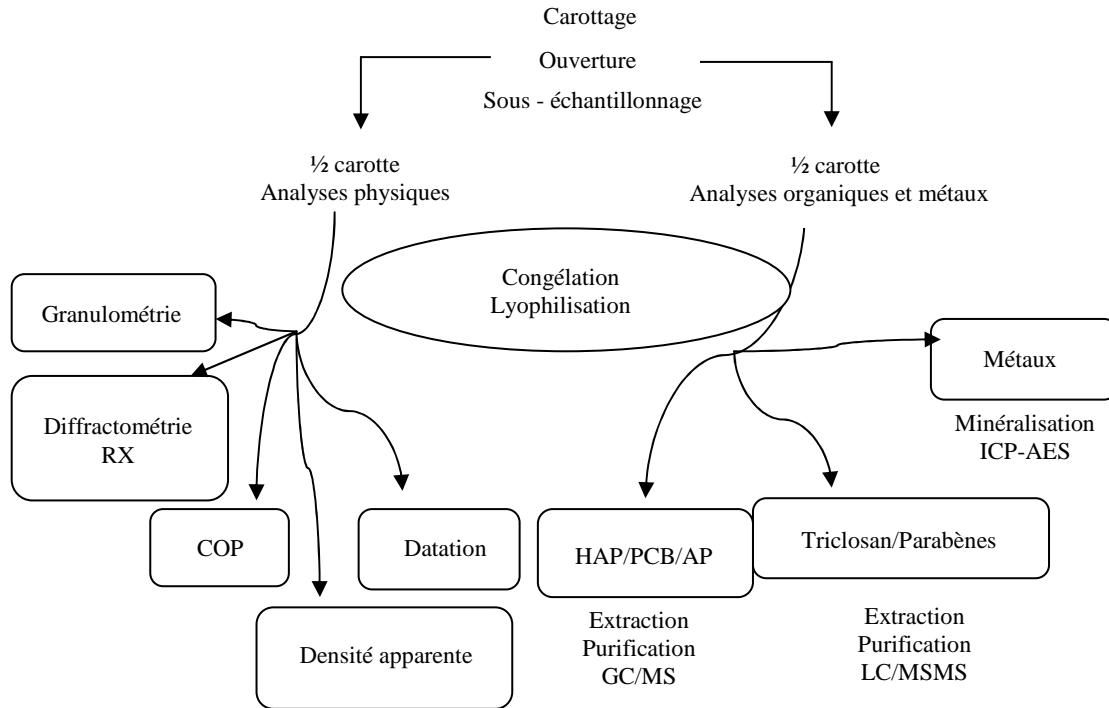


Figure 27 : Méthodologie générale de l'analyse des sédiments du Lac Municipal

III.3.1 Prélèvement

Trois carottes : WP017, WP015, et WP014 (nous avons conservé l'appellation des points par le GPS) ont été prélevées de l'amont vers l'aval dans le lac Municipal le 8 juillet 2010. Une quatrième carotte WP019, a été prélevée le 9 juillet, dans le marécage situé en amont du lac. Les sites d'échantillonnage sont présentés dans la Figure 28.



Figure 28: Sites de prélèvement des carottes (Google Earth, 2012)

Les profondeurs des sites d'échantillonnage varient entre 2,70 et 3,40 m, et les carottes mesurent entre 20 et 36 cm (Tableau 19).

Tableau 19: Coordonnées, profondeur des sites et longueur des carottes

Carotte	Localisation	Coordonnées	Profondeur d'eau	Longueur de la carotte
WP017	Entrée du lac	3°51'59.83''N 11°30'38.88''E	2,70 m	36 cm
WP015	Milieu du lac	3°51'53.60''N 11°30'39.31''E	3,30 m	24 cm
WP014	Partie aval du lac	3°51'49.97''N 11°30'39.73''E	3,40 m	20 cm
WP019	marécage en amont du lac	3°52'8.01''N 11°30'28.72''E	-	20 cm

III.3.1.1 Carottage

Les échantillons de sédiment ont été prélevés à l'aide d'un carottier fabriqué à Yaoundé, (Figure 29, Figure 30).



Figure 29: Carottier fabriqué à Yaoundé

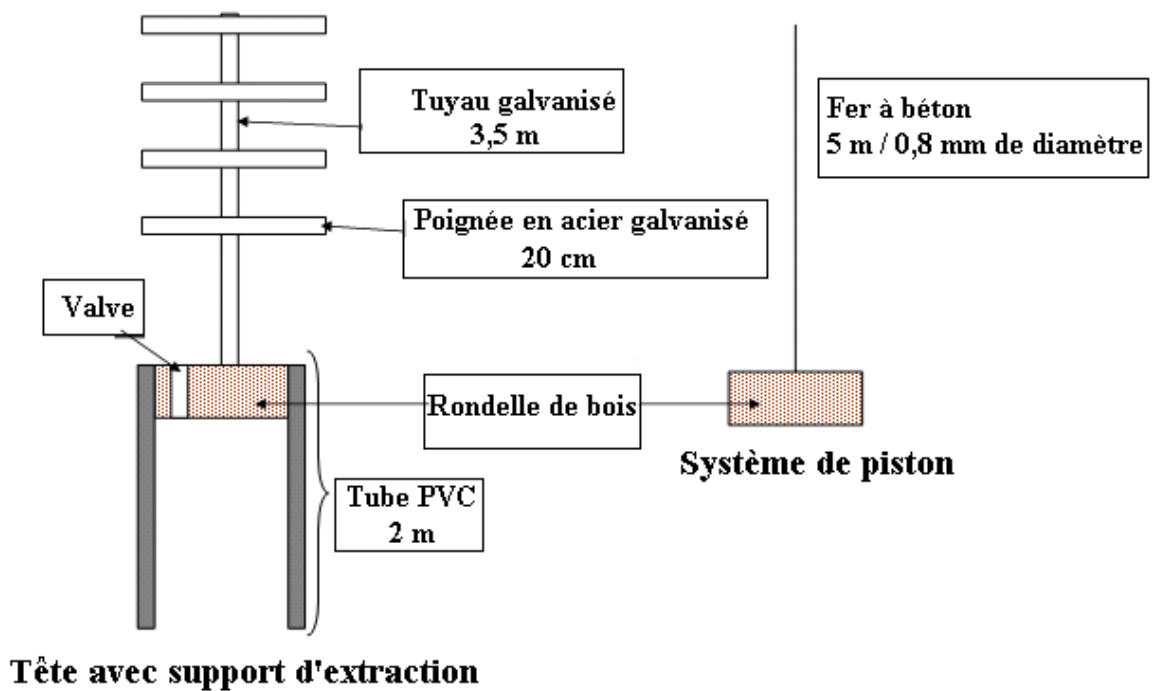


Figure 30: Schéma des deux parties du carottier

La tête du carottier est constituée d'un cylindre en bois tropical de 9 cm de diamètre et de 8 cm de hauteur. Un tube en PVC gris, de diamètre intérieur de 9,6 cm est fixé par 4 vis sur la tête en bois. Il est changé après chaque prélèvement de carotte. Un petit tube en caoutchouc d'1 cm de diamètre faisant office de valve traverse la tête en bois de haut en bas pour permettre d'éliminer l'eau pendant l'enfoncement du carottier dans le sédiment. Le support d'extraction, est constitué par un tube central creux en acier galvanisé de 3,5 m de long, et d'1,5 cm de diamètre, sur lequel des poignées en acier galvanisé de 20 cm de long ont été fixées latéralement, espacées de 50 cm les unes des autres. Le tube central traverse la tête en bois sur laquelle il est fixé. La personne qui effectue le carottage s'appuie sur les poignées du carottier pour enfoncer le tube PVC dans le sédiment, en tournant dans le sens des aiguilles d'une montre.

Le système de piston est constitué d'un bouchon en bois, d'un diamètre de 9 cm et de 10 cm de hauteur, équipé par une tige en fer. Celle-ci est introduite à l'intérieur du tube central du support d'extraction par le bas du tube en PVC. De cette façon, le système de piston repose à la surface du sédiment avant le prélèvement, et remonte au fur et à mesure de l'enfoncement du carottier (Figure 31). Il indique d'une part la hauteur du sédiment prélevé, et permet d'autre part d'éviter après le prélèvement, le déplacement des couches superficielles du sédiment, moins compactes que les couches profondes.

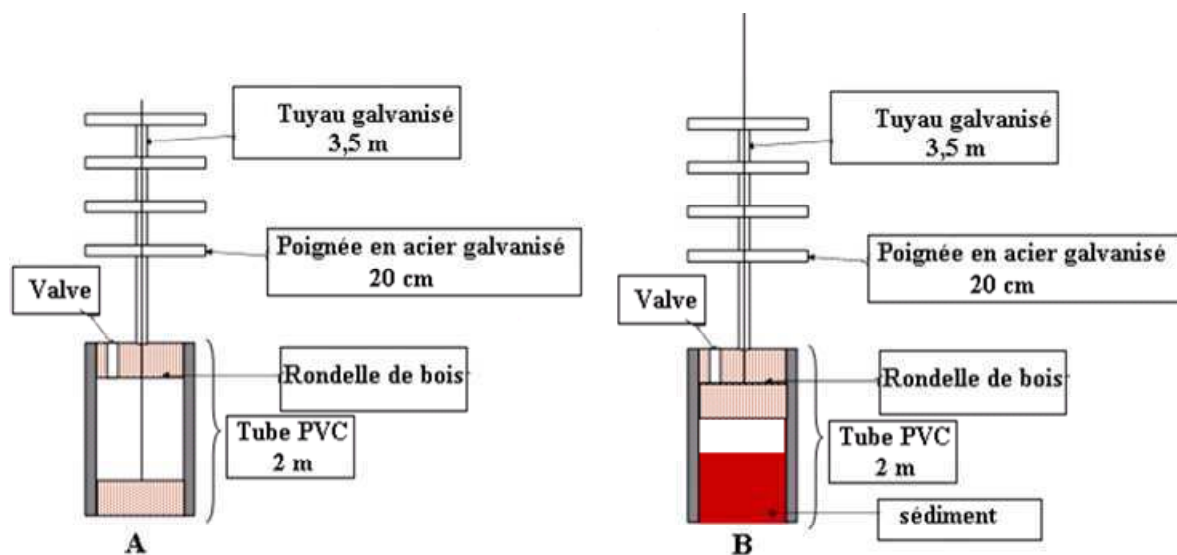


Figure 31: Positions du carottier avant (A) et après (B) le carottage

Les prélèvements dans le lac ont été faits à partir d'une pirogue de pêcheurs. Le système de carottage a été maintenu en position verticale. Une fois sur les berges du lac, afin de le désolidariser du carottier, le tube de prélèvement en PVC a été coupé avec une scie à métaux, entre la surface de la carotte de sédiments et le bouchon en bois du système de piston. Les extrémités du tube en PVC ont été recouvertes avec de l'Oasis (mousse florale) en évitant tout contact avec le sédiment. Les carottes ont ensuite été transportées dans une glacière, en position verticale, jusqu'à l'Institut International d'Agriculture Tropical (IITA en anglais), situé dans le quartier de Nkolbisson, à 20 minutes en voiture du lac Municipal.

III.3.1.2 Ouverture des carottes, sous échantillonnage et conservation des sédiments

Au laboratoire, le tube de carottage a été découpé dans le sens de la longueur, au moyen d'une petite scie circulaire électrique de type Dremel. L'ouverture a été faite d'un côté dans un premier temps, afin de permettre l'insertion de deux fines plaques en plexiglas dans la carotte. Le côté opposé du tube a ensuite été découpé, et la séparation des plaques de plexiglas a permis d'obtenir deux demi-carottes. La demi-carotte utilisée pour la caractérisation des sédiments (densité apparente, granulométrie, diffractométrie RX, COP,) a été conservée au frigidaire à 4°C, avant d'être sous-échantillonnée. L'autre demi-carotte a été sous-échantillonnée pour les analyses des polluants organiques et métalliques, et pour la datation. Les demi-carottes ont été sous-échantillonnées tous les deux centimètres en travaillant du fond des carottes vers la surface. Les échantillons obtenus ont été conservés dans des piluliers en verre brun grillés à 500°C, pour limiter la photodégradation des composés, notamment celle des HAP. Les échantillons ont ensuite été lyophilisés pendant 72 h, afin qu'ils soient transportés secs en France par avion, au Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains (LEESU). Au LEESU, ils ont été placés en chambre froide en attendant d'être analysés.

III.3.2 Analyse physique du sédiment

III.3.2.1 Densité apparente sèche

Le terme « densité apparente (bulk density en anglais) » désigne la masse volumique apparente des sédiments. Elle donne une indication sur la porosité du matériau, et sera utilisée pour estimer les flux des polluants. Elle se calcule d'après la relation :

$$\rho_{app} = \frac{M_s}{V_{tot}} = \frac{M_s}{V_s + V_e + V_a}$$

Avec ρ_{app} (g.cm⁻³) la masse volumique apparente, M_s (g) la masse du solide, V_s (cm³) le volume occupé par le solide, V_e (le volume occupé par l'eau), V_a (le volume occupé par l'air).

La masse volumique apparente des sédiments du lac Municipal a été mesurée en se basant sur le principe de la méthode au cylindre (Moeys, 2007). Il consiste à prélever un échantillon de sol non perturbé à l'aide d'un cylindre d'acier biseauté dont le volume est connu avec précision. Le sol ainsi prélevé est pesé, puis séché à 105°C durant 48 h afin d'évaporer toute l'eau présente, et pesé à nouveau. Le volume total du sol prélevé est celui du cylindre utilisé pour le prélèvement. La dernière pesée du sol permet de connaître la masse de sol sec (la masse de la phase solide, la masse de la phase gazeuse étant négligeable). La différence entre la première pesée (sol humide) et la seconde (sol sec) permet de connaître la quantité d'eau présente dans le sol au moment du prélèvement (masse de la phase liquide).

Dans cette étude, le laboratoire de l'IITA ne disposant pas de cylindre, celui-ci a été remplacé par un bouchon de bouteille d'eau minérale. Le volume du bouchon a été déterminé en le remplissant avec de l'eau du robinet. Le bouchon a été pesé vide une première fois, puis rempli d'eau une seconde fois. Son volume a été calculé en faisant la différence entre la

seconde pesée et la première. Le bouchon a ensuite été rempli à ras bord avec du sédiment humide à l'aide d'une spatule en acier, afin qu'il épouse le plus possible la forme du bouchon. Le sédiment a ensuite été transféré dans une coupelle en porcelaine pour être pesé. En absence d'étuve pour le séchage, il a été lyophilisé pendant 48 heures, et pesé à nouveau. La masse de sédiment sec et la perte d'eau ont été déterminées. La masse volumique apparente sèche du sédiment a été calculée comme suit :

$$\rho_{sed.} = \frac{M_{sed.}}{V_{bouchon}}$$

Avec $\rho_{sed.}$ (g.cm^{-3}) la masse volumique apparente sèche, $M_{sed.}$ (g) la masse du sédiment sec, et $V_{bouchon}$ (cm^3) le volume du bouchon.

III.3.2.2 La granulométrie

Les analyses ont été faites par nos soins au CERMES, au sein d'une équipe du laboratoire Navier (UMR8205). La distribution des tailles de particules dans les échantillons de sédiments a été déterminée par diffraction laser, à l'aide d'un granulomètre LS 230 de la marque Beckman- Coulter (Figure 32), équipé d'un module de mise en suspension aqueuse (LS Variable Speed Fluid Module Plus).

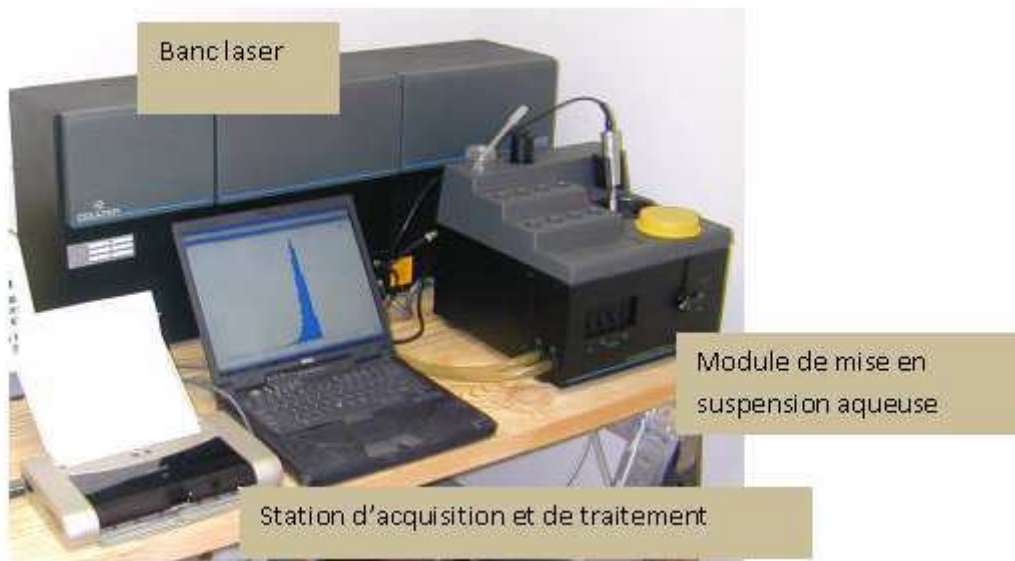


Figure 32: Granulomètre laser LS230 Beckman Coulter

L'appareil permet de mesurer la taille des particules de deux manières en fonction de leur taille :

- la méthode d'analyse conventionnelle (Fraunhofer) permet de mesurer la taille des particules comprise entre $0,4 \mu\text{m}$ et $2000 \mu\text{m}$. Le modèle est basé sur le fait que lorsque le rayon laser illumine une particule, une partie de la lumière est déviée. La proportion de lumière diffractée dépend de la taille de la particule. Plus la particule est petite, plus la diffraction est importante. Une centaine de détecteurs permettent de mesurer la lumière jusqu'à un angle de déviation de 35° ;

- le PIDS (Polarisation Intensity Differential Scatter), un dispositif développé par Coulter, est utilisé pour mesurer les tailles de particules inférieures à 0,4 μm (Coulter, 2000). En effet, les petites particules deviennent difficiles à analyser avec le système conventionnel à cause de la faiblesse du signal émis. Avec le système PIDS, équipé de six détecteurs pour mesurer l'intensité de la lumière, l'échantillon est éclairé successivement à 3 longueurs d'onde (450, 600 et 900 nm) par une lumière polarisée verticalement puis horizontalement. La différence de diffraction de la lumière polarisée entre les deux directions donne des informations sur la taille des particules.

Avant le lancement de l'analyse, le bruit de fond électrique, la lumière incidente sur les détecteurs, et un blanc sont mesurés. L'alignement du faisceau laser, sur le point central d'un détecteur est vérifié. Il est utilisé à une puissance de 5 mW et à une longueur d'onde de 750 nm. La quantité d'échantillon analysée est fixée par les valeurs de l'obscurité indiquées par le constructeur. Il s'agit de la fraction de lumière perdue par le faisceau laser principal lorsque l'échantillon est introduit dans le module de mise en suspension aqueuse.

Le modèle optique Fraunhofer a été appliqué aux résultats obtenus, pour distinguer les signaux émis par chaque particule de l'échantillon. Le fluide utilisé est l'eau, et son indice de réfraction (fluid refractive index) est 1,332. Les deux autres indices utilisés par le modèle sont de 1,6 pour l'échantillon réel (real component) et de 0 pour un échantillon imaginaire (imaginary component). La version 3.01 du logiciel LS32 a été utilisée pour le traitement des données.

III.3.2.3 La diffraction de rayons X

L'analyse des sédiments par la diffraction de rayons X a été réalisée afin de déterminer leur composition minérale. La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à enregistrer l'intensité de rayons X diffusés par les atomes. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux. Les interférences sont constructives dans certaines directions (les ondes s'additionnent), et destructrices dans d'autres (les ondes s'annulent). L'intensité est mesurée par un détecteur lorsque les interférences sont constructives.

Les échantillons ont été analysés par le laboratoire de Microanalyse aux Rayons X et LASER du MIPROMALO (Mission de Promotion des Matériaux Locaux) à Yaoundé. Les échantillons ont été broyés à une granulométrie inférieure à 75 μm . Après séchage à l'étuve à 105°C pendant 24 h, les poudres ont été placées sur un support tournant à 15°/min, dans un diffractomètre Advance D8 de la marque Bruker. Les spectres d'intensité ont été enregistrés en utilisant la méthode de scan $\theta/2\theta$ (montage de Bragg-Brentano, Figure 33) en augmentant l'angle d'incidence du faisceau de rayons X de 5° à 60°, avec un pas de 0,02° toutes les 10 secondes. La température intérieure du diffractomètre a été maintenue à 25°C pendant la mesure.

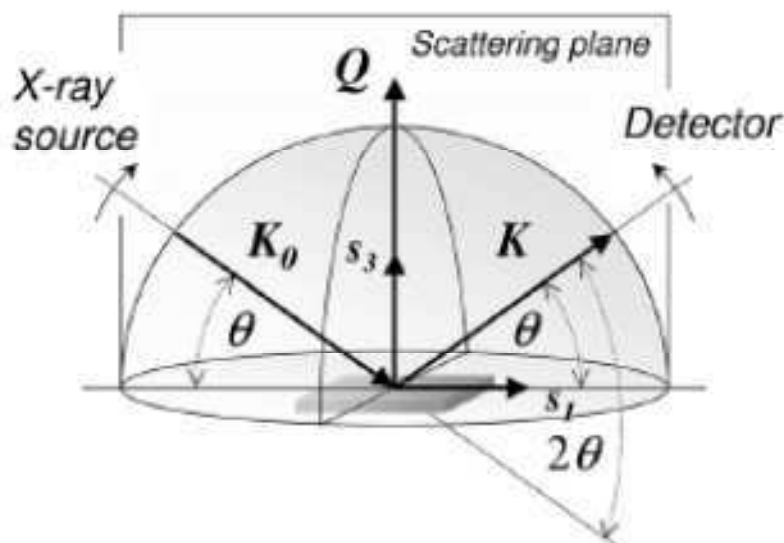


Figure 33: Représentation schématique du scan $\theta/2\theta$ (Birkholz, 2006)

III.3.2.4 La datation

La datation des sédiments par spectroscopie gamma a été effectuée par le Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE). Les analyses ont été réalisées avec un détecteur Germanium Ultra pur, ultra bas bruit de fond de la marque AMETEK-ORTEC, de diamètre 85mm et de 32 mm d'épaisseur. Sa résolution est de 0,70 keV à 122 keV et de 1,9 keV à 1332 keV. Le ^{137}Cs émet un photon à 661,6 keV, et le ^{210}Pb à 46,5 keV. Des matrices de sols, de sédiments et d'herbes (IAEA-135-152-156-312-313-314-372-375-385-414-434 - 444-447) ont servis de standards pour déterminer les rendements de chaque énergie considérée.

Les lacs sont d'excellents sites de dépôts des particules provenant des bassins versants. Il est admis depuis longtemps que les sédiments lacustres reflètent l'évolution historique du bassin versant grâce aux apports réguliers de matériaux issus de l'érosion (Edwards and Whittington, 2001). La datation des sédiments peut fournir des informations sur la chronologie des changements récents de l'environnement, ou sur l'évolution des vitesses d'accumulation du sédiment (Edwards and Whittington, 2001). Le ^{210}Pb ($t_{1/2} = 22,26$ ans, $k = 0,03114 \text{ an}^{-1}$) est régulièrement cité dans la littérature relative à la datation de sédiments lacustres récents (de 100 à 200 ans). Sa mesure est souvent complétée par celle du ^{137}Cs ($t_{1/2} = 30,14$ ans) (MacKenzie, Hardie *et al.*, 2011; Ruiz-Fernandez, 2005). La combinaison des deux isotopes radioactifs améliore la précision de la datation en donnant deux informations : l'identification d'un horizon plus ancien qu'un autre, et la présence d'un marqueur événementiel. Le ^{210}Pb permet de déterminer la vitesse d'accumulation et l'âge des sédiments, et le ^{137}Cs est un marqueur des explosions nucléaires permettant de caler les données de ^{210}Pb dans le temps.

Le ^{137}Cs est un isotope radioactif artificiel introduit dans l'environnement par les retombées atmosphériques survenues après les essais d'armes nucléaires. Les émissions les plus importantes ont été mesurées dès 1954. Elles ont été nombreuses entre 1956 et 1967, et ont atteint un pic en 1963 (Walling and He, 1997). Un autre rejet atmosphérique important de ^{137}Cs a eu lieu en 1986 lors de l'accident de Tchernobyl. Les traces de ces retombées atmosphériques sont visibles dans les sédiments, et le pic de l'activité du ^{137}Cs est utilisé pour

identifier les profondeurs correspondant au milieu des années 1950, à 1963, et à 1986 (Walling and He, 1997). La datation avec le ^{137}Cs est également utilisée pour étudier les mouvements de sols (érosion, dépôt), notamment dans les pays africains (Froehlich, 2009; Junge, Mabit *et al.*, 2010).

Le ^{210}Pb est un isotope radioactif du plomb, issu de la chaîne de désintégration radioactive de l'Uranium 238 (^{238}U) :



Le Radon 222 (^{222}Rn) généré se trouve sous une forme gazeuse inerte. Lorsqu'il est produit en surface, le gaz s'échappe rapidement dans l'atmosphère où il se transforme en peu de temps ($t_{1/2} = 3,8$ jours) en un radionucléide métallique, le Polonium 218 (^{218}Po). Après plusieurs heures/jours dans l'atmosphère, le ^{218}Po arrive sur les sols via les pluies et les poussières. En quelques minutes, le ^{210}Pb est produit. Dans les lacs, il a une forte affinité pour les sédiments.

Ce plomb est dit « non supporté » ou « en excès », et est noté $^{210}\text{Pb}_{xs}$. Son activité au sein du sédiment diminue au cours du temps selon la loi de décroissance radioactive :

$$A = A_0 e^{-\lambda t}$$

t correspond au temps écoulé depuis la sédimentation (années), A_0 est l'activité initiale au moment du dépôt (Bq.kg^{-1}), A est l'activité mesurée au temps t, λ , la constante de décroissance du $^{210}\text{Pb}_{xs}$ ($\ln 2 / T$, et T le temps de demi-vie du composé (années)).

La détermination de la vitesse d'accumulation et de l'âge des sédiments repose sur la désintégration radioactive du $^{210}\text{Pb}_{xs}$ en fonction de la profondeur (Carroll and Lerche, 2003). Les sédiments contenant également du ^{210}Pb dit « supporté », issu de la désintégration permanente de l' ^{238}U , l'activité du $^{210}\text{Pb}_{xs}$ est calculée à partir de la différence entre l'activité du ^{210}Pb total, et celle du ^{210}Pb supporté. Cette dernière est déterminée via la mesure de l'activité du radium-226 (^{226}Ra) avec lequel le ^{210}Pb supporté est en équilibre séculaire (Carroll and Lerche, 2003; MacKenzie, Hardie *et al.*, 2011). La mesure de l'activité par comptage des rayons gamma permet d'obtenir simultanément les activités de tous les émetteurs gamma, dont celle du ^{226}Ra . Son activité est utilisée pour estimer celle du $^{210}\text{Pb}_{xs}$ de chaque échantillon, selon la relation :

$$^{210}\text{Pb}_{xs} = ^{210}\text{Pb}_{tot} - ^{226}\text{Ra}$$

La détermination de chronologies à partir de la datation au $^{210}\text{Pb}_{xs}$ nécessite l'utilisation de modèles basés sur 3 conditions essentielles à leur application, à savoir :

- une sédimentation continue,
- l'absence de phénomènes de remise en suspension à l'interface eau-sédiment,
- l'absence de mobilité post-dépôt du $^{210}\text{Pb}_{xs}$ ou de redistribution des sédiments (Carroll and Lerche, 2003).

Trois modèles sont souvent décrits dans la littérature (Carroll and Lerche, 2003; Miralles, 2004) :

- Le modèle CF : CS (Constant Flux : Constant Sedimentation) - le flux de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ et la vitesse d'accumulation des sédiments sont constants. L'âge du sédiment est relié à la profondeur selon la relation :

$$d = V \times t$$

Avec d la profondeur de la couche i , t l'âge des sédiments de la couche i et V la vitesse d'accumulation des sédiments (cm/an).

La loi de décroissance radioactive devient :

$$A = A_0 e^{-\lambda \frac{d}{V}}$$

A_0 , l'activité initiale du ^{210}Pb n'étant pas connue au moment du dépôt, il est possible de s'affranchir de cette contrainte pour le calcul de la vitesse d'accumulation. Elle est déterminée grâce à la construction d'une droite exponentielle qui représente l'activité du $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ en fonction de la profondeur. L'équation de la droite obtenue est la suivante :

$$A = A_0 e^{-\alpha d}$$

α est le coefficient de la droite exponentielle, et d est la profondeur.

Le modèle CIC (Constant Initial Concentration) - l'hypothèse de base de ce modèle est que la concentration initiale de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ dans chaque tranche de sédiment est constante dans le temps. La vitesse d'accumulation des sédiments varie. L'Équation 1 lie l'âge des sédiments à l'activité de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$. Il est calculé avec la relation :

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{A_0}{A} \right)$$

Avec A_0 l'activité du $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ mesurée dans la couche des sédiments de surface, A l'activité du $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ mesurée dans la couche de sédiments i , λ , la constante de décroissance du $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$.

Le modèle CRS (Constant Rate of Supply) - dans ce modèle, les apports de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ sont supposés constants dans le temps. La vitesse d'accumulation des sédiments varie. Les activités sur une période donnée sont cumulées. La relation suivante est utilisée dans ce modèle :

$$I = I_0 e^{-\lambda t}$$

Avec I l'inventaire cumulé de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ (Bq.m^{-2}) se trouvant sous une couche de sédiments i , et I_0 l'inventaire cumulé de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ sur l'ensemble de la carotte.

L'âge d'une couche est donné par la relation :

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

L'inventaire I est calculé comme suit :

$$I = \sum_i A_i \rho_i e_i$$

A_i est l'activité du ^{210}Pb dans la couche i , ρ_i la masse volumique apparente du sédiment dans la couche i , et e_i l'épaisseur de la couche i .

III.3.2.5 Le carbone organique particulaire (COP)

Les deux paramètres essentiels intervenant dans la répartition des polluants organiques persistants (POPs) à l'échelle de la planète sont la température et la matière organique. En effet, parallèlement au contrôle physique de la température, le cycle saisonnier de la matière organique terrestre et marine ainsi que leur distribution spatiale jouent un rôle important dans la distribution spatiale des POPs.

Le principe de la mesure du COP consiste à oxyder à 960°C le carbone organique présent dans le sédiment en présence de catalyseurs : les dioxydes de césium et d'argent. Le dioxyde de carbone formé au cours de la combustion est détecté par spectrométrie infra rouge.

100 mg de sédiments lyophilisés ont été déposés sur des filtres en fibre de verre (Whatmann GF/F) préalablement grillés. Ils ont été acidifiés à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl 0,01 N) pour éliminer le carbone inorganique présent. Les échantillons ont été séchés à l'air libre pendant 24 heures, puis ont été passés sur un analyseur de carbone total (Rapid CS-Cube, Elementar).

Deux gammes d'étalonnage ont servi pour la calibration de l'appareil : une gamme basse de 0 à 2 mgC/l et une gamme haute de 2 à 18 mgC/l. Les gammes d'étalonnage ont été préparées à partir de solutions d'hydrogénophthalate de potassium ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$, $M = 204,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Merck Normapur) aux concentrations suivantes : 2 - 10 - 20 - 30 gC/l. Des contrôles à 0 mgC/l, 1 mgC/l et 6 mgC/l ont été réalisés tous les 12 échantillons afin de suivre l'appareil et de valider la série analytique.

III.3.3 Analyse des micropolluants organiques

Les molécules étudiées étant à l'état de traces, photosensibles et s'adsorbant facilement sur les parois des contenants, des précautions de manipulation ont été prises. La vaisselle en verre brun a été trempée pendant 24 h au détergent (TFD₄, environ 5 %), rincée à l'eau du robinet, puis à l'eau MilliQ, et grillée au four à 500°C pendant 2 h. Elle a été gardée emballée dans une feuille d'aluminium à l'abri des poussières.

Avant de pouvoir être analysés, les sédiments préalablement séchés par lyophilisation, ont été extraits au solvant. L'extrait a ensuite été purifié pour séparer les composés d'intérêt des autres composés présents dans la matrice. La même méthode d'extraction a été utilisée pour tous les composés étudiés. Des méthodes de purification différentes ont été appliquées aux groupes de polluants. Pour le groupe PCB - HAP - AP, le protocole de purification sur colonne de silice validé au LEESU a été utilisé, tandis que celui du groupe parabènes - TCS a été développé au cours de cette étude. Deux méthodes chromatographiques différentes ont

également été utilisées pour la détection et la quantification. La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) a été utilisée pour le groupe PCB - HAP - AP. Pour le groupe parabènes - TCS, la chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS) a été préférée, car l'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse nécessiterait pour ce type de molécules une étape de dérivation (Gatidou, 2007), consommatrice de temps et qui augmente les risques de perte des composés, et de contamination de l'échantillon.

III.3.3.1 L'analyse des PCB, HAP et AP

III.3.3.1.1 Les composés étudiés

Le protocole utilisé pour l'analyse des PCB, HAP, et des AP sur matrice sédimentaire a été mis en place et validé au LEESU au cours des thèses de Sarah Jung (Jung, 2009), et d'Adèle Bressy (Bressy, 2010). La méthode mise au point permet de quantifier ces trois familles de contaminants sur un seul échantillon.

Parmi la centaine de PCB susceptibles d'avoir été diffusés dans l'environnement, 15 PCB, parmi les plus représentatifs, ont été analysés. Il s'agit des 15 PCB de la solution PCBmix NE-USL 100 (LGC Promochem) (PCB 18, 31, 28, 20, 52, 44, 101, 149, 118, 153, 105, 138, 180, 170, et 194) utilisée comme solution étalon. Cette solution contient les 7 PCB indicateurs usuellement recherchés dans l'environnement (PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180).

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques analysés sont les 16 HAP de la liste des substances prioritaires de l'US-EPA. Le protocole de préparation des échantillons utilisé n'étant pas adapté à l'analyse des composés très volatils, les résultats obtenus pour le naphthalène, l'acénaphthène et l'acénaphthylène ne sont pas pris en compte.

11 composés de la famille des alkylphénols ont été analysés (2-propylphénol, 4-propylphénol, 4-tert-butylphénol, 2,6-diisopropylphénol, 4-tert-amylphénol, 4-n-pentylphénol, 4-hexylphénol, 4-tert-octylphénol, 4-heptylphénol, le 4-nonylphénol (mélange de 4-nonylphénol ramifiés) et 4-n-nonylphénol). Les nonyl- et les octylphénols représentent à eux seuls 95% des alkylphénols utilisés dans l'industrie. Parmi les différents isomères possibles du nonylphénol, le 4-nonylphénol représente la grande majorité des nonylphénols (environ 80% selon (Ying, Williams *et al.*, 2002)) dans les mélanges techniques commerciaux. De même, le 4-tert-octylphénol est le seul parmi les isomères potentiels des octylphénols à intervenir dans des applications commerciales. Le 4-n-nonylphénol quasiment absent des mélanges commerciaux de nonylphénols, est recherché au LEESU car si son absence dans le milieu naturel est vérifiée, ce composé pourrait être utilisé à la place d'étalons internes plus onéreux.

Bien que les butyl-, pentyl-, hexyl-, heptylphénols ne représentent qu'une part mineure du marché des alkylphénols (de l'ordre de 5%), certains de ces composés interviennent dans la formulation de microbiocides (4-tert-amylphénol), de résines phénoliques, ou de peintures (4-tert-butylphénol).

III.3.3.1.2 Le protocole analytique

- L'extraction et la purification

La méthode d'extraction par micro-ondes en bombes fermées a été utilisée. Elle a été validée pour l'analyse des PCB et des HAP sur des sédiments marins certifiés (Standard Reference Material 1944 New York/New Jersey Waterway Sediment). Les solvants de qualité Suprasolv (Merck) ont été utilisés pour la préparation des échantillons.

Environ 1 g de sédiment (poids sec) a été extrait par micro-ondes (Multiwave 3000 (ANTON PAAR)) avec 20 ml du mélange dichlorométhane (DCM) / méthanol (MeOH) (90 / 10, v/v) auxquels les solutions d'étalons internes des PCB (50 μ L à 2ng/ μ L), des HAP (25 μ L à 10ng/ μ L), et des AP (25 μ L à 2ng/ μ L) ont été ajoutées. L'extraction a été réalisée à 100°C pendant 15 minutes. La solution obtenue a été récupérée dans un ballon en verre de 500 ml après filtration sur filtre de cellulose plissé, et concentrée par évaporation au Rotavapor (Figure 34). L'extrait a été transféré dans un flacon brun, et évaporé à sec sous azote. L'échantillon a été repris dans 300 μ l d'heptane pour la purification.



Figure 34: Matériel utilisé pendant l'étape d'extraction

La silice (Silice 775470-230 mesh, 60 A, Sigma Aldrich) a été utilisée pour la purification. Des pipettes en pyrex de 5ml préalablement grillées à 500°C ont été remplies avec 2,1 g de silice activée (i.e. placée à 100°C pendant plus de 24h) placée entre deux morceaux de laine de verre (Figure 35). Les colonnes ont été conditionnées avec 4 ml d'heptane avant le dépôt des échantillons.



Figure 35: Colonnes de silice et flacons de récupération des fractions éluées

Les PCB ont été élués en premier avec 15 ml d'heptane. En second, les HAP ont été récupérés dans 10 ml du mélange heptane / DCM (80 / 20, v / v). Enfin, les AP ont été élués avec 10 ml du mélange heptane / acétate d'éthyle (EtAc) (80 / 20, v / v).

Les fractions de HAP et AP ont été évaporées à sec sous azote, et reprises dans 50 µl d'heptane pour l'analyse chromatographique. Du cuivre activé a été ajouté dans la fraction de PCB afin d'éliminer le soufre présent dans les sédiments, car il crée des interférences lors de l'analyse par GC/MS (Muir and Sverko, 2006). La fraction a été transférée dans un flacon en verre brun propre avec une micropipette munie d'un embout avec filtre. Elle a ensuite été évaporée à sec sous azote, puis reprise dans 50 µl d'heptane pour l'analyse chromatographique.

- L'analyse par chromatographie en phase gazeuse

Les PCB, les HAP et les AP ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG-SM, Focus DSQ, Thermo Fisher Scientific). 1 µl de chacune des fractions d'échantillon a été injecté en mode splitless à une température de 250°C afin de volatiliser tout l'échantillon pour une bonne homogénéité. L'hélium a été utilisé comme gaz vecteur, au débit de 1,2 mL/min pour transporter l'échantillon dans la colonne. La séparation des composés de chacune des familles PCB, HAP, et AP a été faite avec la même colonne capillaire RTX-5 SilMS (Restek) de 60 m de longueur ; 0,25 mm de diamètre interne et 0,25 µm d'épaisseur de film ; et à une température allant de 40°C à 320°C (Tableau 20). La durée d'une analyse est de 60 minutes pour les HAP et pour les PCB, et de 30 pour les AP.

Tableau 20: Programmation de température du four pour chaque famille de composés

Composés	Palier	Evolution de la température (°C/min)	Température (°C)	Maintien (minutes)
PCB	Initial		50	0.5
	Rampe1	45	210	10
	Rampe2	5	320	5
HAP	Initial		50	0.5
	Rampe 1	45	240	0
	Rampe2	3	330	6
AP	Initial		50	0
	Rampe1	35	240	0
	Rampe2	3	260	0
	Rampe3	45	330	6

En sortie de colonne, au sein du spectromètre de masse, les composés ont été ionisés par impact électronique (70eV) dans la chambre d'ionisation, puis ont été sélectionnés grâce à un simple quadripôle. Les températures de l'interface GC/MS et celle du détecteur ont respectivement été fixées à 320°C et à 230°C. La quantification a été réalisée en mode SIM (Single Ion Monitoring) selon les ions m/z mentionnés dans le Tableau 21. Ce mode d'acquisition permet une forte diminution du bruit de fond et donc une meilleure sensibilité. Il permet de descendre à des limites de détection beaucoup plus basses que le mode balayage (SCAN). En mode SCAN, le spectromètre de masse détecte tous les ions ayant une masse comprise dans une plage prédéterminée (par exemple entre 30 – 500 uma). En mode SIM, seuls les ions d'intérêt sont détectés sur une plage de temps déterminée. Pour une injection, plusieurs plages de temps avec différents ions d'intérêt ont été définies. Pour chaque composé, deux ions (l'ion de quantification et celui de qualification) ont été suivis simultanément. L'ion de quantification est choisi en fonction de sa spécificité et de son abondance. Comparativement, les ions de qualification (1 ou 2 généralement) sont utilisés

pour confirmer, par leur présence et leurs contributions relatives, l'identité du composé détecté.

Tableau 21: Composés analysés et ions de quantification (quanti) / qualification (qualif)

Composés	Ion quanti/ion qualif (m/z)	Etalons internes	Ion quanti/ion qualif (m/z)
PCB 18 PCB 31 PCB 28 PCB 20	256/186	PCB 36	256/186
PCB 52 PCB 44 PCB 101 PCB 149 PCB 118 PCB 153 PCB 105 PCB 138	292/220 292/220 326/254 360/290 326/254 360/290 326/254 360/290	PCB112	326/254
PCB 180 PCB 170 PCB 194	394 394 430/358	PCB209	498/428
Naphtalène	128	Naphtalène-D8	136
Acénaphtylène Acénaphène	152/153 153/154	Acénaphène-D10	164/162
Fluorène Phénanthrène	166/165 178/176	Phénanthrène D10	188
Anthracène Fluoranthène Pyrène	178/176 202/101 202/101	Pyrène-D12	212
Benzo(a)anthracène Chrysène	228/226 228/226	Chrysène-D12	240/236
Benzo(b)fluoranthène Benzo(k)fluoranthène Benzo(a)pyrène Indeno(123)pyrène Dibenzo(ah)anthracène Benzo(ghi)pérylène	252/250 252/250 252/250 276/138 278/139 276/138	Pérylène-D12	264/260
2-propylphénol 4-propylphénol 4-tert-butylphénol 2,6-diisopropylphénol	107/136 107/136 135/107 163/178	4-tert-butylphénol-D9	145/163
4-tert-amylphénol 4-n-pentylphénol 4 hexylphénol	135/107 107/164 107/178	4-n-pentylphénol-D17	109/175
Para tert octylphénol 4 heptylphénol	135/107 107/192	4 n octylphénol-D11	109/223
4 nonylphénol ramifié 4-n-nonylphénol	135/107/121 107/220	4 nonylphénol-D4	111/224

- L'étalonnage interne

Les PCB, les HAP et les AP ont été quantifiés avec les étalons internes présentés dans le Tableau 21. Des solutions d'étalons internes spécifiques à chaque famille ont été ajoutées aux échantillons avant l'étape d'extraction. L'étalon interne (EI) doit être absent de la matrice étudiée, et doit avoir les mêmes propriétés physico-chimiques que les composés d'intérêt.

Ainsi, les étalons internes les plus souvent utilisés sont des composés marqués au deutérium ou au ^{13}C . L'étalon interne sert à corriger des pertes éventuelles en composés ciblés lors des étapes d'extraction et de purification, ou encore des modifications de signal (suppression ou augmentation) dues aux effets de matrice.

Les PCB 36, 112 et 209 sont les étalons internes utilisés pour la quantification des PCB. Ces étalons n'étant pas marqués, leur absence dans les sédiments de l'étude a été vérifiée en effectuant des extractions sans EI. Pour la quantification des HAP, 5 étalons internes marqués au deutérium (Naphtalène- D_8 , Acénaphthène- D_{10} , Phénanthrène D_{10} , Pyrène- D_{12} , Chrysène- D_{12} , Pérylène- D_{12}) et répartis de façon homogène sur la gamme de volatilité des 16 composés recherchés ont été utilisés. 4 étalons internes marqués au deutérium (4-tert-butylphénol- D_9 , 4-n-pentylphénol- D_{17} , 4 n octylphénol- D_{11} , 4 nonylphénol- D_4) ont été utilisés pour quantifier les AP.

Pour chaque composé analysé, l'étalonnage interne a été utilisé. Des gammes d'étalonnage ont été préparées avec les étalons commerciaux des composés recherchés et les étalons internes précédemment cités. Une solution standard d'un mélange de 15 PCB à 10 mg/L (NE-USL 100, LGC Promochem) a été utilisée pour la préparation de la gamme de calibration des PCB. Elle comprend 10 points allant de 0 à 2,5 ng injectés. La gamme des HAP a été préparée à partir d'une solution standard d'un mélange de 16 HAP à 2 g/l (solution SV MIX#5, Restek). Elle comprend 14 points de calibration allant de 0 à 20 ng injectés. Pour les AP, la gamme a été préparée à partir d'un mélange de 11 AP à 2 mg/l, sauf pour le 4-nonylphénol ramifié à 10 mg/l. Elle est composée de 12 points de calibration allant de 0 à 200 ng injectés pour le 4-nonylphénol ramifié, et de 0 à 50 ng injectés pour les autres AP.

Les droites d'étalonnages ont été tracées suivant l'équation présentée ci-dessous. Elle permet d'obtenir la relation entre la réponse d'un composé « i » (en unités d'aire), et la quantité Q_i , injectée en entrée du système analytique.

$$\log \left(\frac{Q_i}{Q_{EI}} \right) = a_i \log \left(\frac{A_i}{A_{EI}} \right) + b_i$$

Une fois a_i et b_i déterminés à partir de l'analyse des étalons, Q_{EI} fixée, A_i et A_{EI} mesurées, il est possible d'utiliser la relation précédente pour calculer Q_i dans des échantillons réels. Les droites obtenues pour le PCB 153, le pyrène, et le 4-nonylphénol ramifié sont illustrées à titre d'exemple sur la Figure 36.

- Le domaine de linéarité, LD et LQ

Le domaine de linéarité des gammes étalons, et les limites de détection (LD : la plus petite concentration fournissant un signal significativement différent du blanc ; c'est la plus petite quantité de composé pouvant être détectée dans l'échantillon mais pas nécessairement quantifiée), et de quantification (LQ : la concentration qui peut être déterminée avec un coefficient de variation et une justesse acceptables) instrumentales de chaque composé, ont été validés à partir de la norme française XP T 90-210 (décembre 1998), selon l'étude de la linéarité. Le calcul se base sur les résultats obtenus à partir de 5 gammes de calibration comprenant chacune au minimum 5 niveaux de concentration.

Les gammes d'étalonnage des composés de chacune des familles PCB, HAP et AP sont linéaires dans les domaines de concentration étudiés, et présentent des coefficients de détermination satisfaisants ($R^2 > 0,99$; Tableau 22). Les limites de détection et de quantification instrumentales exprimées en ng injectés (soit en ng/ μ L car le volume d'injection est 1 μ L) sont présentées dans le Tableau 22. Elles sont complétées par les limites de quantification exprimées en μ g/kg, pour 1 g de sédiment extrait et repris dans 50 μ l.

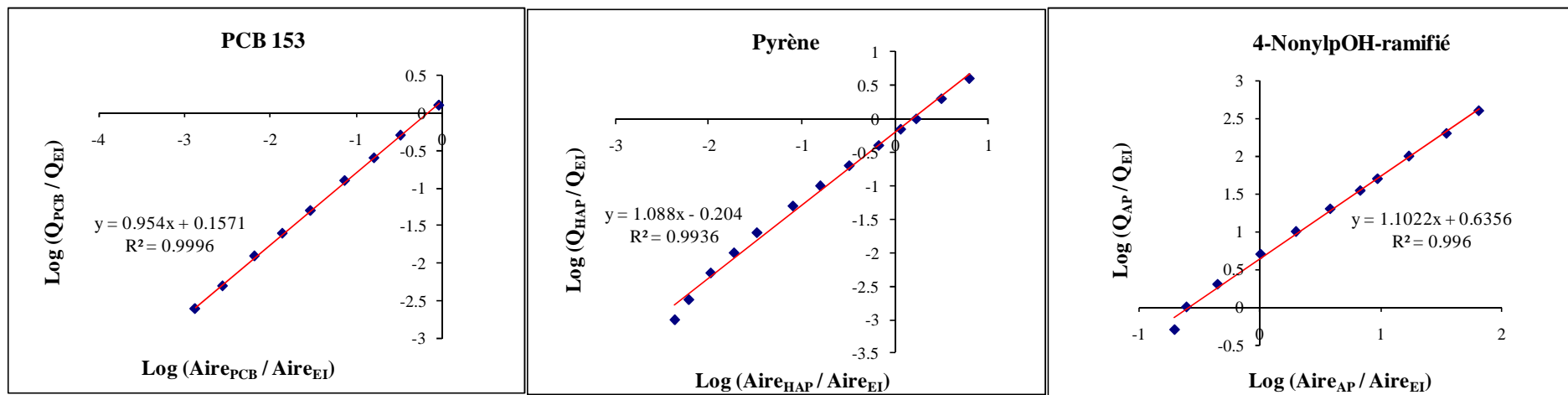


Figure 36: droites d'étalonnage obtenues pour le PCB 153, le pyrène, et le 4-nonylphénol ramifié

Tableau 22: coefficients de détermination (R^2), limites de détection (LD) et de quantification(LQ) obtenus pour les PCB, les HAP et les AP

Composés	R^2	LD (ng/ μ l)	LQ (ng/ μ L)	LQ (μ g/kg)
PCB 18	0,998			
PCB 31	0,997	0,007	0,02	1
PCB 28	0,999	0,006	0,01	0,5
PCB 20	0,999	0,006	0,008	0,4
PCB 52	0,999	0,005	0,006	0,3
PCB 44	0,999	0,006	0,009	0,45
PCB 101	0,996	0,006	0,007	0,35
PCB 149	0,998	0,005	0,006	0,3
PCB 118	0,998	0,005	0,006	0,3
PCB 153	0,999	0,006	0,008	0,4
PCB 105	0,996	0,006	0,008	0,4
PCB 138	0,997	0,006	0,008	0,4
PCB 180	0,998	0,005	0,006	0,3
PCB 170	0,997	0,006	0,008	0,4
PCB 194	0,998			
Fluorène	0,990	0,008	0,02	1
Phénanthrène	0,991	0,006	0,01	0,5
Anthracène	0,990	0,006	0,01	0,5
Fluoranthène	0,994	0,006	0,01	0,5
Pyrène	0,993	0,006	0,01	0,5
Benzo(a)anthracène	0,993	0,006	0,01	0,5
Chrysène	0,995	0,006	0,01	0,5
Benzo(b)fluoranthène	0,994	0,007	0,01	0,5
Benzo(k)fluoranthène	0,995	0,007	0,01	0,5
Benzo(a)pyrène	0,994	0,007	0,01	0,5
Indéno(123)pyrène	0,991	0,08	0,02	1
Dibenzo(ah)anthracène	0,990	0,007	0,02	1
Benzo(ghi)pérylène	0,991	0,007	0,02	1
2-propylphénol	0,998	0,2	3,5	175
4-propylphénol	0,999	0,08	0,2	10
4-tert-butylphénol	0,995	0,09	0,2	10
2,6-diisopropylphénol	0,997	0,2	2,8	140
4-tert-amylphénol	0,999	0,07	0,08	4
4-n-pentylphénol	0,999	0,07	0,08	4
4 hexylphénol	0,999	0,08	0,1	5
Para tert octylphénol	0,999	0,07	0,08	4
4 heptylphénol	0,999	0,07	0,08	4
4 nonylphénol ramifié	0,990	0,3	0,5	25
4-n-nonylphénol	0,998	0,07	0,08	4

- La validation de la méthode

La vérification de la reproductibilité du protocole a été faite à partir de l'analyse des sédiments marins NIST - SRM 1944 New York/New Jersey Waterway Sediment. 10 mg de sédiments ont été extraits à chaque analyse. Les concentrations ont été mesurées pour les HAP, les PCB et les AP (non certifiés par NIST) sur 7 échantillons. Elles sont présentées dans le Tableau 23, avec les rendements calculés par le rapport entre la concentration mesurée et la concentration certifiée, les écart-types et les coefficients de variation (CV).

PCB

Les analyses ont été validées pour des coefficients de variation inférieurs à 25%. Des coefficients de variation supérieurs à 25 % ont été calculés pour les PCB 18, PCB 170 et PCB 194, ce qui indique une faible répétabilité de l'analyse. (Jung, 2009) suppose que dans le cas du PCB 18, cette variation est due à sa volatilité importante, et à un comportement différent de l'étalon interne (PCB 36) pendant les étapes d'évaporation. Pour les PCB 170 et 194, les variations seraient probablement liées à un problème de quantification avec l'étalon interne PCB 209. Ils ne seront pas pris en compte dans l'analyse des résultats.

HAP

A l'exception du dibenzo(ah)anthracène, des coefficients de variation inférieurs ou égaux à 20% ont été calculés, ce qui a permis de valider les analyses. Pour le dibenzo(a,h)anthracène, la concentration que nous mesurons est supérieure de 50 % à la valeur certifiée, ce qui s'explique par le fait que notre méthode analytique ne sépare pas le dibenzo(a,h)anthracène du dibenzo(a,c)anthracène. Les concentrations de ce HAP étant faible, l'erreur en somme des HAP est négligeable.

AP

Pour les alkylphénols, aucune valeur certifiée n'existe et seule la précision a pu être évaluée. L'OP ne sera pas retenu dans l'interprétation des résultats étant donné que le coefficient de variation calculé est supérieur à 25%.

Tableau 23: Comparaison entre les valeurs mesurées dans le sédiment certifié NIST 1944 pour les PCB, HAP et AP, et les valeurs certifiées

Composés	Certifié (µg/kg)	Ecart type (µg/kg)	Mesuré (µg/kg)	Ecart type (µg/kg)	CV (%)
PCB 18	51	2,6	72,5	22,5	31,05
PCB 31	78,7	1,6	154	26,2	17,02
PCB 28	80,8	2,7	85,1	7	8,23
PCB 20			53,4	7,3	13,8
PCB 52	79,4	2	144	20	13,9
PCB 44	60,2	2	62,6	14,7	23,5
PCB 101	73,4	2,5	69	11,5	16,7
PCB 149	49,7	1,2	55,8	9,3	16,7
PCB 118	58	4,3	60,7	8,1	13,3
PCB 153	74	2,9	69,6	9,4	13,5
PCB 105	24,5	1,1	23,2	3	12,9
PCB 138	62,1	3	31,3	8,4	26,8
PCB 180	44,3	1,2	46	9,4	20,4
PCB 170	22,6	1,4	14,5	6,3	43,2
PCB 194	11,2	1,4	4,2	3,6	86,1
Composés	Certifié (mg/kg)	Ecart type (mg/kg)	Mesuré (mg/kg)	Ecart type (mg/kg)	CV (%)
Fluorène			0,5	0,1	20
Phénanthrène	5,3	0,2	5	0,8	16,1
Anthracène	1,8	0,3	1	0,2	20
Fluoranthène	8,9	0,3	8,1	1,3	16,1
Pyrène	9,7	0,4	7,7	1	13
Benzo(a)anthracène	4,7	0,1	4	0,5	12,5
Chrysène	4,9	0,1	4,7	0,5	10,6
Benzo(b)fluoranthène	3,9	0,4	4	0,8	20
Benzo(k)fluoranthène	2,3	0,2	2	0,3	15

Composés	Certifié (mg/kg)	Ecart type (mg/kg)	Mesuré (mg/kg)	Ecart type (mg/kg)	CV (%)
Benzo(a)pyrène	4,3	0,1	3,4	0,6	17,6
Indéno(123)pyrène	2,8	0,1	2,9	0,5	17,2
Dibenzo(ah)anthracène	0,4	0,07	0,8	0,2	25
Benzo(ghi)pérylène	2,8	0,1	2,8	0,4	14,3
OP			0,3	0,1	33,2
NP			9	1,1	12,5

Le Tableau 24 résume le protocole analytique des PCB, HAP et AP utilisé sur les sédiments.

Tableau 24: Résumé du protocole analytique des PCB, HAP, et AP

	11 PCB	16 HAP	11 AP
Extraction	extraction d'1g de sédiment sec avec DCM / MeOH (90 / 10, v/v), et récupération d'extrait par filtration		
Transfert	évaporation au rotavap, puis à sec sous N ₂ , et reprise dans 300 µl heptane		
Purification sur silice Fraction 1	élution avec 15 ml Heptane + traitement cuivre activé		
Purification sur silice Fraction 2	élution avec 10 ml Heptane / DCM (80 / 20, v/v)		
Purification sur silice Fraction 3	élution avec 10 ml Heptane /EtAc (80 / 20, v/v)		
Transfert	évaporation à sec, et reprise 50 µl heptane		
Analyse	GC/ MS		

III.3.3.2 Mise au point de l'analyse des parabènes et du triclosan

Afin de limiter le temps d'analyse et les étapes de purification, il a été choisi de mettre en place une méthode permettant l'analyse simultanée des parabènes (méthyl-, éthyl-, propyl-, butyl-, isobutyl-, benzyl-) et du triclosan. Les protocoles d'extraction et de purification sur matrice sédimentaire ont été mis au point dans le cadre de cette thèse. Les paramètres d'acquisition chromatographiques et de spectrométrie de masse ont été optimisés en collaboration avec Darine Geara dont la thèse a porté sur l'analyse des parabènes et du triclosan dans les eaux usées.

III.3.3.2.1 La détection et la quantification

La chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem a été utilisée pour la séparation et la détection des parabènes et du triclosan. Son principe est présenté en annexe 3. Les analyses ont été réalisées sur une chaîne Acquity UPLC (Waters, France), couplée à un triple quadripôle Acquity TQD (Waters, France). Les données ont été traitées à l'aide du logiciel Masslynx. (Version 4.1).

- La séparation des composés par chromatographie

Les paramètres chromatographiques : composition de la phase mobile, débit, gradient, et temps d'analyse, ont été mis au point dans le cadre de la thèse de Darine Geara (Geara-Matta, Lorgeoux *et al.*, 2010). Le choix du tampon utilisé dans la phase mobile a été optimisé dans le cadre de cette thèse.

Les premiers tests de séparation des parabènes et du triclosan en chromatographie liquide ont été effectués avec de l'hydroxyde d'ammonium (NH₄OH). Ce tampon permettait d'obtenir des pics gaussiens bien définis, et une bonne résolution. Cependant, une évolution des temps

de rétention lors du passage d'une série d'injection a été constatée. A chaque injection, le temps de rétention des parabènes augmentait de quelques secondes alors que celui du triclosan restait stable. Afin d'optimiser ce point, des tests ont été effectués en diminuant la concentration en NH_4OH , mais ils n'ont pas été satisfaisants.

Les tests effectués avec l'acétate d'ammonium (NH_4OAc) ont été concluants car ils ont permis d'obtenir une bonne séparation des composés, avec des temps de rétention stables. Cependant, ce nouveau tampon a entraîné une saturation des pics des parabènes légers (méthyl-, éthyl- et propyl-), plus prononcée pour le méthylparabène et son étalon interne (méthylparabène- D_4), qui n'apparaissait pas en présence de NH_4OH (Figure 37). Cela pourrait s'expliquer par une rétention résiduelle des composés sur la colonne au pH de la phase mobile obtenu avec 5 mM de NH_4OAc , environ 6,2 au lieu de 9,2 avec NH_4OH . Pour optimiser ce point, et atteindre les conditions de pH obtenues avec NH_4OH , plusieurs concentrations de NH_4OAc ont été testées, allant de 8,8 mM à 880 mM. A 880 mM, un pH de 6,6 a été obtenu, et la forme des pics n'a pas été modifiée. La concentration de 5 mM de NH_4OAc a finalement été retenue sur la base des observations faites par (Gonzalez-Marino, Quintana *et al.*, 2009). Les auteurs indiquent que les signaux des parabènes et du TCS seraient plus faibles lorsque des concentrations élevées de NH_4OAc sont utilisées. Celui – ci augmenterait la concentration des anions en compétition avec les composés d'intérêt dans l'aérosol formé dans la source électrospray, dont le principe est présenté en annexe 3.

Protocole en routine de la séparation chromatographique

Une colonne Acquity UPLC BEH C_{18} (2,1mm i.d. x 100 mm, 1.7 μm) a permis la séparation des parabènes et du triclosan, en 13 minutes. Une précolonne Waters van guard BEH C_{18} (2,1 mm i.d. x 5 mm, 1,7 μm) a été ajoutée en tête de colonne. L'ensemble a été placé dans un four à 40°C. 10 μl d'échantillon ont été injectés en tête de colonne. La phase mobile utilisée est un mélange de méthanol MeOH (LC MS Grade, Fischer Chemical) (solvant B) et de l'eau ultra pure (18,2 M Ω cm à 25°C Milli-Q, Millipore) (solvant A), tous les deux tamponnés avec 5mM d'acétate d'ammonium (NH_4OAc) (Merck). Avant leur utilisation, les solvants A et B ont été filtrés grâce à un système de filtration sous vide (SoLVac Filter Holder, Pall Corporation) avec un filtre en polypropylène (47 mm ; 0,2 μm ; Pall Corporation). Le débit de la phase mobile a été fixé à 0.4 ml/min, et le gradient d'élution débute avec 40% de MeOH pour passer en 5 min à 55% MeOH, puis en 8 min à 100% MeOH. Le retour aux conditions initiales (40% MeOH) se fait en une minute et l'équilibration de la colonne en 4 minutes. En sortie de colonne, les composés ont été ionisés dans une source électrospray (ESI), en mode négatif.

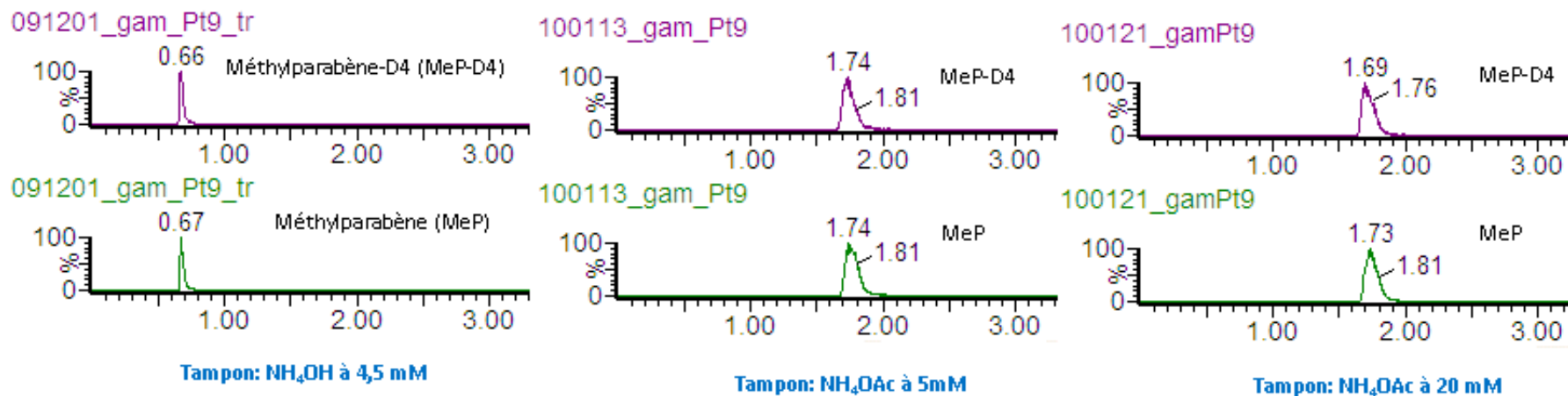


Figure 37: Formes des pics de MeP-D₄ et de MeP obtenues en fonction des concentrations de tampons

- Détection par spectrométrie de masse en tandem

Les paramètres MS/MS communs utilisés dans la source (températures, débits des gaz, tension du capillaire) et les paramètres propres à chaque composé (ion parent [M-H]⁻, transition ion parent/ion fils ; tension de cône, et énergie de collision, correspondantes) ont été optimisés. Dans un premier temps des solutions de chaque composé préparées à partir des étalons commerciaux ont été infusées individuellement (10 mg/l pour les parabènes, et 40mg/l pour le triclosan dans du MeOH). L'intensité du signal de l'ion parent a été optimisée en faisant varier la tension appliquée au niveau du cône. Le meilleur signal de la transition ion parent/ion fils a été obtenu en variant l'énergie de collision. Les paramètres ont ensuite été affinés par injection des mélanges, après l'optimisation des paramètres d'acquisition chromatographique, notamment la composition de la phase mobile, son débit et le gradient d'élution. La transition produisant l'ion fils le plus abondant, a été choisie pour la quantification (Tableau 25).

Tableau 25 : Transitions et paramètres MS/MS des parabènes, du triclosan et des étalons internes (Les transitions de quantification sont en gras)

Composé	Transitions ion parent/ion fils	Tension cône (V)	Energie de collision (eV)	Intervalle (min)	Temps de rétention (min)
Méthylparabène D ₄	155,1 > 96,1	35	20	0-3,9	1,74
	155,1 > 140,1	35	15		
Méthylparabène	151,1 > 92	32	20		1,75
	151,1 > 136	32	12		
Ethylparabène	165,2 > 92,1	32	22		2,73
	165,2 > 137,2	32	15		
Propylparabène D ₄	183,2 > 96,2	40	22	1,3-6,5	4,28
	183,2 > 140,2	40	15		
Propylparabène	179,2 > 92,1	35	22		4,30
	179,2 > 135,9	35	15		
Benzylparabène	227,2 > 92,1	35	30		6,23
	227,2 > 136,3	35	18		
IsoButylparabène	193,2 > 92,1	38	25	3,9-9,1	5,98 – 6,16
	193,2 > 136,1	38	15		
Butylparabène	193,2 > 92,1	38	25		5,98 – 6,16
	193,2 > 136,1	38	15		
Triclocarban D ₄	317 > 160	32	12		7,67
	319 > 162	35	12		
Triclosan	287,1 > 35	20	10	7-13	7,79
	289,1 > 37	22	10		
Triclosan D ₃	290,1 > 35	28	10		7,78
	292,1 > 37,1	28	10		

Les ions fils de quantification et de qualification obtenus pour les parabènes sont identiques. Le rapport m/z 92 correspond à la perte par l'ion parent [M-H]⁻, des groupements méthyl-, éthyl-, propyl-, butyl-, isobutyl- ou benzyl- et du CO₂. Le rapport m/z 136 est issu de la perte des groupes alkyles seuls (Figure 38). Dans le cas du triclosan, les ions fils de quantification

et de qualification correspondent à l'atome de chlore restant après la décomposition de l'ion $[M-H]^-$ dans la cellule de collision (Gonzalez-Marino, Quintana *et al.*, 2009; Nieto, Borrull *et al.*, 2009).

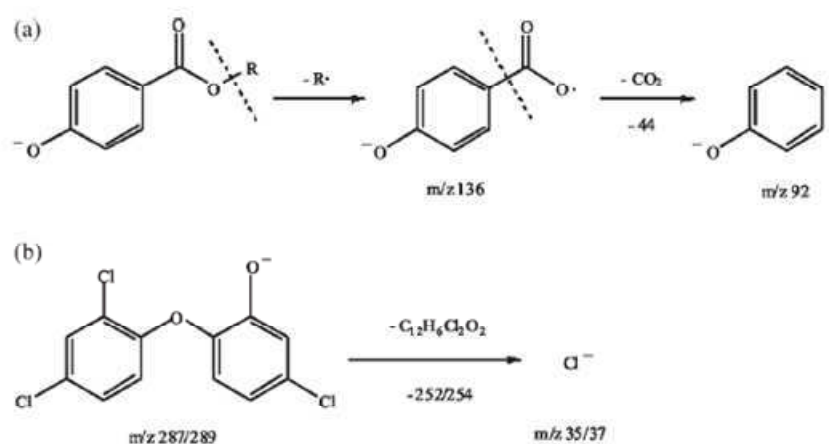


Figure 38: Fragmentations des ions parents ($[M-H]^-$) et ions fils des parabènes (a) et du triclosan (b) (Gonzalez-Marino, Quintana *et al.*, 2009)

Les valeurs fixées pour les paramètres de la source sont les suivants : la tension appliquée au niveau du capillaire a été fixée à 3kV ; les températures de la source et de désolvatation utilisées sont respectivement de 130°C et de 380°C ; le débit d'azote a été fixé à 40l/h au niveau du cône, et à 800l/h pour la désolvatation.

- La quantification des parabènes et du triclosan

Les parabènes et le triclosan ont été quantifiés avec les étalons internes cités dans le Tableau 26. Le MeP-D₄ utilisé pour la quantification des parabènes est ajouté avant l'injection, et le TCS-D₃ utilisé pour la quantification du TCS est introduit avant l'extraction. Pour les parabènes, un étalon d'extraction, le PrP-D₄ ajouté avant l'extraction, est utilisé pour vérifier que les rendements d'extraction sont constants pour toutes les analyses. Le TCC-D₄ a servi dans le cadre de la thèse de Darine Geara pour la quantification du triclocarban. Il est indiqué car il a été utilisé dans la même solution que le MeP-D₄. La mise au point du protocole de détection et de quantification ayant été faite dans le cadre des deux thèses, les mêmes solutions d'étalons internes ont été utilisées.

Tableau 26: Etalons internes utilisés pour l'analyse des parabènes et du triclosan

Composés	Etalon d'extraction (EE)	Etalon interne (EI)
Méthyl parabène (MeP)	Propylparabène-D ₄ (PrP-D ₄)	Méthylparabène-D ₄ (MeP-D ₄)
Ethylparabène (EtP)		+
Propylparabène (PrP)		Triclocarban - D ₄ (TCC-D ₄)
Benzylparabène (BzP)		
Isobutylparabène (IBuP)		
Butylparabène (BuP)		
Triclosan (TCS)		Triclosan-D ₃ (TCS-D ₃)

Pour chaque composé analysé, l'étalonnage interne a été utilisé. Une gamme d'étalonnage a été préparée avec des solutions étalon de travail (S0, S1, ou S2) contenant tous les composés étudiés, et des solutions de travail d'étalons internes (MeP-D₄/TCC-D₄ (50µl), TCS-D₃ (50µl), PrP-D₄ (de 10 à 75 µl)). Toutes les solutions étalons ont été préparées avec du méthanol (LC

MS Grade, Fischer Chemical). Les étalons du MeP, du PrP, de l'IsoBuP, et du triclosan ont été obtenus auprès de Dr Ehrenstorfer GmbH. Ceux de l'EtP, du BzP, et du BuP proviennent de chez Sigma-Aldrich. Tous les étalons deutérés : le MeP-D₄, le PrP-D₄, le TCS-D₃ proviennent de chez CDN isotopes.

Les solutions de travail S0, S1 et S2 ont été préparées par dilutions successives d'une solution mère (Tableau 27). Celle-ci a été préparée à partir du mélange des solutions individuelles des composés étudiés, préparées chacune à 1g/l pour les parabènes et à 4g/l pour le triclosan. La solution de travail des étalons internes contenant le MeP-D₄ (1,5 mg/l) et le TCC-D₄ (2 mg/l) a été préparée en mélangeant les solutions individuelles des étalons MeP-D₄ (750mg/l) et TCC-D₄ (450 mg/l). La solution de travail du TCS-D₃ (40 mg/l) a été obtenue par dilution d'une solution préparée à environ 850 mg/l. Celle du PrP-D₄ (1,5 mg/l) a été obtenue par dilution d'une solution préparée à 650 mg/l.

Tableau 27: *Concentrations des parabènes, du triclosan en (mg/l) dans les solutions de travail S0, S1 et S2*

Solutions	Concentration des parabènes (mg/l)	Concentration du triclosan (mg/l)
Solution mère	40	200
S0	4	20
S1	0,4	2
S2	0,01	0,05

La gamme de calibration comprend 12 points allant de 0 à 10 ng injectés pour les parabènes et de 0 à 50 ng pour le triclosan. Les droites d'étalonnage des parabènes ont été tracées suivant l'équation :

$$\frac{Q_i}{Q_{EI}} = a_i \frac{A_i}{A_{EI}} + b_i$$

Dans le cas du triclosan, la réponse du détecteur n'étant pas linéaire, une relation logarithmique a été établie. La droite d'étalonnage a été tracée suivant l'équation :

$$\log \left(\frac{Q_i}{Q_{EI}} \right) = a_i \log \left(\frac{A_i}{A_{EI}} \right) + b_i$$

Les droites obtenues pour le méthylparabène et le triclosan, sont illustrées à titre d'exemple sur la Figure 39.

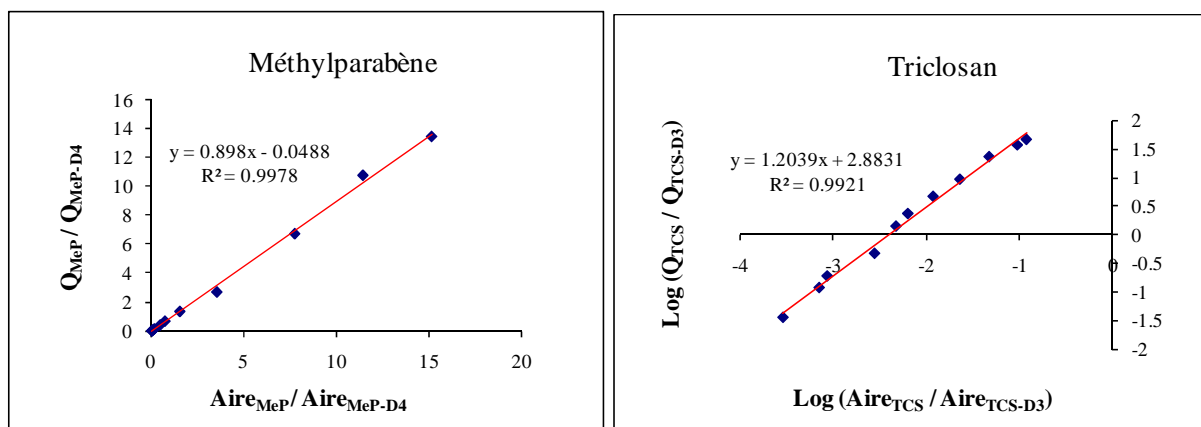


Figure 39: Exemples de droites d'étalonnage obtenues pour les gammes basses du MeP et du TCS

- Le domaine de linéarité, LD et LQ

Le domaine de linéarité des gammes étalons, et les limites de détection (LD), et de quantification (LQ) instrumentales de chaque composé, ont été validés à partir de la norme française XP T 90-210 (décembre 1998), selon l'étude de la linéarité. Le calcul se base sur les résultats obtenus à partir de 5 gammes de calibration comprenant chacune au minimum 5 niveaux de concentration.

Les gammes d'étalonnage des parabènes et du triclosan sont linéaires dans les domaines de concentration étudiés, et présentent des coefficients de détermination satisfaisants ($R^2 > 0,99$; Tableau 28). Les limites de détection et de quantification instrumentales exprimées en ng injectés sont présentées dans le Tableau 28. Elles sont complétées par les limites de quantification exprimées en $\mu\text{g}/\text{kg}$, pour 1 g de sédiment extrait et repris dans 1000 μl (10 μl injectés).

Tableau 28 : Limites de détection et de quantification instrumentales obtenues pour les parabènes et le triclosan

Composés	Limite de détection		Limite de quantification		R^2
	(ng)	($\mu\text{g}/\text{kg}$)	(ng)	($\mu\text{g}/\text{kg}$)	
Méthylparabène	0.024	2,4	0.079	7,9	0,9978
Ethylparabène	0.024	2,4	0.081	8,1	0,9971
Propylparabène	0.029	2,9	0.095	9,5	0,9985
Benzylparabène	0.045	4,5	0.150	15	0,9978
Isobutylparabène	0.033	3,3	0.108	10,8	0,9977
Butylparabène	0.033	3,3	0.110	11	0,9958
Triclosan	0.110	11	0.257	25,7	0,9921

- Contrôle qualité

Les gammes d'étalonnage sont préparées pour chaque série analytique. Elles sont validées si pour chacun des points de gamme, la déviation de la concentration de chaque composé par rapport à la valeur théorique est inférieure à 30%.

Un point de la gamme faible (0,040 ng injecté pour les parabènes et 0,2 ng pour le triclosan) et un point de la gamme forte (2 ng injectés pour les parabènes et 10 ng pour le triclosan) sont utilisés comme contrôles. Ils sont injectés dans la séquence d'analyse après la gamme, tous les 10 à 12 échantillons et en fin de séquence afin de vérifier les temps de rétention, la sensibilité

et la résolution pendant l'acquisition. Ces contrôles sont validés si la déviation de la concentration de chaque composé par rapport à la valeur théorique est inférieure à 30 %.

Après la mise au point du protocole de détection et de quantification des parabènes et du triclosan par LC/MSMS, l'objectif a été de mettre au point des protocoles d'extraction et de purification qui permettent de quantifier les composés d'intérêt dans la matrice avec un rendement optimal.

III.3.3.2L'extraction

Un four à micro-ondes à bombes fermées (Multiwave 3000 ANTON PAAR) et le mélange de solvants d'extraction des PCB, les HAP et les AP ont été utilisés. En l'absence de sédiments certifiés commercialisés pour les parabènes et le triclosan, la répétabilité a été le seul paramètre vérifié.

Afin de déterminer la quantité de sédiment à extraire et le nombre de cycles d'extraction, trois cycles successifs d'extraction ont été appliqués sur deux masses différentes de sédiments du lac Municipal (250 mg et 500 mg). Chaque réplicat a subi trois cycles d'extraction successifs, avec à chaque cycle, 20 ml du mélange DCM / MeOH (90 /10, v/v)), auxquels ont été ajoutés 50 µl des solutions d'étalons internes : le propylparabène-D₄ (PrP-D₄ (1,5 mg/l)) et le triclosan-D₃ (TCS-D₃ (40 mg/l)) (Figure 40).

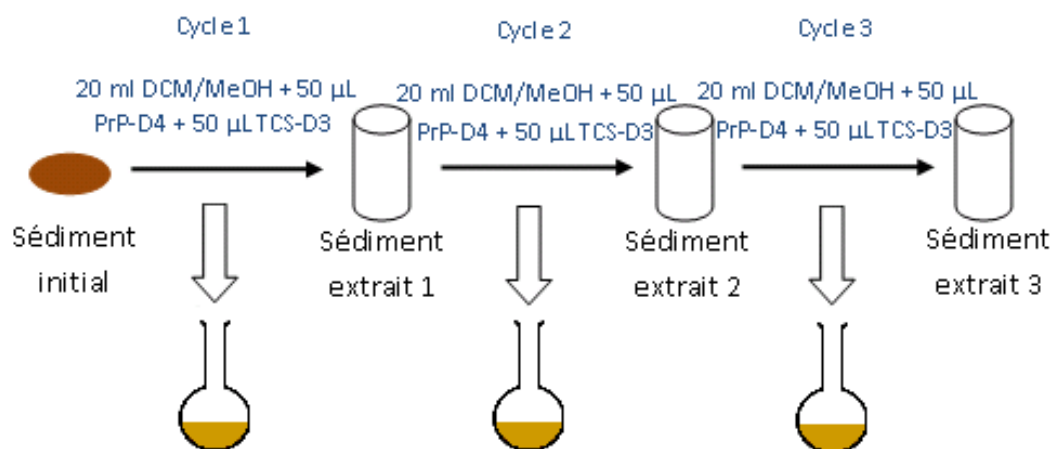


Figure 40 : protocole utilisé pendant les tests d'extraction sur 250 mg et 500 mg de sédiments (n=3)

A la fin d'un cycle, la solution obtenue a été récupérée dans un ballon en verre de 500 ml après filtration sur filtre de cellulose plissé. Le sédiment extrait resté dans la bombe a été rincé trois fois avec de petits volumes de DCM. 20ml de solvant propre (DCM / MeOH) et 50 µl des solutions d'étalons internes y ont été ajoutés pour le cycle d'extraction suivant. Les solutions récupérées dans les ballons ont été concentrées par évaporation au Rotavapor. Les extraits ont été transférés dans des flacons bruns, et évaporés à sec sous azote. Les échantillons ont été repris dans 300 µl d'heptane pour la purification.

Les résultats des tests sont présentés dans le Tableau 29. Les analyses ont été validées en fonction du rendement d'extraction de l'étalon d'extraction PrP-D₄, et des effets de matrice observés sur l'étalon interne TCS-D₃. La méthode de calcul utilisée est la suivante :

- pour le PrP-D₄, le rendement a été calculé en faisant un rapport entre la quantité introduite avant l'extraction, et celle injectée.
- pour le TCS-D₃, on calcule un rapport entre la moyenne des aires de TCS-D₃ obtenues pour les échantillons contenant du sédiment, et celle des aires obtenues dans les blancs. Les effets de matrice sont calculés selon la formule :

$$\text{Effet de matrice} = 1 - \left(\frac{\text{aire TCS} - D_3 \text{ matrice}}{\text{aire TCS} - D_3 \text{ sans matrice}} \right)$$

Des rendements de PrP-D₄ supérieurs à 70% ont été obtenus. Aucun effet de matrice n'a été observé sur l'étalon interne TCS-D₃. Seuls le MeP et le TCS ont été quantifiés à l'issue des tests. Tous les autres composés présentaient des concentrations inférieures aux limites de quantification.

Tableau 29: Résultats des tests d'extraction des parabènes et du TCS

	250 mg (n=3)					500 mg (n=6)						
	LQ (ng)	Ext ₁ (ng)	Ext ₂ (ng)	Ext ₃ (ng)	Rdt (%)	CV (%)	LQ	Ext ₁ (ng)	Ext ₂ (ng)	Ext ₃ (ng)	Rdt (%)	CV (%)
MeP	0,025	0,037	0,017	0,015		11	0,025	0,062	0,032	0,021		12
TCS	0,2	1,7	0,05	0,05		10	0,2	3	0,13	0,09		17
PrP-D ₄						71 (±6)						77 (±3)

La masse extraite s'est avérée être un facteur important dans le cadre de l'analyse des parabènes. Lorsque 250 mg de sédiments sont extraits, les concentrations de MeP et de TCS supérieures à la limite de quantification sont mesurées après un seul cycle d'extraction. Lorsque 500 mg de sédiments sont extraits, un cycle permet d'extraire tout le TCS, tandis que deux cycles sont nécessaires pour le MeP. Des tests d'extraction sur des masses de sédiments supérieures à 500 mg n'ont pas été réalisés pour étudier le comportement des parabènes, parce qu'au delà de cette masse, des effets de matrice sont observés.

Dans le cadre de la quantification simultanée des parabènes et du triclosan, la double extraction de 500 mg de sédiments a été retenue. Les coefficients de variation inférieurs à 20% indiquent une bonne répétabilité de la méthode.

Protocole en routine de l'étape d'extraction

500 mg de sédiment (poids sec) ont été extraits au cours de deux cycles successifs, avec à chaque fois 20 ml du mélange DCM / MeOH (90 / 10, v/v). Avant le premier cycle d'extraction, 50 µl des solutions étalons du PrP-D₄ (1,5 mg/l) et du TCS-D₃ (40 mg/l) ont été ajoutés dans les bombes. Un cycle d'extraction dure 15 minutes et se fait à 100°C. Les solutions obtenues ont été récupérées et réunies dans un ballon après filtration sur filtre de cellulose plissé. Le mélange a été concentré par évaporation au rotavapor. L'extrait a été transféré dans un pilulier en verre brun, et a été évaporé à sec sous azote. L'échantillon a été repris dans 300 µl d'heptane pour l'étape de purification.

Afin de contrôler la qualité de l'analyse, des blancs ont été extraits en même temps que les échantillons de sédiments. Il s'agit de 20 ml du mélange DCM / MeOH (90 / 10, v/v) et de 50 µl des solutions étalons du PrP-D₄ (1,5 mg/l) et du TCS-D₃ (40 mg/l).

III.3.3.2.3 La purification

Le développement de la purification a été fait en deux temps. Le solvant d'élution des parabènes et du triclosan a tout d'abord été choisi en utilisant des solutions étalons (sans matrice). Puis la méthode a été testée sur la matrice réelle.

- Purification sur silice

Dans l'optique d'utiliser le même protocole pour l'analyse du plus grand nombre de composés, le protocole de purification des PCB, HAP, et des AP, utilisé au LEESU, a servi de point de départ pour étudier la séparation des parabènes et du triclosan. L'objectif était de l'optimiser si besoin, afin de récupérer tous les composés dans la même fraction et de réduire la durée de l'analyse chromatographique. Pour rappel, trois mélanges de solvants sont utilisés pour purifier les extraits, et pour isoler les PCB, les HAP, et les AP. Les PCB sont élués dans la première fraction avec 15 ml d'heptane, les HAP sont récupérés dans la deuxième fraction avec 10 ml du mélange heptane / DCM (80 / 20, v/v), les AP sont élués dans la troisième fraction (F3) avec 10 ml du mélange heptane / EtAc (80 / 20, v/v). Une quatrième fraction (F4) élue avec 10 ml du mélange DCM / EtAc (80 / 20, v/v) a été ajoutée afin de vérifier que tous les composés ciblés ont bien tous été élués.

Un triplicat de solutions étalons (sans matrice) a été purifié sur des colonnes de silice. La colonne a été chargée avec 5 ng de chacun des parabènes, 25 ng de triclosan, et les étalons d'extraction et interne : le PrP - D₄ et le TCS - D₃. Tous les parabènes et le triclosan ont été élués dans la fraction F3, avec 10 ml du mélange heptane / EtAc (80 / 20, v/v) (Tableau 30).

Tableau 30: rendements d'élution, écart-types et coefficients de variations des parabènes et du TCS (n = 3)

	Rendement (%)	Ecartype (%)	CV (%)
MeP	78	14	18
EtP	94	16	17
PrP	107	16	14
BzP	134	16	12
IsobuP	124	16	13
BuP	125	14	11
TCS	60	7	12

Des rendements moyens supérieurs à 70% ont été obtenus pour tous les parabènes. Il est de 60% dans le cas du TCS. La répétabilité a été déterminée en calculant un coefficient de variation pour chaque composé. Il est compris entre 11% et 18% pour les parabènes, et est de 12% pour le TCS. Un rendement moyen de 98% a été obtenu pour l'étalon d'extraction PrP-D₄.

Pour tester la reproductibilité de la méthode, des tests ont été conduits à différentes périodes. Pour deux séries correspondant à 5 réplicats, les parabènes (du MeP au BzP) ont été récupérés dans la fraction F4 avec 10 ml du mélange DCM / EtAc (80 / 20, v/v). Pour les deux séries suivantes correspondant à 6 réplicats, tous les composés ont été récupérés dans la fraction F3. Malgré des rendements supérieurs à 70% pour tous les composés et des CV compris entre 6% et 26% (

Tableau 31), le solvant d'élution de la fraction F3 n'a pas été retenu à cause du manque de reproductibilité de la méthode.

Tableau 31: rendements d'élution, écart-types et coefficients de variations des parabènes et du TCS

	n = 5			n = 6		
	Rendement (%)	Ecartype (%)	CV (%)	Rendement (%)	Ecartype (%)	CV (%)
MeP	74	15	20	78	10	13
EtP	76	14	19	87	14	16
PrP	81	13	17	95	17	18
BzP	87	19	21	108	29	26
IsobuP	81	13	16	108	20	19
BuP	90	12	13	107	21	20
TCS	78	5	6	76	17	23

Pour s'assurer de récupérer tous les composés dans une fraction, et par conséquent de réduire le temps d'analyse et les incertitudes de quantification en LC/MS/MS, plusieurs solvants d'élution de la fraction F3 ont été testés. Des résultats concluants ont été obtenus avec le mélange heptane/DCM/MeOH (40/40/20). Après l'analyse de 8 répliqués de solutions étalons (sans matrice), tous les parabènes et le triclosan ont été systématiquement élués dans la fraction F3, avec des rendements moyens supérieurs à 69% (Tableau 32). Les concentrations de tous les composés dans la fraction F4 ont toujours été inférieures à la LQ. Un rendement moyen de 105 % a été obtenu pour le PrP-D₄.

Tableau 32: Rendements des tests d'élution, écart-types et coefficients de variation avec le mélange Hept/DCM/MeOH (40/40/20), (n=8)

	Rendement (%)	Ecart-type (%)	CV (%)
MeP	69	12	17
EtP	78	10	13
PrP	85	7	8
BzP	83	7	8
IsobuP	94	10	11
BuP	93	9	10
TCS	92	6	7

Afin de vérifier que le mélange Heptane/DCM/MeOH (40/40/20) est applicable sur la matrice réelle, et pour étudier les effets de matrice, un triplicat de 500 mg de sédiments du lac Municipal ont été extraits et purifiés. Le rendement des étalons à partir duquel les résultats obtenus sont validés a été fixé à 60%. Un rendement moyen de 64% a été obtenu pour le PrP-D₄, utilisé comme étalon d'extraction. Ce qui permet de valider l'efficacité de l'analyse des parabènes, de l'étape d'extraction à l'analyse chromatographique. 23% d'effets de matrice ont été observés pour le MeP-D₄, l'étalon interne de quantification des parabènes. Mais la méthode d'analyse a été validée pour les parabènes, le maximum d'effets de matrice accepté étant de 40%. 74% d'effets de matrice ont été observés pour le TCS-D₃. La méthode d'analyse n'a pas été validée pour le triclosan.

Les tests de purification des sédiments sur colonnes de silice n'ayant pas été concluants pour l'analyse simultanée des parabènes et du TCS, elles ont été remplacées par des cartouches OASIS HLB (Waters).

- Purification sur cartouches OASIS HLB

Le protocole de séparation des parabènes et du TCS mis au point sur cartouches OASIS a été inspiré par le protocole de purification utilisé par (Chu and Metcalfe, 2007), sur des boues de stations d'épuration pour la détection et la quantification simultanée du triclosan et du triclocarban. Les auteurs ont utilisé des cartouches OASIS HLB conditionnées avec 3 ml de MeOH, 3 ml d'acétone, 3 ml de DCM, et 3 ml d'hexane. Après le dépôt des extraits sur les cartouches, elles ont été lavées avec 2 ml d'hexane et 2*2 ml de DCM, séchées et lavées avec 2*3 ml d'eau. Elles ont de nouveau été séchées pendant 10 minutes, et éluées avec 2*3 ml du mélange MeOH / acétone (50 / 50, v/v). Les lavages avec l'hexane et le DCM servent à éliminer les interférents les plus hydrophobes co-extraits avec les composés cibles. L'eau est utilisée pour éliminer les sels inorganiques et organiques présents dans l'échantillon.

Dans notre étude, des cartouches OASIS HLB ((200 mg, 6 ml, Waters), ont été utilisées. Le mélange d'éluion MeOH / acétone (50 / 50, v/v) utilisé par (Chu and Metcalfe, 2007) a été remplacé par 2*3 ml de MeOH. Selon (Agüera et al., 2003), le MeOH est le meilleur compromis pour l'éluion du triclosan seul. Cependant dans plusieurs études, le MeOH est utilisé pour l'éluion simultanée du triclosan et d'autres perturbateurs endocriniens, notamment les parabènes, présents dans des échantillons d'eau qui ont été concentrés sur des cartouches Oasis HLB (Gonzalez-Marino, Quintana *et al.*, 2009; Pedrouzo, Borrull *et al.*, 2009; Quintana and Reemtsma, 2004). Les résultats des tests faits sur deux répliquats de solutions étalons (sans matrice) sont présentés dans le Tableau 33. Cette méthode de purification a été appliquée aux sédiments du lac Municipal étant donné les rendements élevés (> 70%) obtenus pour tous les composés et l'étalon d'extraction PrP-D₄.

Tableau 33: Rendements des tests d'éluion, écart-types et coefficients de variation sur cartouche OASIS

Rdt (%)	MeP	EtP	PrP	BzP	iBuP	BuP	TCS	PrP-D ₄
n1	104	114	119	112	134	115	118	77
n2	79	95	92	104	95	94	120	87

6 répliquats de 500 mg de sédiments du lac Municipal ont été extraits et purifiés sur cartouche OASIS HLB. Des rendements moyens supérieurs à 70%, et des coefficients de variation faibles ont été obtenus pour tous les étalons (Tableau 34). Aucun effet de matrice n'a été observé pour le MeP-D₄, et une nette amélioration dans le cas du TCS-D₃.

Seuls le MeP et le TCS ont été quantifiés. Les coefficients de variation inférieurs à 20% indiquent une bonne répétabilité de la méthode.

Tableau 34 : Rendements des tests de purification de sédiments sur cartouche OASIS (n=6)

	Mesuré (\pm écart-type) (mg/kg)	Rendement (\pm écart-type) (%)	CV (%)
PrP-D ₄		73 (\pm 5)	7
TCS-D ₃ (effets de matrice)		4	
MeP-D ₄ (effets de matrice)		0	
MeP	0,02 (\pm 0,003)		15
TCS	0,7 (\pm 0,1)		14

Protocole en routine de l'étape de purification

Les cartouches OASIS HLB ((200 mg, 6 ml, Waters) fixées sur une visiprep (SUPELCO Visiprep SPE Vacuum Manifold), ont été conditionnées avec 3 ml de MeOH (Suprasolv, Merck), 3 ml de DCM (Suprasolv, Merck), et 3 ml d'heptane (Picograde, Promochem). Une fois l'échantillon extrait déposé sur la cartouche (300 μ l d'échantillon dans l'heptane), les interférences les moins polaires ont été éliminées par lavages avec 1 ml d'heptane et 2 ml de DCM. La colonne a été séchée sous vide pendant une minute, puis a été rincée avec 2 ml d'eau ultra pure, avant d'être de nouveau mise à sécher sous vide pendant 10 minutes. Les composés ont été élués avec 2*3 ml de MeOH. Les fractions ont été évaporées à sec sous azote, et reprises dans 1 ml de phase mobile pour l'analyse chromatographique.

Le Tableau 35 résume le protocole de l'analyse simultanée des parabènes et du triclosan dans les sédiments.

Tableau 35: Résumé du protocole analytique des parabènes et du triclosan

Parabènes et triclosan	
Extraction microondes	<p><u>Cycle 1</u> : 500 mg de sédiments+ 50 µl PrP-d4 + 50 µl TCS-d3 avec 20 ml DCM - MeOH (90 :10, v/v) Transfert de l'extrait dans un ballon par filtration sur filtre de cellulose plissé</p> <p><u>Cycle 2</u> : sédiments avec 20 ml DCM - MeOH (90 :10, v/v) L'extrait est récupéré dans le même ballon que le premier Concentration à 1 ml de l'extrait par évaporation au rotavap Transfert de l'échantillon dans un flacon en verre brun Évaporation à sec sous N₂ Reprise dans 300 µl d'heptane</p>
Purification sur cartouches OASIS HLB (Waters)	<p>Cartouches fixées sur visiprep Conditionnement des cartouches avec : 3 ml MeOH 3 ml DCM 3 ml heptane Dépôt de 300 µl d'échantillon Lavages avec : 1 ml d'heptane 2 ml de DCM Séchage sous vide pendant 1 minute Lavage avec 2 ml d'eau ultra pure Séchage pendant 10 minutes Elution des parabènes et du TCS dans la même fraction avec 2*3 ml MeOH</p>
Transfert	<p>Addition de 50 µl de la solution d'étalon interne (MeP-d4.TCC-d4) Évaporation à sec sous N₂ Reprise dans 1 ml de phase mobile : MeOH (LC MS Grade, Fischer Chemical) (solvant B) /eau ultra pure (18,2 MΩ cm à 25°C Milli-Q, Millipore) (solvant A), tamponnés avec 5mM d'acétate d'ammonium (NH₄OAc) (Merck).</p>
Analyse	LC-MS/MS

III.3.3.3 L'analyse des éléments traces métalliques (ETM)

III.3.3.3.1 Le protocole expérimental de la méthode Digiprep

Pour éviter les contaminations et les pertes, certaines précautions de manipulation ont été prises. Les analyses ont été réalisées en salle blanche. La vaisselle, uniquement en plastique, a été lavée successivement au détergent, à l'acide nitrique à 5 % et à l'eau milli-Q.

- La minéralisation

Le protocole de minéralisation utilisé au LEESU a été mis au point à partir de celui proposé par US EPA 3050B (EPA, 1996). 500 mg de sédiments sont introduits dans un DigiTUBE de 30 ml en polyéthylène. 5 ml de HNO₃ concentré (65%) sont ajoutés, et le tube de digestion est couvert avec un verre de montre. Le mélange est chauffé pendant 30 minutes à 95°C sur une plaque chauffante multitube DigiPROBE qui contrôle la température. L'échantillon est refroidi, puis 2,5 ml de HNO₃ (65%) sont ajoutés. Le mélange est à nouveau chauffé à 95°C pendant 30 minutes. Si des vapeurs rousses sont dégagées, l'étape d'ajout de 2,5 ml de HNO₃ est répétée jusqu'à leur disparition complète, indiquant la fin de la réaction d'oxydation avec HNO₃. Le volume de l'échantillon est réduit à 5 ml par chauffage à 95°C pendant 2 heures. Après refroidissement, 1 ml d'eau ultra pure, et 1,5 ml de H₂O₂ (suprapur à 30%) sont ajoutés. Le mélange est mis à chauffer à 95°C pendant 30 minutes. La réaction avec le peroxyde d'hydrogène s'identifie par une effervescence importante de l'échantillon. Le chauffage est maintenu jusqu'à ce que l'effervescence disparaisse. Le mélange est refroidi, puis à nouveau chauffé à 95°C après l'addition d'1 ml de H₂O₂. Cette étape est répétée jusqu'à dissipation complète de l'effervescence si elle persiste. Après refroidissement de l'échantillon, 5 ml d'HCl (suprapur à 30%) sont ajoutés, suivi du chauffage du mélange à 95°C, pendant 15 minutes. Après réduction de son volume à 2,5 ml, l'échantillon est refroidi, et son volume est augmenté à 50 ml par addition d'eau ultra pure. Il est ensuite filtré avec un filtre jetable DigiPREP possédant une membrane PTFE de porosité 0,45µm.

- L'analyse par spectrométrie d'émission atomique à source plasma (ICP-AES)

Une fois minéralisés, les échantillons ont été analysés par spectrométrie d'émission atomique à plasma induit (ICP-AES). Cette technique analytique consiste à mesurer les raies d'émission des éléments atomisés et excités sous l'effet thermique du plasma. L'échantillon liquide est nébulisé et transformé en aérosols solides à l'aide d'un nébuliseur sous un flux d'argon, qui le transporte directement au cœur de la torche à plasma où les éléments sont atomisés. Un spectromètre UV-Visible mesure simultanément l'ensemble des photons émis aux différentes longueurs d'ondes par relaxation des éléments excités. Chaque longueur d'onde est caractéristique d'un élément, et l'intensité d'émission est proportionnelle à la quantité de cet élément dans la flamme.

L'analyse a été effectuée avec un spectromètre ICP-AES Vista MPX de Varian. Le logiciel d'exploitation des données utilisé est ICPEXpert Vista MPX, version 2.0 de chez Varian.

L'appareil fonctionne en mode simultané : tous les éléments sont analysés en même temps dans les mêmes conditions opératoires. Ces conditions d'analyse ont été optimisées pour 28 éléments : Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Ti, Tl, V et Zn. Pour chacun d'eux, l'analyse porte sur au moins deux raies

d'émission afin de s'assurer de la justesse des résultats dans l'éventualité d'une interférence entre plusieurs éléments. Les paramètres d'analyse sont présentés dans le Tableau 36.

Tableau 36: Paramètres d'analyse en mode simultané Vista MPX (Varian)

Paramètres	Valeurs
Puissance du plasma	1200 W
Pression du nébuliseur	200 kPa
Flux du plasma	15 L.min ⁻¹
Flux du gaz auxiliaire	1,5 L.min ⁻¹
Vitesse de la pompe à l'injection	18 tr.min ⁻¹
Délai d'injection	60 s
Temps d'intégration	20 s
Temps de rinçage	20 s

- La quantification

La quantification des éléments analysés a été faite par étalonnage externe. Trois gammes de calibration de concentrations comprises entre 0 et 10 µg/l, entre 10 et 100 µg/l, et entre 100 et 1000 µg/l ont été préparées à partir de trois solutions étalons dont les concentrations sont de 1, de 0,5 et de 0,2 mg/l. Elles ont été obtenues par dilution d'une solution commerciale dont la concentration est de 100 mg/L (PLASMANORM, Multi - éléments pour ICP, étalon de calibration ; VWR International, PROLABO). De l'eau ultra pure acidifiée avec 2% HNO₃ ultra pur a été utilisée pour la préparation et la dilution des solutions étalons.

- Le contrôle qualité

Des contrôles ont été insérés dans la séquence d'analyse, après les gammes de calibration, et entre les échantillons. Il s'agit des solutions étalons commerciales multi-éléments SPS-SW1 (Surface Water level 1, Batch n°113, Spectrapure Standards, Norway), et SPS-WW1 (Waste Water level 1, Batch n° 110, Spectrapure Standards, Norway). Les valeurs théoriques et les rendements du Cd, du Cu, du Pb et du Zn, sont présentés dans le Tableau 37. Les faibles coefficients de variation indiquent une bonne répétabilité de la méthode. Les rendements de 100% ont permis de valider les analyses.

Tableau 37: valeurs théoriques et rendements du Cd, du Cu, du Pb et du Zn calculés après analyses des contrôles

SPS-SW1	Certifié (ppb)	Mesuré (ppb) (n=4)	Ecartype (ppb)	CV (%)	Rendement (%)
Cd	0,5	0,5	0,02	4	100
Cu	20	21	1	5	105
Pb	5	5	0,4	8	100
Zn	20	21	0,1	0,5	105
SPS-WW1	Certifié (ppb)	Mesuré (ppb) (n=3)	Ecart type (ppb)	CV (%)	Rendement (%)
Cd	20	21	0,2	1	105
Cu	400	425	2	0,5	107
Pb	100	99	2	2	99
Zn	600	622	7	1	104

Des blancs de minéralisation (préparés comme les échantillons mais sans matrice) et des blancs d'analyse (préparés avec de l'eau ultra pure acidifiée avec 2% HNO₃ ultra pur) ont également été introduits dans la séquence pour identifier d'éventuelles contaminations.

- Les limites de détection et de quantification

Les limites de détection des ETM ont été déterminées en faisant plusieurs injections de blancs de minéralisation. Elles sont présentées dans le Tableau 38. Les limites de quantification ont été calculées en multipliant les limites de détection par 3.

Tableau 38: Limites de détection en ppb

Eléments	Al	B	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K
Limite de détection	1,6	0,8	0,2	0,1	0,2	0,6	0,4	0,5	0,3	-
Eléments	Li	Mn	Mo	Na	Ni	Pb	Sr	Ti	V	Zn
Limite de détection	0,1	0,1	1	0,5	0,8	0,5	0,05	3	0,5	0,2

- La validation de la méthode Digiprep

La méthode analytique a été validée sur des sols contaminés certifiés SS-1 et SS-2 (étalons de référence certifiés EnviroMat, SCP SCIENCE). Les valeurs mesurées ont été comparées aux valeurs certifiées obtenues à partir de la méthode EPA-3050A (minéralisation avec HNO₃/HCl/H₂O₂). Les rendements obtenus pour le Cd, le Cu, le Pb et Zn sont supérieurs à 80% (Tableau 39).

Tableau 39: Rendements (%) obtenus pour le Cd, le Cu, le Pb et le Zn après l'analyse des sols certifiés SS-1 et SS-2 (n = 6)

	Cd	Cu	Pb	Zn
SS-1	87	103	85	91
SS-2	103	94	80	93

Les sols ferralitiques comme ceux de la région de Yaoundé n'ayant jamais été analysés au LEESU, une minéralisation totale des sédiments du lac a été faite par l'INRA avec HNO₃/HCl/HF. Des «rendements de minéralisation» de la méthode Digiprep utilisée au LEESU ont été déterminés par régression linéaire, en représentant les concentrations obtenues en fonction des concentrations mesurées par l'INRA après minéralisation totale. Les droites de régression obtenues pour l'aluminium (Al) et le fer (Fe) sont présentées à titre d'exemple sur la Figure 41.

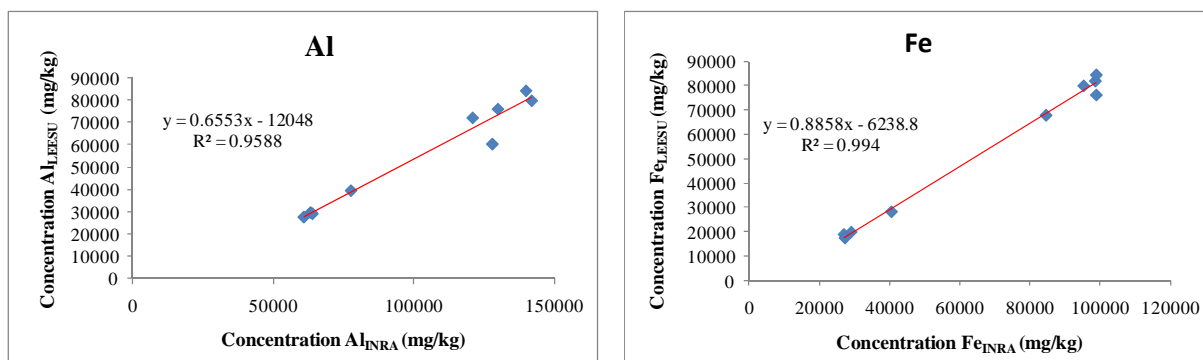


Figure 41 : Droites de régression obtenues pour Al et Fe

Les rendements de minéralisation obtenus pour Al, Fe, Cd, Cu, Pb et Zn ont été calculés en multipliant la pente des droites de régression obtenues par 100. Ils sont présentés dans le Tableau 40.

Tableau 40 : Rendements de minéralisation calculés pour Al, Fe, Cd, Cu, Pb et Zn

Al	Fe	Cd	Cu	Pb	Zn
66%	89%	92%	85%	92%	96%

A l'exception de l'Al, les rendements de minéralisation obtenus sont supérieurs à 80%. Le faible rendement obtenu pour l'Al s'explique par le fait que la minéralisation partielle ne permet pas de mettre en solution les ETM inclus dans les aluminosilicates mais uniquement ceux adsorbés en surface. Près de 90% du fer a été mis en solution avec la méthode Digiprep, ce qui permet de valider les analyses faites sur les sédiments riches en fer du lac Municipal.

CHAPITRE IV RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1 Analyse physique

L'objectif de cette section est d'analyser les paramètres physiques des sédiments des différentes carottes (granulométrie, masse volumique apparente sèche, composition minérale, matière organique, fer, et vitesse d'accumulation) afin d'établir un cadre spatial et chronologique pour l'interprétation des données obtenues sur les micropolluants. Les paramètres seront décrits de la carotte située la plus en amont (WP019) vers celle située la plus en aval (WP014). Au niveau de chaque carotte, une description chronologique du fond vers la surface sera menée. Les couches de sédiments analysées ayant 2 cm d'épaisseur, la profondeur des sédiments indiquée dans le texte, correspond à la partie supérieure de la couche. Par exemple les sédiments situés à 2 cm de profondeur représentent les sédiments de la couche 2 - 4 cm.

IV.1.1 Description des carottes

La carotte WP019 prélevée dans le marécage situé en amont du lac a une couleur uniforme (Figure 42). D'après (Bachelier, 1959), les sédiments de cette partie du bassin versant correspondraient à des matériaux sableux de bas fonds sur matériel colluvial, et peu différenciés (chapitre 2 Site étudié).



Figure 42: Carotte WP019 ouverte

Dans le cas des carottes prélevées dans le lac, on peut distinguer :

- sur la carotte WP017 (Figure 43) :
 - à partir du fond et sur 15 cm, un matériau gris,
 - une zone intermédiaire de 7 cm de long, de couleur marron,
 - sur 14 cm jusqu'à la surface, un matériau de couleur noire avec une succession de couches claires et sombres ;



Figure 43: Carotte WP017 ouverte

- sur la carotte WP015 (Figure 44) :
 - à partir du fond et sur 9 cm, un matériau gris identique à celui constituant le fond de la carotte WP017,
 - sur 15 cm jusqu'à la surface, une zone marron ;



Figure 44: Carotte WP015 ouverte

- sur la carotte WP014 (Figure 45) :
 - à partir du fond et sur 10 cm, un matériau de couleur marron contenant beaucoup de débris de végétaux,
 - une zone intermédiaire de 6 cm de long, avec une succession de couches marron, claires et foncées,
 - sur 4 cm environ jusqu'à la surface, un matériau de couleur noire peu compact.



Figure 45: Carotte WP014 ouverte

Pour des raisons de coûts, certains paramètres n'ont pas pu être étudiés sur les quatre carottes. Le Tableau 41 résume les analyses effectuées par carotte.

Tableau 41 : Récapitulatif des paramètres analysés par carotte

	WP019	WP017	WP015	WP014
Granulométrie	x	x		x
Masse volumique	x	x	x	x
Composition minérale		x		x
Carbone organique		x	x	x
Fer		x		x
Datation $^{210}\text{Pb}/^{137}\text{Cs}$				x

IV.1.2 Granulométrie

Les analyses granulométriques ont été réalisées sur toutes les couches des carottes WP019, WP017 et WP014.

D'après la classification texturale des sédiments proposée par (Blott and Pye, 2001) qui définit les intervalles de taille des argiles, des silts et des sables ($\text{argile} < 2\mu\text{m}$, $2\mu\text{m} < \text{silt} < 63\mu\text{m}$, $63\mu\text{m} < \text{sable} < 2\text{mm}$), les sédiments analysés sont majoritairement sableux (Figure 46).



Figure 46 : Classification texturale des sédiments des carottes WP019, WP017 et WP014

La composition texturale de la carotte WP019 varie peu en fonction de la profondeur. Les sables constituent en moyenne 62% des sédiments. La fraction des silts est de 37%, et celle des argiles de 0,6% est quasi négligeable. Au niveau des carottes lacustres, la fraction des sables augmente du fond vers la surface. La carotte WP017 est composée en moyenne par 79 % de sables, 21 % de silt et 0,3 % d'argile. Ces pourcentages sont de 66% de sables, 34% de silt et de 0,5% d'argile dans la carotte WP014.

Les profils granulométriques des carottes en fonction de la profondeur obtenus avec les différents descripteurs (grain moyen, grain médian, et mode) sont similaires, à l'exemple de la carotte WP017 présenté sur la Figure 47. Pour comparer les carottes entre elles, la représentation des profils à partir du grain moyen a été retenue, car il fournit une information sur l'ensemble des particules qui composent l'échantillon.

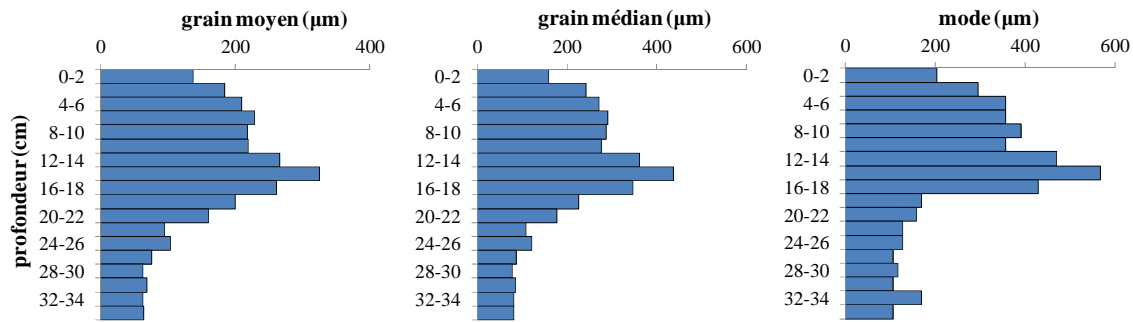


Figure 47 : Profils granulométriques de la carotte WP017 en fonction de la profondeur

La Figure 48 montre que le grain moyen de la carotte marécageuse WP019 est plus petit (64,6 µm) que celui des carottes lacustres (163,1 µm pour la carotte WP017 et 94,4 µm pour la carotte WP014). Ce qui fait supposer que les régimes de sédimentation sont différents entre le marécage et le lac. Dans le lac, la carotte WP014 est plus éloignée du point d'entrée des sédiments que la carotte WP017. Cet éloignement se traduit par la diminution de la taille des grains (Deconinck and Chamley, 2011).

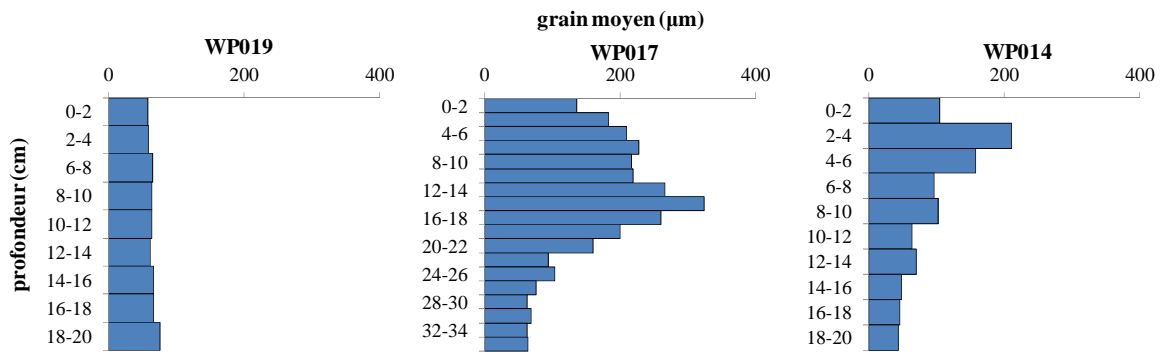


Figure 48 : Evolution du grain moyen (µm) des carottes WP019, WP017 et WP014 en fonction de la profondeur

Les profils granulométriques des carottes WP017 et WP014 ont été divisés en trois zones en fonction de l'évolution du grain moyen entre le fond et la surface (Figure 49) :

- En profondeur, une zone A dans laquelle le grain moyen est constant. Dans la carotte WP017, la moyenne est de 64 (± 2) µm entre le fond et 28 cm. Dans la carotte WP014, elle est de 46 (± 2) µm entre le fond et 14 cm.
- Une zone B intermédiaire dans laquelle le grain moyen augmente pour atteindre un maximum de 324 µm à 14 cm pour la carotte WP017 et de 211 µm à 2 cm pour la carotte WP014.
- Une zone C dans laquelle le grain moyen diminue pour atteindre 137 µm dans les sédiments de surface de la carotte WP017, et 105 µm dans la carotte WP014. Cette dernière zone est plus épaisse dans la carotte WP017, ce qui fait supposer que la carotte WP014 est incomplète.

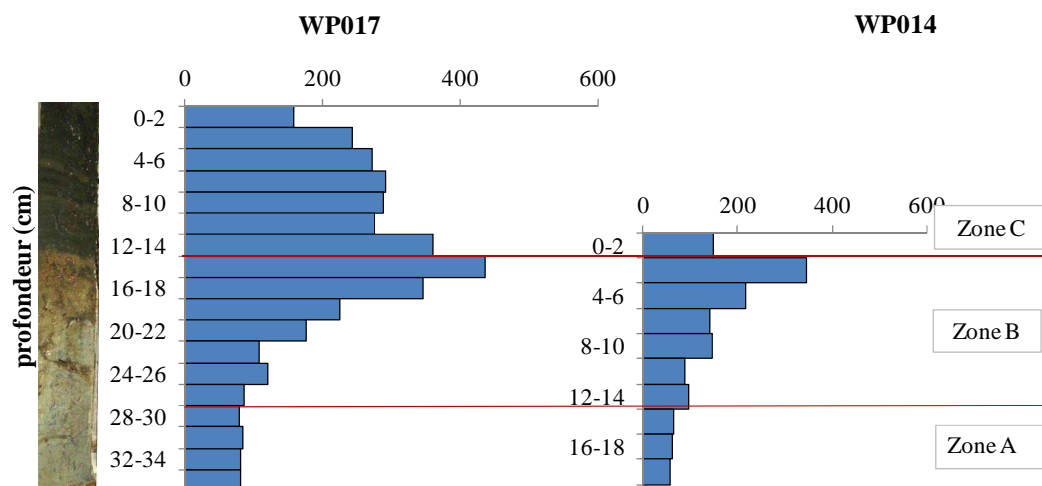


Figure 49 : Zones A, B et C des carottes lacustres WP017 et WP014

Le grain moyen des sédiments reflète la force d'un courant d'eau (Sorensen, Volund *et al.*, 2003). La diminution de la taille des grains de sédiments vers le haut, comme observé au niveau de la zone C des profils granulométriques, traduirait une force décroissante du courant au cours du temps (Deconinck and Chamley, 2011). Dans le lac Municipal, la diminution du courant peut être expliquée par la présence des macrophytes, et par la constitution de zones de faible hauteur de la colonne d'eau à l'entrée du lac au cours des quinze dernières années, comme décrit dans le chapitre 2 Site étudié.

Les caractéristiques de chacune des trois zones identifiées ci-dessus ont été analysées en représentant les distributions granulométriques des sédiments selon la fraction en volume des particules de chaque classe (Figure 50). La zone A de chacune des carottes est homogène en termes de distributions et de taille des sédiments. Dans la zone B, les couches de sédiments ont des distributions granulométriques différentes (Figure 51). Cependant, dans la carotte WP017, les distributions des sédiments situés à 16 cm et à 14 cm de profondeur sont proches. Dans la zone C, les sédiments de la carotte WP017 présentent une homogénéité des distributions granulométriques. Comme dans la zone A, l'uniformité de la composition des sédiments suggère une origine identique des sédiments.

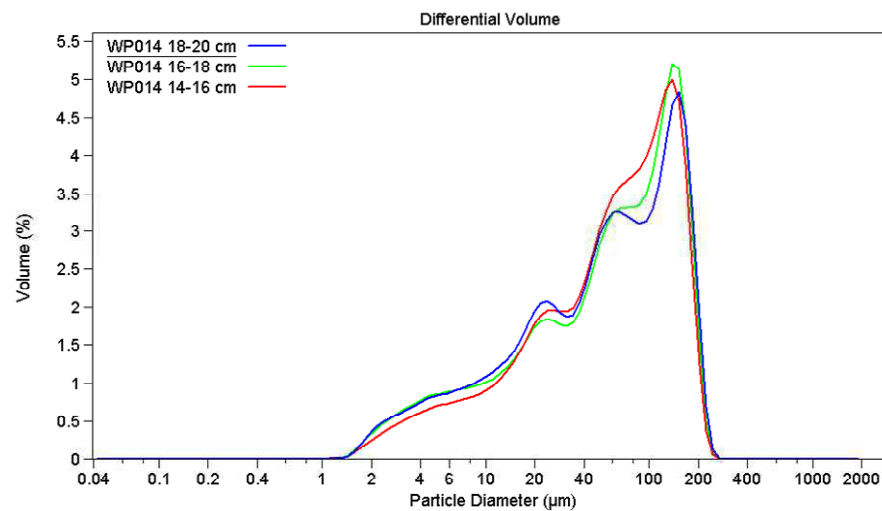
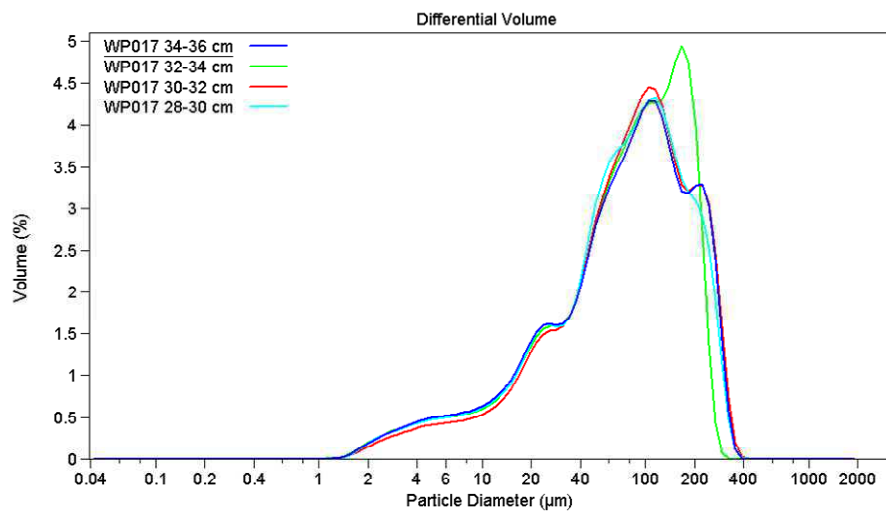


Figure 50 : Distributions granulométriques des sédiments des carottes WP017 et WP014 de la zone A

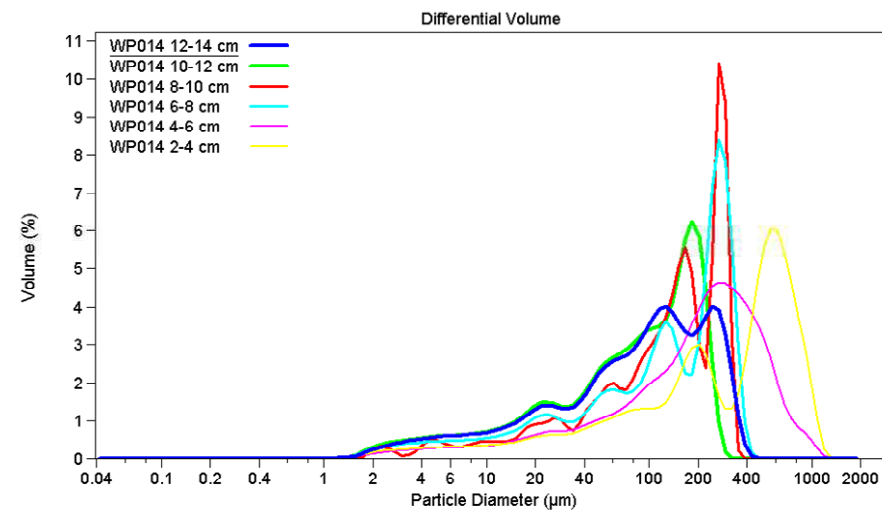
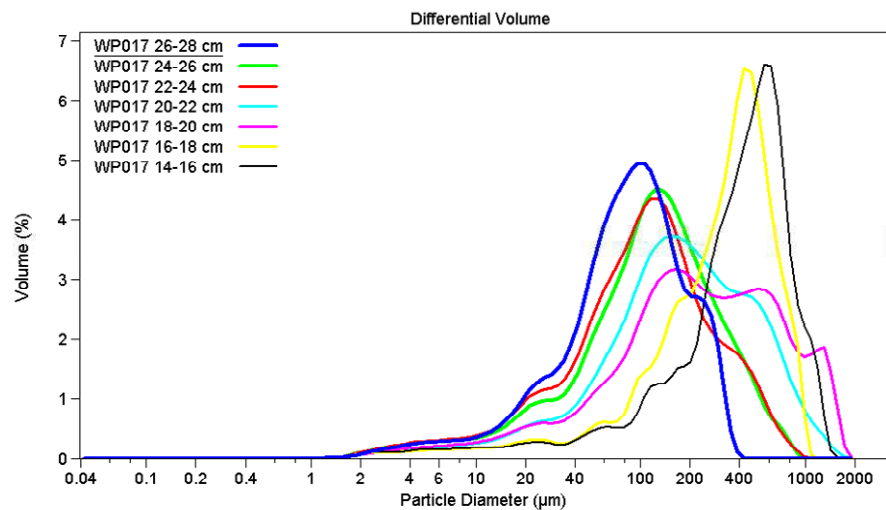


Figure 51: Distributions granulométriques des sédiments des carottes WP017 et WP014 de la zone B

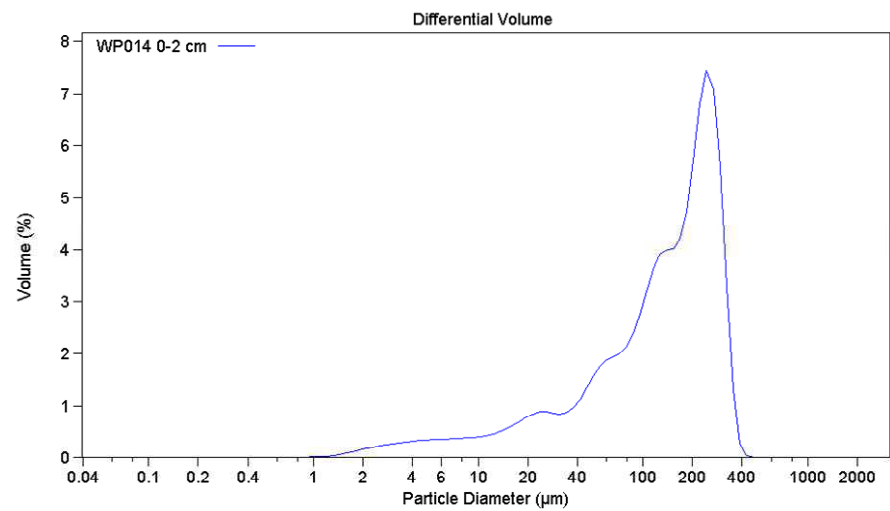
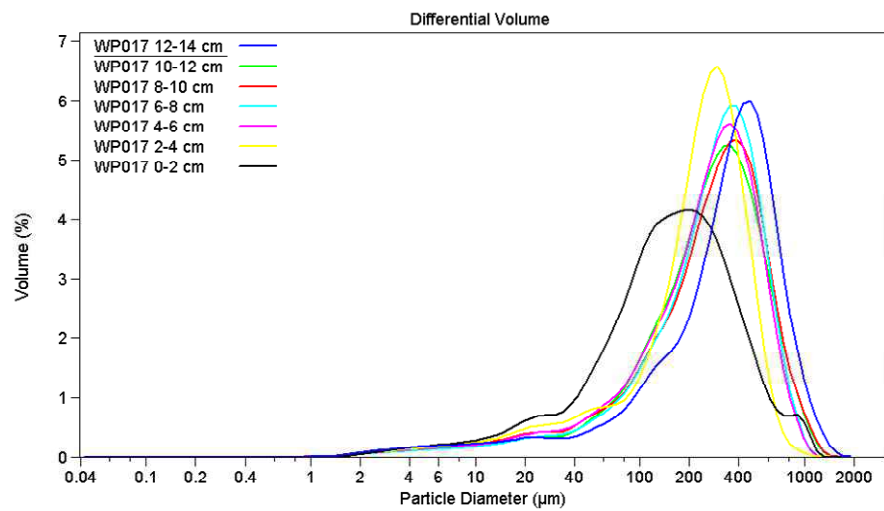


Figure 52: Distributions granulométriques des sédiments des carottes WP017 et WP014 de la zone C

Dans la suite de cette partie, les paramètres physiques des carottes WP017 et WP014 seront décrits en fonction des zones A, B et C.

IV.1.3 Masse volumique apparente sèche

Les profils de la masse volumique apparente sèche des carottes WP019, WP017, WP015, et WP014 sont présentés en fonction de la profondeur sur la Figure 53.

La masse volumique apparente des sédiments de la carotte WP019 est comprise entre 0,7 et 1,1 g.cm⁻³. Les sédiments situés à 18 cm de profondeur ont la masse volumique apparente la plus faible. Les sédiments situés à 14 cm de profondeur sont les plus denses de la carotte. La masse volumique apparente varie peu entre 12 cm et la surface de la carotte (en moyenne 0,9 (± 0,07) g.cm⁻³). Dans le lac, les sédiments de la zone A des carottes WP017 et WP014 sont les plus denses. Les masses volumiques apparentes sont en moyenne de 1,5 (± 0,09) g.cm⁻³ pour la WP017, et de 1,3 (± 0,05) g.cm⁻³ pour la WP014. Elles sont du même ordre de grandeur que celles des sols minéraux formés par altération de la roche mère (Tableau 42). Les masses volumiques apparentes des sédiments des zones B et C sont comprises entre 0,4 et 1 g.cm⁻³ pour la carotte WP017, et entre 0,6 et 0,8 g.cm⁻³ pour la carotte WP014. Les masses volumiques apparentes élevées des sédiments profonds (zone A), par rapport à celles des sédiments superficiels peuvent être expliquées par la compaction qui réduit la porosité, et par les faibles quantités de matière organique correspondant à des teneurs en carbone organique faibles (Avnimelech, Ritvo *et al.*, 2001).

Tableau 42: Ordre de grandeur des masses volumiques apparentes des sols minéraux (Arshad, Lowery *et al.*, 1996)

Texture des sols	Sable	Silt	argile
Masse volumique apparente (g.cm ⁻³)	1,6	1,4	1,1

Le profil de la masse volumique apparente des sédiments de la carotte WP015 est différent de celui des autres carottes lacustres. Elle varie peu en fonction de la profondeur. Elle est en moyenne de 1,5 (± 0,09) g.cm⁻³, et est identique à la masse volumique des sédiments de la zone A de la carotte WP017.

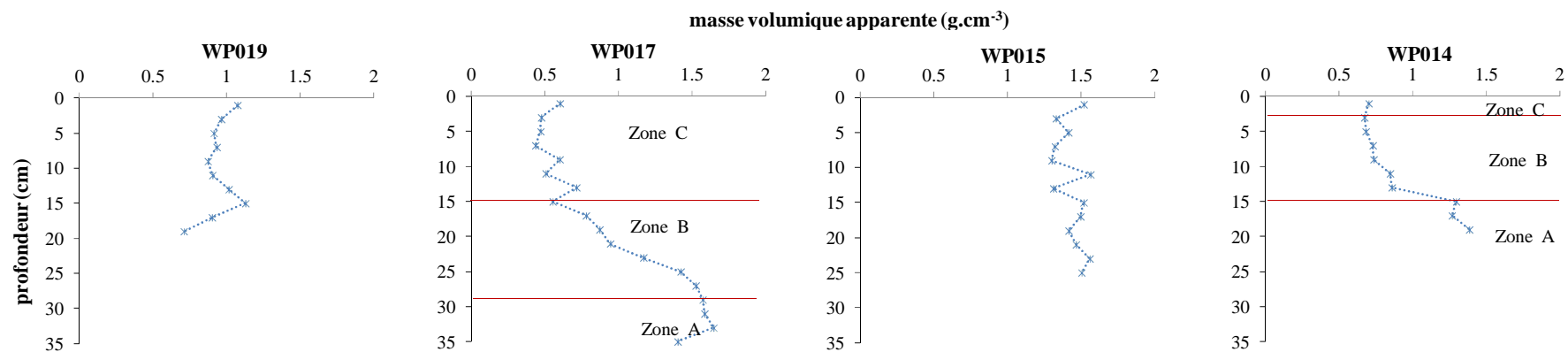


Figure 53 : Profils de la masse volumique apparente des carottes WP019, WP017, WP015 et WP014

IV.1.4 Composition minérale

La composition minérale a été déterminée pour toutes les couches des carottes lacustres WP017 et WP014. L'analyse qualitative indique que les sédiments sont composés de quartz, d'argile et d'oxydes de fer.

Deux types de diffractogrammes ont été identifiés et permettent de classer les sédiments en deux groupes (Figure 54). Le premier groupe est formé par les sédiments de la zone A des deux carottes, et par les sédiments de la zone B (jusqu'à 16 cm pour la carotte WP017, jusqu'à 12 cm pour la carotte WP014). Dans le second groupe se classent le reste des sédiments de la zone B, et les sédiments de la zone C des deux carottes. La différence majeure entre les deux types de diffractogrammes concerne les pics attribués au quartz. Sur les diffractogrammes caractéristiques du premier groupe de sédiments, les pics de quartz sont plus nombreux et présentent des intensités plus élevées que les pics attribués aux argiles. La Figure 55 obtenue après la superposition des deux diffractogrammes montre qu'entre 14 cm et la surface pour la carotte WP017, et entre 10 cm et la surface pour la carotte WP014, un seul pic attribué au quartz reste identifiable. Il est caractérisé par un angle 2θ de $26,7^\circ$.

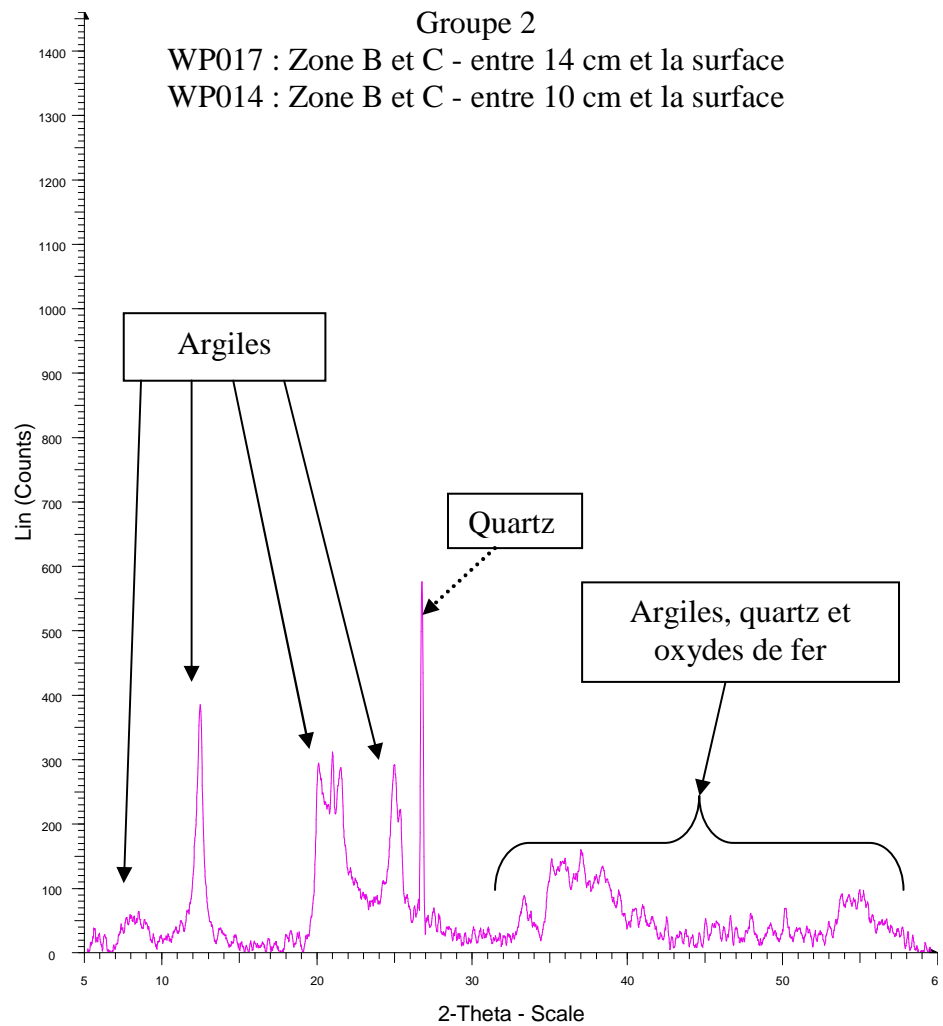
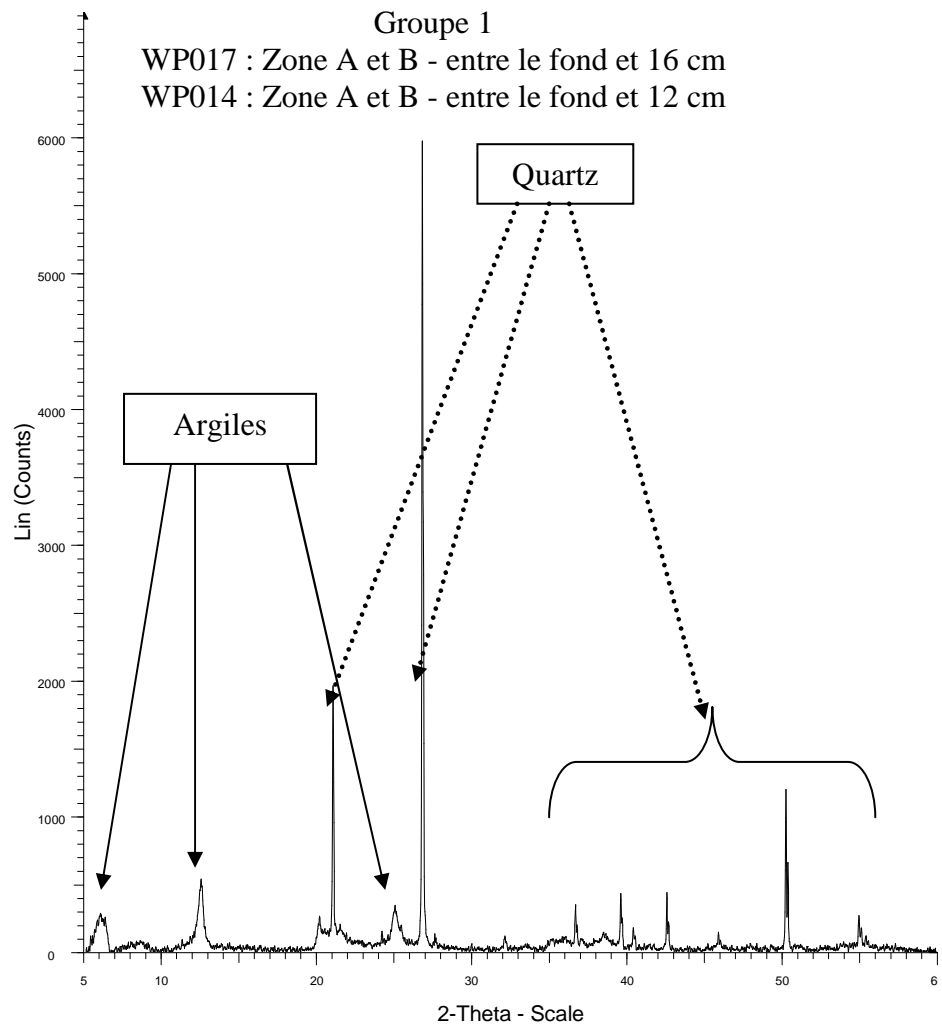


Figure 54 : Diffractogrammes caractéristiques des sédiments des carottes WP017 et WP014

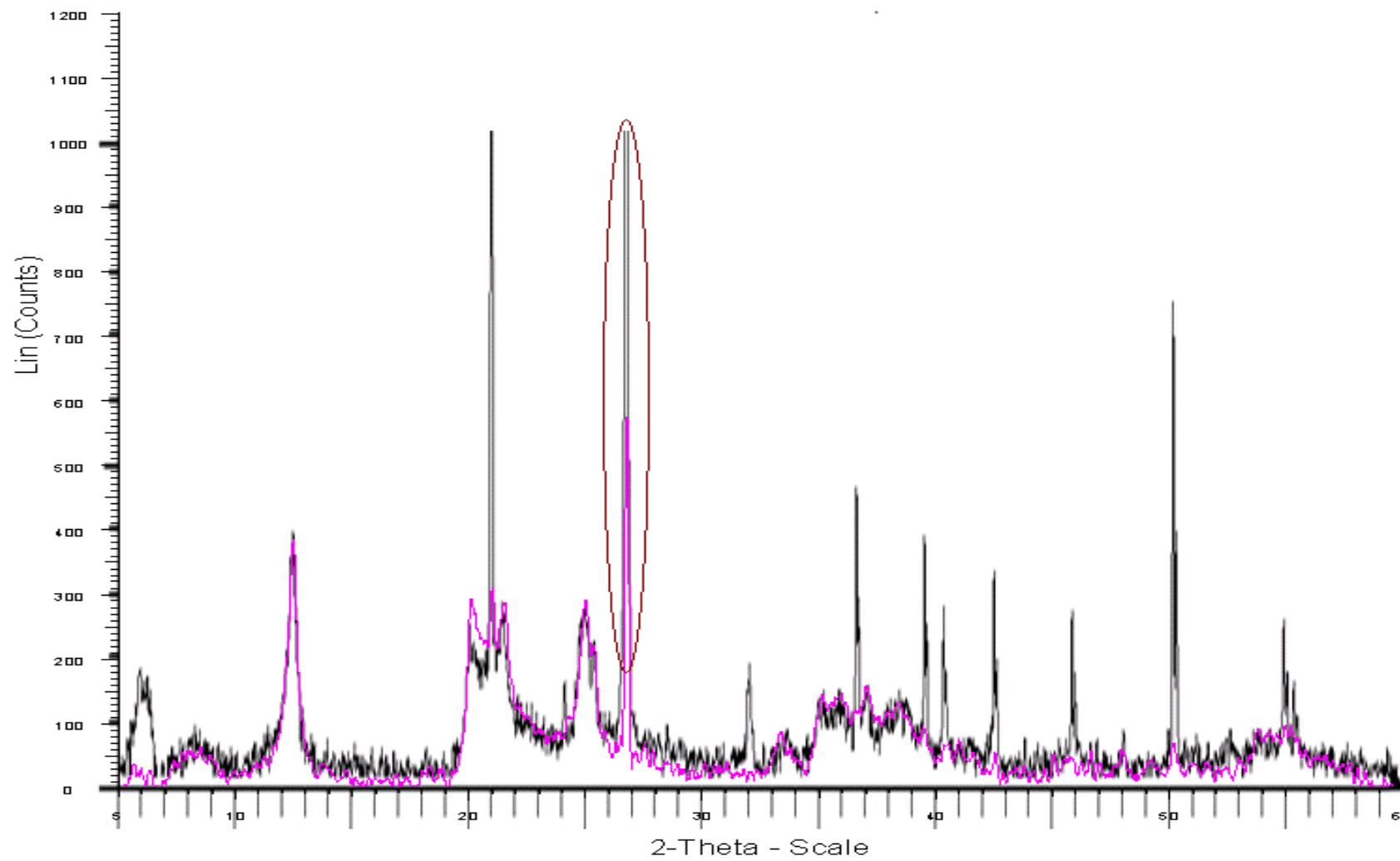


Figure 55 : Superposition des deux diffractogrammes caractéristiques

La Figure 56 présente la variation de l'intensité du pic de quartz caractérisé par l'angle 2θ de $26,7^\circ$. Dans les deux carottes, l'intensité du pic varie peu dans les sédiments de la zone A. Elle augmente dans les sédiments profonds de la zone B avant de diminuer et de se stabiliser dans les sédiments superficiels de la zone C.

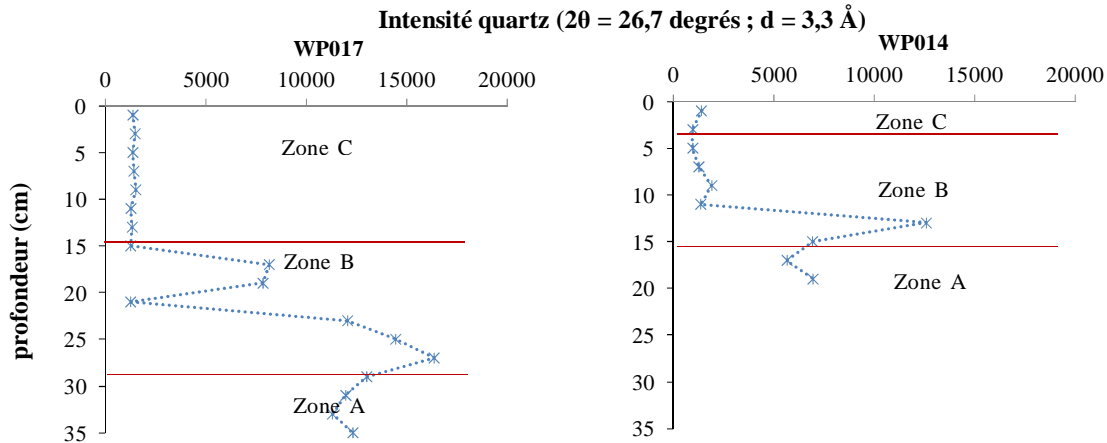


Figure 56 : Variation de l'intensité du pic de quartz en fonction de la profondeur dans les carottes WP017 et WP014

La variation de l'intensité du pic de quartz fait supposer un changement de composition des sédiments entre les zones A, B et C qui coïncide avec les données granulométriques (augmentation de la taille, homogénéité des distributions granulométriques). Les sédiments profonds de la zone B marquent une transition dans les deux carottes.

IV.1.5 Carbone organique

Les sédiments analysés présentent une teneur en carbone organique (COP) comprise entre 0,4% et 4,3 %. Les profils verticaux de carbone organique des carottes WP019, WP017, WP015 et WP014 sont présentés sur la Figure 57.

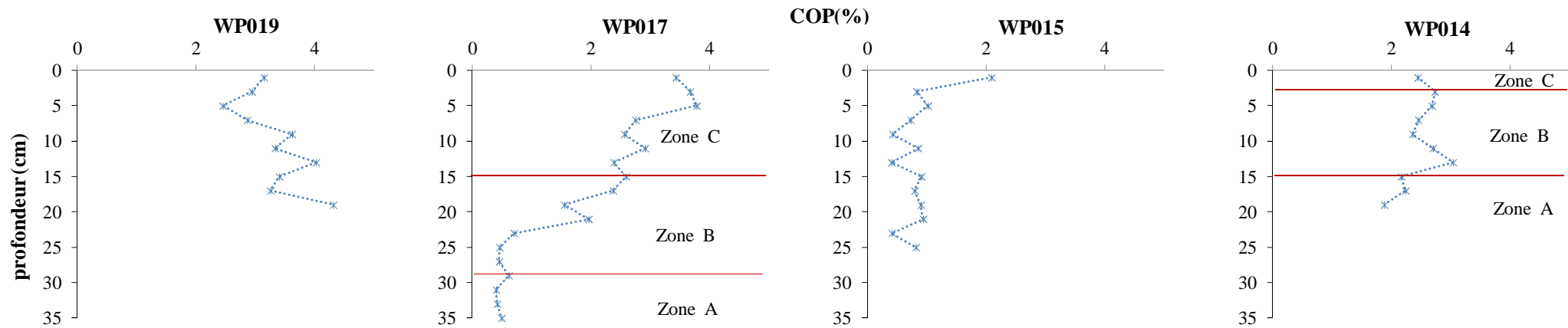


Figure 57 : Profils du pourcentage de carbone organique des carottes WP019, WP017, WP015 et WP014

Dans la carotte WP019, la couche profonde comprise entre 18 cm et 20 cm présente le pourcentage de COP le plus élevé (4,3%). Il tend à diminuer vers la surface. Dans le lac, dans la carotte WP017, le pourcentage de COP des sédiments de la zone A est constant (en moyenne de 0,5 (\pm 0,07) %). Il augmente dans les zones B et C, et atteint 3,4% dans les sédiments de surface. Au niveau de la carotte WP014, il augmente globalement du fond de la carotte vers la surface. Les sédiments de la zone A présentent les pourcentages de COP les plus faibles de la carotte. Le pourcentage de COP le plus élevé de la carotte est mesuré à 12 cm de profondeur, dans la zone B. La carotte WP015 présente un profil différent des deux autres carottes lacustres, étant donné que le pourcentage de COP varie peu entre le fond de la carotte et 2 cm (en moyenne de 0,7 %). Il n'augmente que dans les sédiments de surface, pour atteindre 2 %.

IV.1.6 Fer

La concentration de fer a été mesurée dans les carottes lacustres WP017 et WP014. Les profils sont présentés en fonction de la profondeur sur la Figure 58.

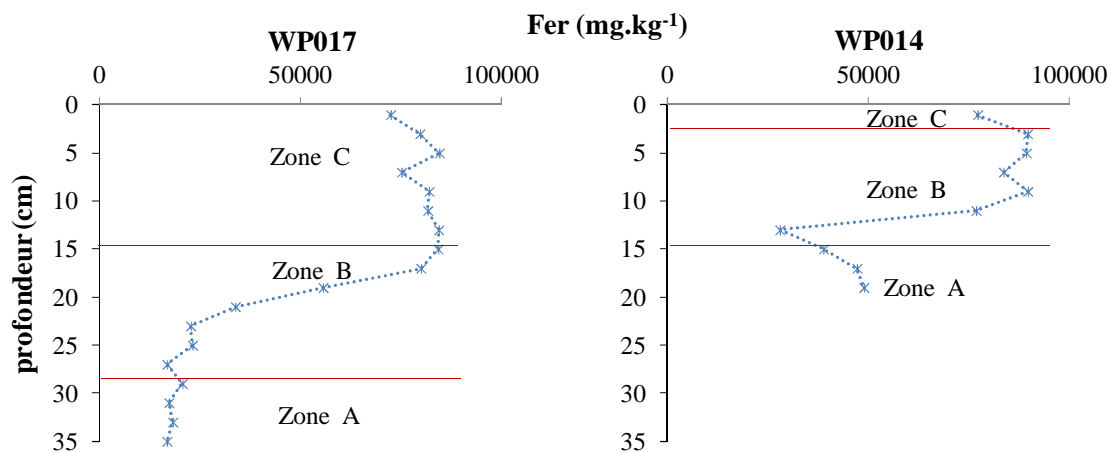


Figure 58: Profils de concentration en fer (mg.kg^{-1}) dans les carottes WP017 et WP014

Dans les deux carottes, les concentrations de fer sont plus faibles dans la zone A que dans les zones B et C. La concentration de fer dans les sédiments de la zone A de la carotte WP017 est en moyenne de 18000 (\pm 1600) mg.kg^{-1} . Dans les sédiments de la zone B, la concentration augmente pour atteindre le maximum de 84000 mg.kg^{-1} à 14 cm. Dans la zone C, elle varie peu jusqu'à 4 cm (en moyenne 82000 (\pm 3800) mg.kg^{-1} , et diminue à 72000 mg.kg^{-1} dans les sédiments de surface. Dans la carotte WP014, la concentration de fer diminue dans la zone A en passant de 49000 mg.kg^{-1} dans les sédiments profonds à 38000 mg.kg^{-1} à 14 cm. Elle continue à baisser dans les sédiments de la zone B situés à 12 cm de profondeur (28000 mg.kg^{-1}), puis augmente pour atteindre un maximum de 90000 mg.kg^{-1} à 8 cm. Elle est en moyenne de 88000 (\pm 2800) mg.kg^{-1} entre 6 cm et 2 cm, et diminue de nouveau à 77000 mg.kg^{-1} dans les sédiments de surface.

IV.1.7 Datation

L'analyse des radionucléides ^{210}Pb et ^{137}Cs a été réalisée sur la carotte lacustre WP014. Leurs profils sont présentés en fonction de la profondeur sur la Figure 59.

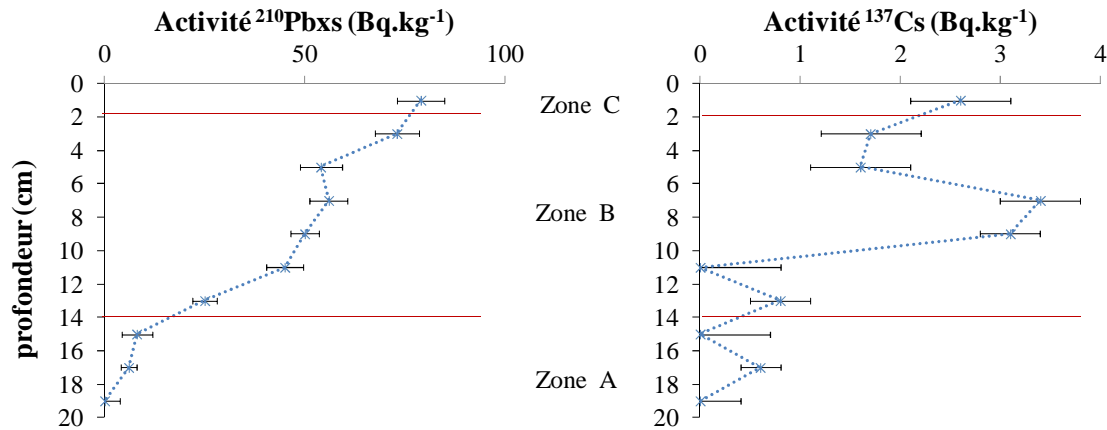


Figure 59: Profils du ^{210}Pb et du ^{137}Cs en fonction de la profondeur de la carotte WP014

L'activité du ^{210}Pb diminue fortement dans les sédiments de la zone A profonds par rapport aux couches supérieures. Dans le cadre de ses travaux sur des bassins de rétention en Afrique du Sud, (Foster, Boardman *et al.*, 2007), suggèrent qu'une diminution de l'activité du ^{210}Pb dans les sédiments profonds d'une carotte, comme celle observée ici entre 12 cm et 14 cm, indique :

- soit la présence d'un sol profond jamais remanié, qui pourrait être le sol originel du site,
- soit l'absence d'introduction pendant un certain temps de nouveaux sédiments au dessus des sédiments situés à 12 cm de profondeur, qui s'est accompagnée d'une décroissance de l'activité du ^{210}Pb dans les sédiments recouverts.

La seconde hypothèse n'étant pas applicable dans le cas du lac à cause du processus continu de sédimentation, les sédiments compris entre le fond de la carotte et 14 cm (zone A) correspondraient au sol d'origine du site. Cela permettrait de justifier les densités apparentes élevées dans cette partie de la carotte, du même ordre de grandeur que celles mesurées dans les sols minéraux. Les sédiments situés à 12 cm de profondeur seraient les premiers sédiments du lac Municipal.

Sur le profil de ^{137}Cs , la profondeur correspondant à 10 cm marque une séparation. Dans les sédiments situés en dessous, les activités mesurées sont inférieures à 1 Bq.kg^{-1} . Dans les couches supérieures, deux pics d'activité sont mesurés. Le premier est mesuré entre 6 cm et 8 cm en moyenne à $3,3 (\pm 0,2) \text{ Bq.kg}^{-1}$. Le second est mesuré dans les sédiments de surface à $2,6 \text{ Bq.kg}^{-1}$. Ces valeurs d'activité de ^{137}Cs sont faibles, et du même ordre de grandeur que celles mesurées dans d'autres pays d'Afrique, comme l'Afrique du Sud (Foster, Boardman *et al.*, 2007), la Zambie (Collins, Walling *et al.*, 2001), et le Nigéria (Junge, Mabit *et al.*, 2010) (Tableau 43).

Tableau 43: Activités du ^{137}Cs dans des pays de l'hémisphère sud

Localisation du site	Matrices	^{137}Cs (Bq.kg $^{-1}$)	Auteur
Karoo Uplands, Afrique du Sud	Sol	0-9	(Foster, Boardman <i>et al.</i> , 2007)
Bassin versant de la rivière Kaleya, Zambie	Sol	0-2	(Collins, Walling <i>et al.</i> , 2001)
Ibadan, Nigéria	Sol	0-6	(Junge, Mabit <i>et al.</i> , 2010)
Lac Municipal de Yaoundé, Cameroun	sédiment	0-3,4	Cette étude

Les informations disponibles sur les retombées atmosphériques issues des tests d'armes nucléaires indiquent que les activités de ^{137}Cs sont faibles dans les régions équatoriales, soit 200 à 600 Bq.m $^{-2}$ contre 2000 à 4000 Bq.m $^{-2}$ dans les régions tempérées (Junge, Mabit *et al.*, 2010; Walling, Collins *et al.*, 2003). Dans le cas de l'accident de Tchernobyl, le continent africain a été beaucoup moins affecté que l'Europe. 6% du ^{137}Cs émis après l'accident s'y serait déposé, contre 39% en Europe (Fairlie and Sumner, 2006; Junge, Mabit *et al.*, 2010).

IV.1.7.1 Détermination de la vitesse d'accumulation avec le $^{210}\text{Pbxs}$

En première approximation, le modèle CFCS a été utilisé pour estimer la vitesse d'accumulation des sédiments. En représentant le logarithme de l'activité du $^{210}\text{Pbxs}$ en fonction de la profondeur, deux droites de régression exponentielle ont été obtenues pour les sections 0-10 cm, et 10-18 cm de la carotte WP014 (Figure 60).

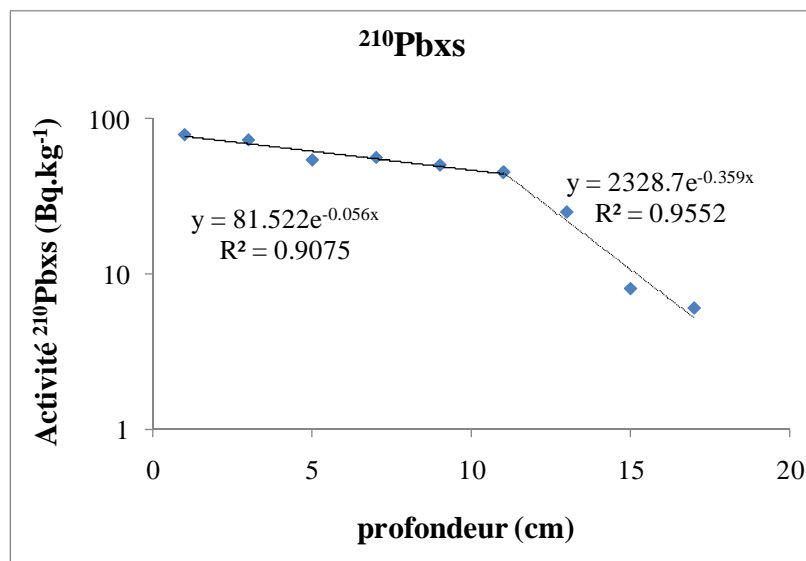


Figure 60: Equations de régression exponentielle obtenues pour les sections 0- 10 cm et 10-18 cm de la carotte WP014

A partir des équations de régression, deux régimes d'accumulation des sédiments ont été déterminés pour la carotte WP014 :

- l'accumulation est faible dans la section de la carotte comprise entre 10 et 18 cm. La vitesse d'accumulation calculée est de 0,085 cm.an $^{-1}$,
- l'accumulation est pratiquement multipliée par six entre 10 cm et la surface. La vitesse d'accumulation calculée est de 0,57 cm.an $^{-1}$ dans cette section.

IV.1.7.2 Modèles âge-profondeur

A partir des données de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$, la datation de la carotte WP014 a été effectuée avec les modèles CFCS et CRS, afin de comparer les modèles d'âge résultant. Les âges mesurés via l'application de ces modèles, à différents horizons de la carotte sont présentés dans le Tableau 44.

Tableau 44: Datation de la carotte WP014 calculée avec les modèles CFCS et CRS

	profondeur (cm)	Vitesse d'accumulation (cm.an ⁻¹)	$^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ (Bq.kg ⁻¹)	^{137}Cs (Bq.kg ⁻¹)	Modèle CFCS	Modèle CRS
Zone C	0	0,57	79 ± 6	2,6 ± 0,5	2010	2010
	2	0,57	73 ± 5,6	1,7 ± 0,5	2006	2003
	4	0,57	54 ± 5,3	1,6 ± 0,5	2002	1995
	6	0,57	56 ± 4,7	3,4 ± 0,4	1999	1988
Zone B	8	0,57	50 ± 3,5	3,1 ± 0,3	1995	1977
	10	0,57	45 ± 4,6	0 ± 0,8	1992	1963
	12	0,085	25 ± 3,1	0,8 ± 0,3	1870	1938
	14		8 ± 3,8	0 ± 0,7	1848	1901
Zone A	16		6 ± 2,1	0,6 ± 0,2	1824	
	18		< 3,7	0 ± 0,4		

Les activités de ^{137}Cs mesurées ne permettent pas de choisir entre les deux modèles car le maximum des retombées atmosphériques des années 1963/1964, et l'accident de Tchernobyl ne sont pas identifiables. Cependant, les deux modèles permettent de confirmer qu'entre le fond de la carotte et 14 cm (zone A), il s'agit du sol d'origine du site du lac étant donné que la date de dépôt supposée des sédiments est antérieure à 1952.

Dans les couches supérieures, l'analyse des paramètres physiques faite dans les précédents paragraphes montre généralement une variation à partir de 12 cm. Sur la base de ces observations et de l'hypothèse retenue par rapport à l'évolution de l'activité du $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ entre 12 cm et 14 cm, les âges obtenus avec les modèles n'ont pas été retenus, et les sédiments situés à 12 cm de profondeur ont été datés à 1952. Lorsque le profil granulométrique de la carotte WP014 est comparé à celui de la carotte WP017, la zone C de la carotte WP014 apparaît moins épaisse. Cette observation fait supposer que cette partie de la carotte est peut être incomplète. En l'absence de données complémentaires, la couche de surface a été exclue de la représentation graphique du logarithme de l'activité du $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ en fonction de la profondeur (non présenté). Cette exclusion ne modifie pas la vitesse d'accumulation de 0,57 cm.an⁻¹ entre 10 cm et la surface déterminée avec le modèle CFCS (paragraphe IV.1.7.1). L'estimation de la chronologie de dépôt des sédiments de la carotte WP014 à partir de l'analyse des paramètres physiques est présentée dans le Tableau 45.

Tableau 45: Chronologie de dépôts des sédiments de la carotte WP014 à partir de l'analyse des paramètres physiques et des vitesses d'accumulation

	profondeur (cm)	Vitesse d'accumulation (cm.an ⁻¹)	Analyse des paramètres physiques
Zone C	0	0,57	
	2	0,57	1989
	4	0,57	1986
Zone B	6	0,57	1982
	8	0,57	1979
	10	0,57	1975
	12	0,09	1952
	14		
Zone A	16		
	18		

IV.1.7.3 Chronologie de dépôt des sédiments de la carotte WP017

Une correspondance a été faite entre les carottes WP014 et WP017. A partir de la chronologie de dépôt établie pour les sédiments de la carotte WP014, les sédiments de la zone A de la carotte WP017 correspondraient au sol d'origine du site du lac. Les sédiments de la zone B compris entre 26 cm et 14 cm couvriraient la période 1952 – 1989. Sur cette base, si la zone C de la carotte est complète, les sédiments compris entre 12 cm et la surface doivent s'être déposés en 21 ans (de 1989 à 2010). Pour vérifier, nous avons estimé la durée de dépôt des sédiments en supposant que la vitesse d'accumulation dans les deux carottes lacustres était du même ordre de grandeur. Avec une vitesse d'accumulation de 0,57 cm.an⁻¹, les sédiments de la zone C se seraient déposés en 24,6 ans. Ce résultat proche des 21 ans restant à couvrir indique que la zone C de la carotte WP017 est complète. Les sédiments de surface ont été datés à 2010. Le Tableau 46 présente la datation estimée de la carotte WP017, en correspondance avec celle de la carotte WP014.

Tableau 46 : Estimation de la datation de la WP017 en correspondance avec la carotte WP014

WP014			WP017		
Profondeur (cm)	Vitesse d'accumulation (cm.an ⁻¹)	Analyse des données	Profondeur (cm)	Vitesse d'accumulation (cm.an ⁻¹)	Analyse des données
Zone C	0		0		2010
			2		2006
			4		2003
			6	0,67	2000
			8		1997
			10		1994
			12		1991
Zone B	2	1989	14		1989
	4	1986	16		1983
	6	0,57	18		1977
	8	1979	20	0,32	1970
	10	1975	22		1964
	12	0,085	1952	24	
Zone A			26		1952
	14		28		
	16		30		sol
	18		32		sol
			34		

IV.1.8 Conclusion de l'analyse physique

L'étude des paramètres physiques a permis de constater que les sédiments de la carotte marécageuse WP019 ont des caractéristiques différentes de celles des sédiments lacustres, certainement à cause d'un régime hydrolique particulier et de la présence de végétaux dans la zone marécageuse.

Dans le lac, les carottes WP017 et WP014 présentent une variation verticale des paramètres physiques, contrairement à la carotte WP015. Dans le cas des carottes WP017 et WP014, trois zones A, B et C ont été déterminées à partir de l'analyse granulométrique du fond vers la surface des carottes. L'étude des paramètres physiques des sédiments indique un changement des caractéristiques entre les sédiments de la zone A et ceux des zones B et C. La zone B est caractérisée par la variation des paramètres physiques en fonction de la profondeur. Elle marque une transition entre les zones A et C, dans lesquelles les paramètres varient peu. La datation des sédiments de la zone A, complétée par la constance des paramètres physiques (les concentrations de fer et la composition granulométrique dans cette partie peuvent être définies

comme constantes (écartype < 3%)) indiquent que cette partie des carottes serait composée par le sol d'origine du site sur lequel le lac a été construit. Les zones B et C seraient composées de sédiments issus du bassin versant. L'apparence de la carotte WP015 et la faible variation des paramètres physiques (masse volumique apparente, COP) en fonction de la profondeur montrent une similarité avec les sédiments profonds de la carotte WP017, et indiquent qu'elle est incomplète et contient en majorité le sol d'origine du site sur lequel le lac a été construit. Ayant défini ainsi une partie du sol du bassin versant, les carottes peuvent être alignées en fonction de l'interface sol/ sédiment (Figure 61).

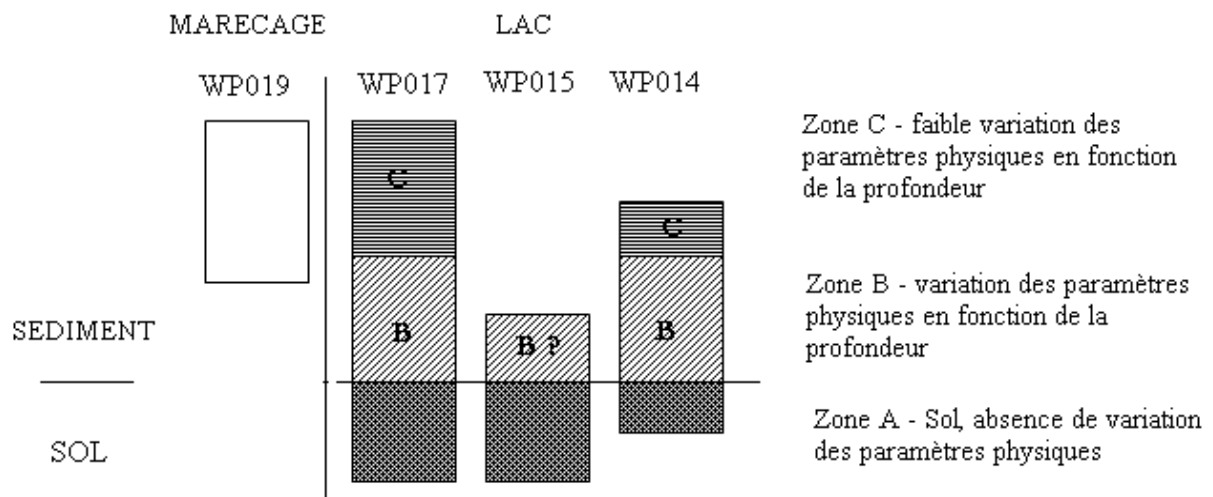


Figure 61 : Caractérisation physique des carottes WP019, WP017, WP015 et WP014

Les profils datés des paramètres physiques des carottes WP017 et WP014 sont présentés sur la Figure 62. Excepté le pourcentage de COP, l'évolution des paramètres physiques dans les deux carottes WP017 et WP014 est identique entre 1952 et 1989. L'augmentation du grain moyen, et de la concentration en fer dans les sédiments à partir du début des années 1960, indiquent une imperméabilisation et une érosion des sols du bassin versant de plus en plus importantes. Ces phénomènes sont causés par des changements d'occupation de l'espace en lien avec l'augmentation de la population, et par le développement des infrastructures urbaines dans le bassin versant. Dans le quartier Melen par exemple, (Tchotsoua, 1994) indique que l'installation des populations a entraîné l'élimination de la couverture végétale des sols, une des causes de l'érosion dans les quartiers à habitat spontané.

L'augmentation du pourcentage de COP des sédiments entre le fond et la surface des carottes peut être expliquée par l'augmentation des apports d'eau usée non traitée combinée avec l'eutrophisation du lac (Kemka, Njine *et al.*, 2006; Zebaze Togouet, 2011). En absence de systèmes de traitement des eaux usées, les flux de matière organique ont augmenté avec le temps suite à l'accroissement de la population du bassin versant. Celle-ci a au moins doublé entre la fin des années 1980 et 2000 (chapitre 3 Site étudié). Les pourcentages plus élevés de COP mesurés à partir des années 2000 peuvent être expliqués par l'enlèvement des macrophytes dans le lac, en 2002 indiqué par (Kemka, Njine *et al.*, 2006), et par les travaux de curage entrepris entre 2005 et 2006 (Zebaze Togouet, 2011).

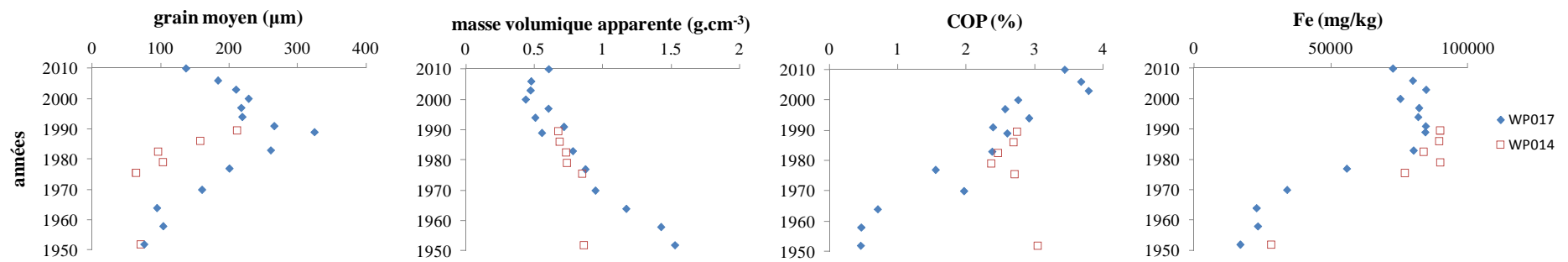


Figure 62 : Evolution temporelle de la masse volumique apparente sèche, du grain moyen, du pourcentage de COP, et de la concentration de fer dans les carottes WP017 et WP014

IV.2 L'analyse des micropolluants

Dans ce paragraphe, les profils verticaux des concentrations en éléments traces métalliques (ETM), PCB, HAP, alkylphénols (AP), parabènes, et triclosan, dans les sédiments du marécage et du lac Municipal sont présentés. Après une description de l'évolution des profils en fonction de la profondeur, des éléments de discussion sont apportés afin d'identifier les sources de la contamination, et les liens avec l'urbanisation du bassin versant. Ces éléments de discussion se basent :

- sur l'étude des distributions de composés au sein des mélanges ;
- sur les données disponibles concernant le développement urbain du bassin versant du lac Municipal (évolution démographique, développement des infrastructures urbaines et du bâti, activités industrielles et commerciales, gestion des déchets solides et liquides) ;

Dans la suite du document, nous utiliserons les notations suivantes :

- **ETM** pour décrire les profils de cadmium *Cd*, cuivre *Cu*, plomb *Pb* et zinc *Zn*
- **ΣHAP** : les HAP seront décrits par la somme de 13 HAP analysés. Leurs abréviations sont les suivantes : Fluorène *F*, Phénanthrène *P*, Anthracène *A*, Fluoranthène *Fluo*, Pyrène *Pyr*, Benzo(A)anthracène *BaA*, Chrysène *Chry*, Benzo(B)fluoranthène *BbF*, Benzo(k)fluoranthène *BkF*, Benzo(a)pyrène *BaP*, Indéno(123)pyrène *IP*, Dibenzo(ah)anthracène *D(ah)A* et Benzo(ghi)pérylène *BPer*.
- **Σ7PCB** : les PCB seront décrits par la somme des 7 PCB indicateurs PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180. Cependant, les profils de 8 autres PCB (PCB 18, 31, 20, 44, 149, 105, 138 et 170) seront également commentés afin d'étudier la distribution au sein des mélanges de composés.
- **NP** pour décrire les profils de nonylphénol, MeP pour le méthylparabène, et **TCS** pour le triclosan

IV.2.1 Description des profils de micropolluants et niveaux de contamination

IV.2.1.1 Les éléments traces métalliques ETM

Les profils des concentrations de Cd, Cu, Pb et Zn en fonction de la profondeur dans les carottes WP019, WP017, WP015 et WP014 sont présentés sur la Figure 63.

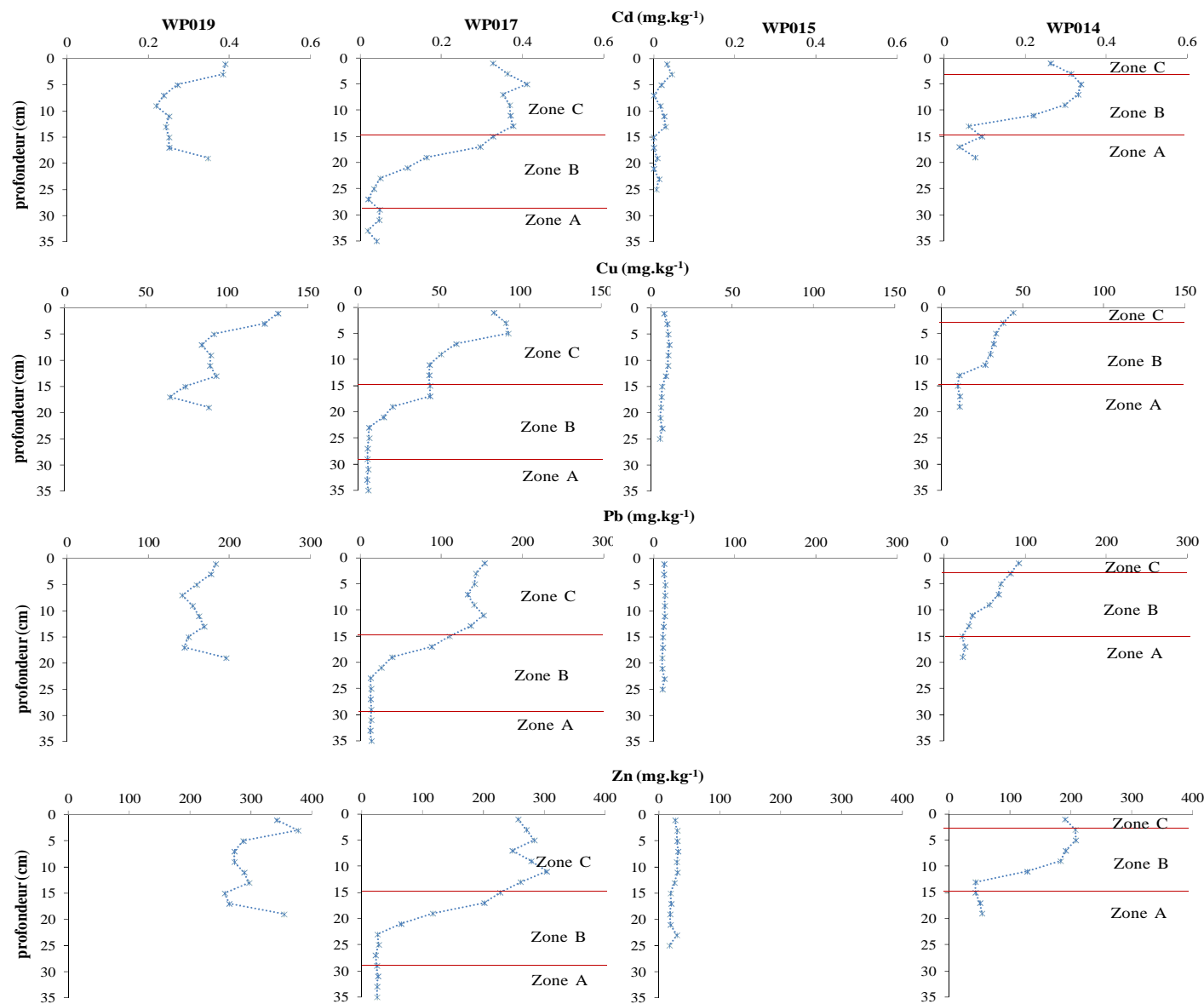


Figure 63: Profils de concentrations d'ETM dans les carottes WP019, WP017, WP015 et WP014

Dans la carotte WP019, les profils des 4 ETM sont similaires. Les sédiments profonds et les sédiments de surface ont des concentrations en ETM plus élevées que dans la zone intermédiaire située entre 16 cm et 4 cm. Une exception est à faire dans le cas du Cu pour lequel la concentration des sédiments profonds est du même ordre de grandeur que dans les sédiments compris entre 12 et 4 cm.

A l'exception du Cd, les concentrations des ETM sont plus faibles dans les sédiments du lac que dans le marécage. Dans la carotte WP017, les concentrations d'ETM des sédiments de la zone A et d'une partie de la zone B (jusqu'à 22 cm) sont constantes (Cd : 0,04 (\pm 0,01) mg.kg⁻¹, Cu : 6,3 (\pm 0,5) mg.kg⁻¹, Pb : 12,9 (\pm 0,4) mg.kg⁻¹, Zn : 25,5 (\pm 1,6) mg.kg⁻¹). Dans le reste de la zone B, les concentrations des 4 ETM augmentent, pour atteindre à la surface de cette zone des concentrations trois à quatre fois plus élevées que dans les sédiments profonds. Dans la zone C, les concentrations de Cd, de Pb et de Zn redeviennent constantes après une faible augmentation, tandis que la concentration de Cu continue à augmenter. Elle double quasiment entre le fond et la surface de la zone C, en passant de 44 mg.kg⁻¹ à 84 mg.kg⁻¹.

Les concentrations d'ETM ne varient pas en fonction de la profondeur dans la carotte WP015. Le Tableau 47 montre qu'à l'exception du Cd, elles sont du même ordre de grandeur que celles des sédiments de la zone A et du fond de la zone B de la carotte WP017.

Tableau 47: Comparaison des concentrations d'ETM entre la carotte WP015 et les sédiments de la carotte WP017 (zone A et fond de la zone B)

	Cd (mg.kg ⁻¹)	Cu (mg.kg ⁻¹)	Pb (mg.kg ⁻¹)	Zn (mg.kg ⁻¹)
WP015	0,01 (\pm 0,01)	8,1 (\pm 2,1)	12,2 (\pm 1,4)	25,1 (\pm 5,4)
WP017	0,04 (\pm 0,01)	6,3 (\pm 0,5)	12,9 (\pm 0,4)	25,5 (\pm 1,6)

Dans la carotte WP014, les concentrations en Cu, Pb et Zn des sédiments de la zone A et du fond de la zone B (jusqu'à 12 cm) sont constantes (Cu : 10,8 (\pm 0,6) mg.kg⁻¹, Pb : 23,4 (\pm 1,9) mg.kg⁻¹, Zn : 47,5 (\pm 5,3) mg.kg⁻¹), tandis que celle du Cd varie, sans présenter de tendance à la hausse ou à la baisse. Dans le reste de la zone B, les concentrations des 4 ETM augmentent pour atteindre à la surface de cette zone des concentrations trois à cinq fois plus élevées que dans les sédiments profonds situés à 12 cm. Dans la zone C, composée par la couche des sédiments de surface, les concentrations de Cu et de Pb ont continué à augmenter, tandis que celles du Cd et du Zn ont légèrement diminué par rapport à la surface de la zone B.

L'analyse en composantes principale (ACP) présentée sur la Figure 64 a été réalisée à partir des concentrations en ETM de tous les échantillons analysés avec le logiciel « R ». Elle permet de distinguer les groupes de sédiments par rapport à leur niveau de contamination : plus la coordonnée en abscisse d'un point est élevée, plus les concentrations en ETM sont élevées.

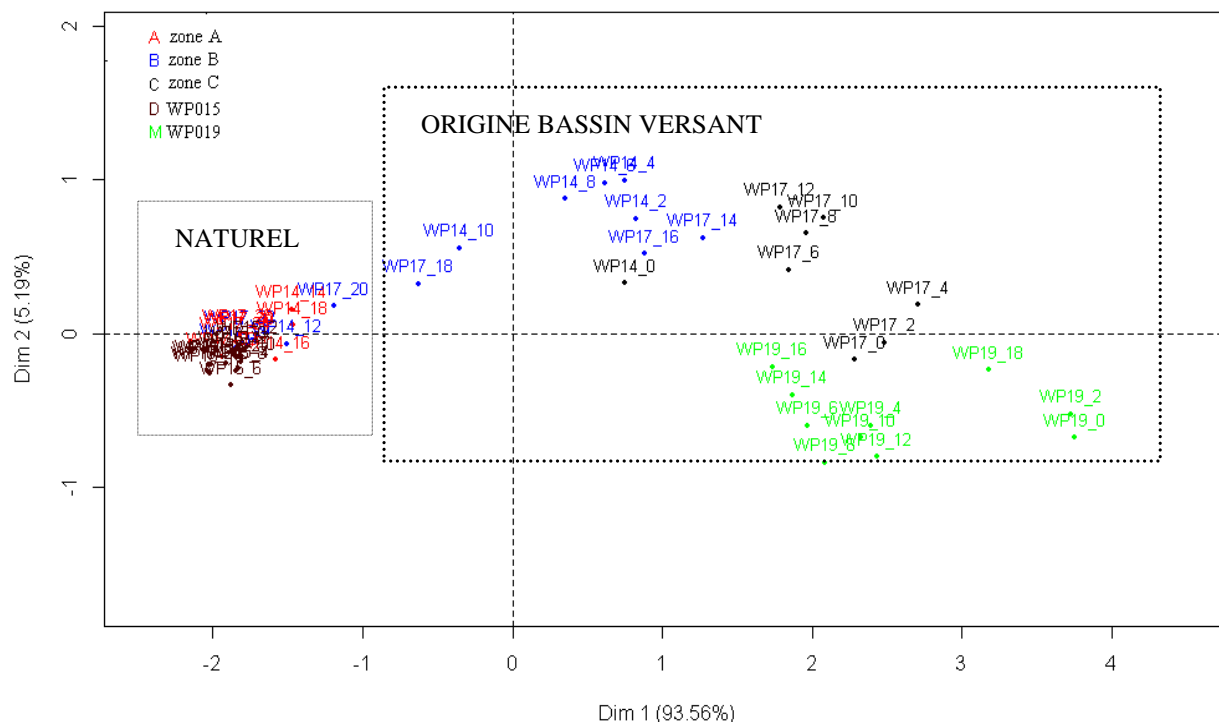


Figure 64 : ACP effectuée à partir des concentrations en Cd, Cu, Pb et Zn mesurées dans les sédiments analysés

A gauche, les sédiments de la zone A et du fond de la zone B des carottes WP017 et WP014, forment un premier groupe avec tous les sédiments de la carotte WP015. Cette observation combinée avec les résultats de l'analyse physique indique que les sédiments de la carotte WP015 sont probablement composés par le sol d'origine du site du lac, et par les sédiments anciens arrivés du bassin versant après la création du lac.

Au centre, les sédiments de la zone B des carottes WP017 et WP014, sont regroupés avec les sédiments de surface de la carotte WP014 (zone C). L'analyse du Fe dans les deux carottes a montré des profils datés similaires (paragraphe IV.1.8). Ceci permet de supposer que les conditions après le dépôt des sédiments (par exemple l'oxydo-réduction), et l'archivage des éléments métalliques sont identiques dans les deux carottes. L'analyse des profils d'ETM a montré que les sédiments de la zone C sont globalement plus contaminés que ceux de la zone B. Cette observation va dans le même sens que l'analyse faite par (Das, Routh *et al.*, 2008a), qui indique que l'accumulation des métaux traces est notamment dominée par l'adsorption sur la fraction fine des sédiments. Ainsi, les sédiments de la zone C de la carotte WP014, plus fins que ceux de la carotte WP017, auraient dû être regroupés avec les sédiments les plus contaminés, situés à droite sur la représentation graphique de l'ACP. Leur regroupement avec les sédiments de la zone B montre qu'il manque la partie la plus contaminée de la carotte, et permet de confirmer qu'elle est incomplète.

A droite, parmi les sédiments les plus contaminés, les sédiments de surface de la carotte WP017 (0-4 cm) se distinguent du reste des sédiments de la zone C, en présentant des niveaux de contamination du même ordre de grandeur que ceux des sédiments intermédiaires de la carotte WP019 (4-16 cm).

- **Facteurs d'enrichissement**

Afin de différencier les apports terrigènes des apports anthropiques pour le Cd, le Cu, le Pb, et le Zn dans les sédiments du lac Municipal, les facteurs d'enrichissement de ces éléments ont été calculés par rapport au fer, majoritairement émis par les sources terrigènes. Le fer est un des composés majeurs des sols du bassin versant de la Mingoa (Bachelier, 1959). Avec le manganèse, il est généralement associé à la composition géochimique des sédiments (Landajo, Arana *et al.*, 2004).

Le facteur d'enrichissement (EF) d'un élément X par rapport à un élément de référence d'origine terrigène (dans notre cas le fer) se calcule selon la formule suivante :

$$EF = \frac{(M/Fe)_{\text{échant}}}{(M/Fe)_{\text{croûte}}}$$

Le rapport d'un élément avec sa référence dans un échantillon donné, divisé par le même rapport obtenu dans la croûte terrestre, permet de distinguer la provenance de l'élément considéré : si le facteur d'enrichissement est proche ou égal à 1, l'élément considéré est majoritairement d'origine naturelle. Au lieu d'utiliser les concentrations de la croûte terrestre comme valeurs de référence pour le calcul des EF, nous avons utilisé les concentrations mesurées dans les sédiments de la carotte WP017 correspondant à la période de création du lac Municipal (datés de 1952). Ces sédiments constituent notre niveau de référence par rapport à l'impact de l'urbanisation sur la contamination métallique des sédiments du lac.

Les EF calculés pour le Cd, le Cu, le Pb et le Zn dans la carotte WP017 sont représentés sur la Figure 65.

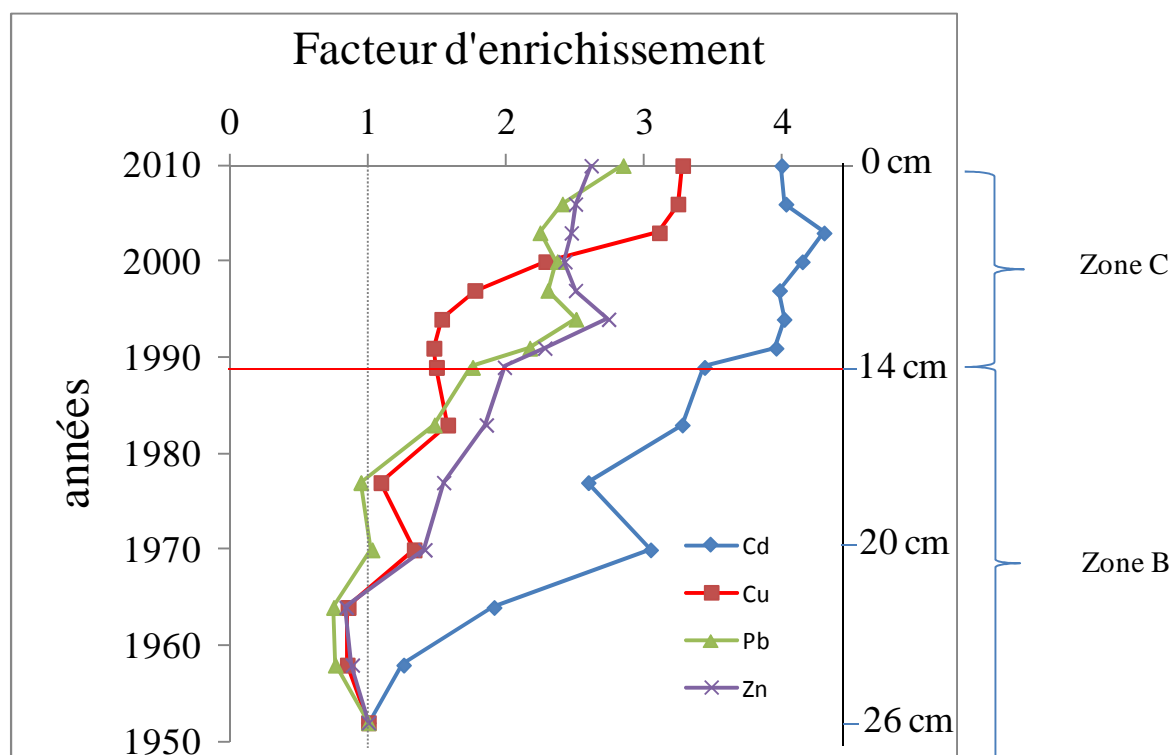


Figure 65: Facteurs d'enrichissement calculés pour le Cd, le Cu, le Pb et le Zn dans la carotte WP017

Les profils de FE confirment l'origine anthropique des apports en Cd, Cu, Pb, et Zn dans les sédiments du lac du Municipal. L'enrichissement en Cd est le plus marquant et s'observe dès la création du lac en 1952. Ceux du Cu et du Zn commencent au début des années 1960, et celui du Pb à partir de la fin des années 1970.

Le Cu est le seul ETM dont la concentration augmente de nouveau dans la zone C, dans les sédiments situés au dessus de 10 cm. A cette profondeur, la séquence des facteurs d'enrichissement est la suivante : Cd (EF=4) > Zn (EF = 2,7) > Pb (EF = 2,5) > Cu (EF=1,5). Dans les sédiments de surface, on trouve la séquence : Cd (EF=4) > Cu (EF=3,2) > Pb (EF = 2,8) > Zn (EF = 2,6). L'enrichissement en Cu a été multiplié par 2 entre 10 cm profondeur (datée à 1994) et la surface (datée à 2010).

L'enrichissement maximum obtenu pour le Cd est cohérent avec les résultats d'(Ekengele Nga, Myung Chae *et al.*, 2008) pour les sédiments de surface de l'ensemble du lac Municipal. Cependant, la séquence et les facteurs d'enrichissement mesurés par l'auteur en 2005 sont différents de nos résultats : Cd (EF=195) > Pb (EF=35) > Zn (EF=11) > Cu (EF = 10). Ces écarts importants sont probablement liés à l'utilisation d'une référence d'état naturel différente.

- **Niveaux de contamination**

La concentration des contaminants est influencee par le flux de matieres en suspension qui sedimentent. Mais les données sur les flux de contaminants en Afrique n'étant pas disponibles, nous utiliserons les concentrations afin de faire une comparaison avec la littérature.

L'allure des profils verticaux des concentrations en ETM dans le lac Municipal est proche de celle observée par (Das, Routh *et al.*, 2008a) dans le lac Zeekoev en Afrique du Sud, un lac peu profond (5 m), alimenté par deux rivières fortement polluées qui drainent un bassin versant de 80 km² occupé par des zones résidentielles et des fermes agricoles. Dans les deux lacs, les concentrations augmentent du fond vers la surface des carottes. (Das, Routh *et al.*, 2008a) justifient les concentrations maximales mesurées dans les sédiments de surface par le récent développement urbain et industriel de la région. Pour les pays comme la France (Jung, 2009), l'Allemagne (Gocht, Moldenhauer *et al.*, 2001) ou la Suisse (Wildi, Dominik *et al.*, 2004), ayant des histoires urbaine et industrielle plus anciennes, les maxima sont observés dans les sédiments anciens.

Les concentrations mesurées dans les sédiments de surface du lac Municipal sont du même ordre de grandeur que dans le lac Zeekoev en Afrique du Sud, et d'autres systèmes comme la Lagune Ebrié en Côte d'Ivoire (Tableau 48). Ces milieux reçoivent tous des rejets urbains.

Tableau 48 : Comparaison des concentrations en ETM des sédiments de surface (couche 0-2 cm) du lac Municipal aux concentrations rapportées dans la littérature

Site	Cd (mg.kg ⁻¹)	Cu (mg.kg ⁻¹)	Pb (mg.kg ⁻¹)	Zn (mg.kg ⁻¹)	Références
Lac Municipal, Cameroun	0,3	44 - 84	92 - 153	190 - 257	Cette étude
Lac Zeekoev, Afrique du Sud	0,5	30	120	250	(Das, Routh <i>et al.</i> , 2008a)
Rivière Orle, Nigéria		2 - 24	2 - 162	5 - 57	(Adepoju and Adekoya, 2012)
Lagune Ebrié, Cote d'Ivoire		18 - 104	63 - 188	37 - 490	(Yao Koffi, Soro Metongo <i>et al.</i> , 2009)

Afin d'évaluer la contamination des sédiments de surface et leurs effets potentiels sur les organismes vivants, les concentrations mesurées dans le marécage et dans le lac Municipal ont été comparées aux valeurs guides américaines ERL (Effect Range Low : concentration en dessous de laquelle des impacts biologiques sont rarement observés) et ERM (Effect Range Medium : concentration au dessus de laquelle des effets biologiques sont fréquemment observés) établies à partir des travaux de Long en 1995 (NOAA, 1999), et à titre indicatif, aux valeurs utilisées par les Voies Navigables de France (VNF) dans le cadre de la réglementation sur la gestion des sédiments dragués. En France, la qualité des sédiments de cours d'eau est appréciée dans le but d'évaluer notamment le niveau de risque des dragages pour le milieu aquatique. Le niveau de référence est défini dans l'article 1^{er} de l'arrêté du 09 Août 2006 (Mancioppi, Padox *et al.*, 2010). Le Tableau 49 montre que les concentrations de Cd mesurées dans les sédiments sont inférieures à l'ERL, et au niveau de référence utilisé par les VNF. La probabilité que cet ETM ait des impacts biologiques est donc très faible. Les concentrations du Cu, du Pb et du Zn dans les carottes WP019 et WP017 sont du même ordre de grandeur que les valeurs fixées par VNF, et sont inférieures aux valeurs d'ERM : ce qui indique qu'un risque écotoxicologique existe, mais reste faible.

Tableau 49 : Comparaison des concentrations maximales des sédiments avec les valeurs guide ERL et ERM

	ERL (mg.kg ⁻¹)	ERM (mg.kg ⁻¹)	VNF (mg.kg ⁻¹)	WP019 (mg.kg ⁻¹)	WP017 (mg.kg ⁻¹)	WP014 (mg.kg ⁻¹)
Cd	1,2	9,6	2	0,4	0,3	0,3
Cu	34	270	100	131	84	44
Pb	46,7	218	100	183	153	92
Zn	150	410	300	342	257	190

IV.2.1.2 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP

La Figure 66 présente les profils de ΣHAP en fonction de la profondeur dans les carottes WP019, WP017, WP015 et WP014. La Figure 67 illustre la distribution en HAP dans les sédiments. Elle est caractérisée par la proportion des HAP en fonction du nombre de cycles.

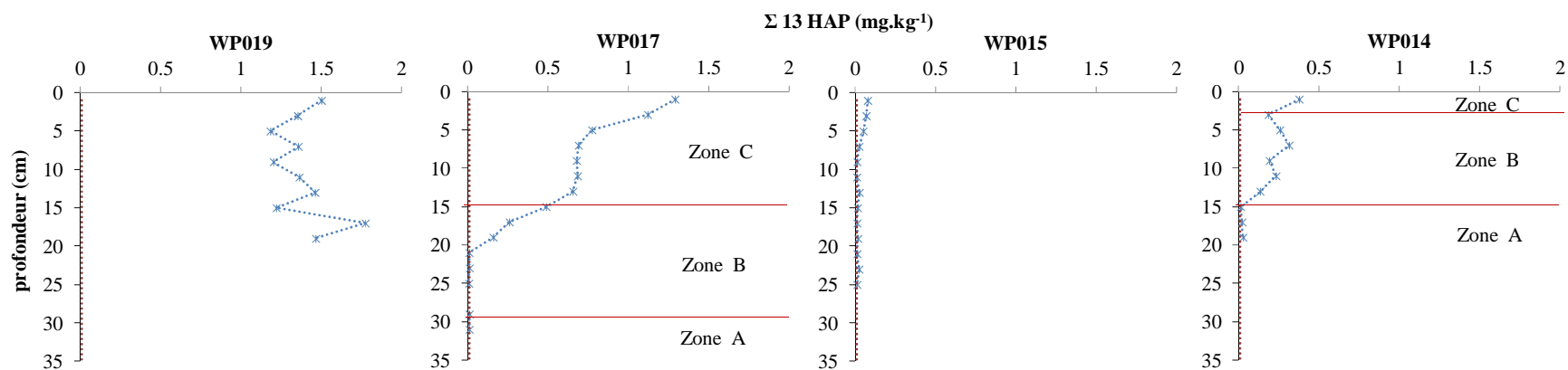


Figure 66: Profils de concentrations en Σ HAP (mg.kg^{-1}) dans les carottes WP019, WP017, WP015 et WP014 (la limite de quantification (LQ) est représentée en pointillés. $LQ = 0,009 \text{ mg.kg}^{-1}$, incertitude de la mesure = 5%)

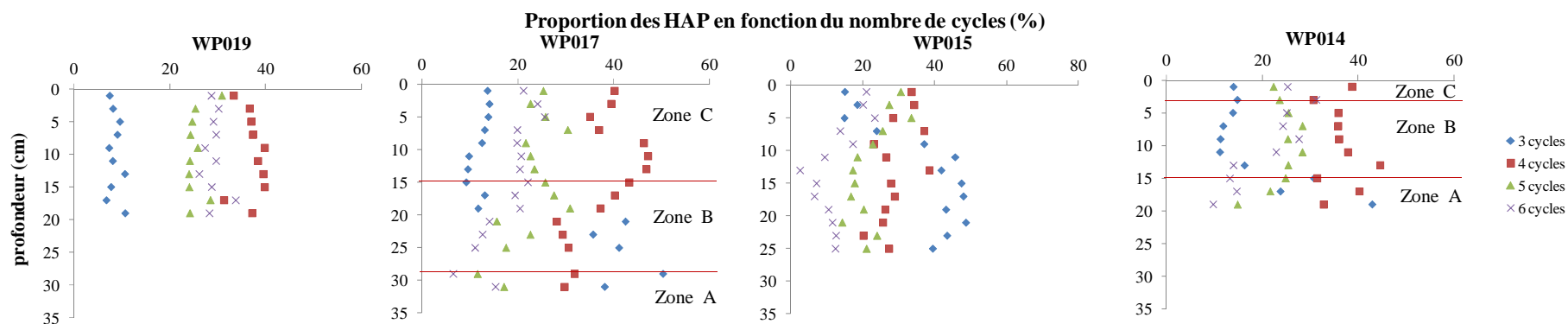


Figure 67: Evolution de la composition en HAP en fonction de la profondeur dans les carottes WP019, WP017, WP015 et WP014

Dans la carotte marécageuse WP019, la concentration maximale de Σ 13 HAP ($1,8 \text{ mg.kg}^{-1}$) est mesurée à 16 cm de profondeur. Dans le reste de la carotte, la concentration varie peu, et est en moyenne d' $1,3 (\pm 0,1) \text{ mg.kg}^{-1}$. La distribution en HAP évolue peu en fonction de la profondeur (Figure 66). La fraction des HAP à 4 cycles est la plus élevée. Ils représentent en moyenne 37% des HAP totaux (somme des 13 HAP analysés), les HAP à 3 cycles 8%, les HAP à 5 cycles 25%, et les HAP à 6 cycles 29%.

Les profils de concentration et la distribution en HAP sont différents dans le lac Municipal. Dans la carotte WP017, la concentration des sédiments de la zone A et d'une partie de la zone B (jusqu'à 20 cm) est en moyenne de $0,01 (\pm 0,002) \text{ mg.kg}^{-1}$, au niveau de la limite de quantification ($0,009 \text{ mg.kg}^{-1}$). Dans le reste de la zone B, elle augmente de $0,16 \text{ mg.kg}^{-1}$ à $0,49 \text{ mg.kg}^{-1}$. Dans la zone C, elle évolue en deux phases : elle est constante entre 12 cm et 6 cm (en moyenne $0,68 (\pm 0,02) \text{ mg.kg}^{-1}$), puis augmente jusqu'à la surface pour atteindre le maximum de $1,3 \text{ mg.kg}^{-1}$. Le profil de la carotte WP015 présente deux parties. Entre le fond et 6 cm, la concentration varie peu, en moyenne $0,02 (\pm 0,006) \text{ mg.kg}^{-1}$. Entre 6 cm et la surface, la concentration augmente de $0,05$ à $0,08 \text{ mg.kg}^{-1}$. Dans la carotte WP014, la concentration des sédiments de la zone A est en moyenne de $0,02 (\pm 0,007) \text{ mg.kg}^{-1}$. Dans la zone B, la concentration augmente mais pas de façon régulière comme dans la carotte WP017. Le maximum de $0,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ est mesuré dans les sédiments situés à 6 cm. Dans la zone C, composée par la couche des sédiments de surface, la concentration augmente légèrement pour atteindre $0,4 \text{ mg.kg}^{-1}$. Elle est du même ordre de grandeur que la concentration des sédiments qui composent la zone B de la carotte WP017.

La Figure 67 qui illustre la distribution en HAP par nombre de cycles montre une évolution dans les trois carottes. Dans les carottes WP017 et WP014, dans les sédiments de la zone A, les HAP à 3 et à 4 cycles sont majoritaires. Ils comptent en moyenne pour 75% des HAP totaux dans la carotte WP017 et pour 67% dans la carotte WP014.

Dans la zone B, l'évolution de la distribution coïncide avec celle des concentrations. Dans la carotte WP017, la distribution reste la même que dans la zone A jusqu'à 20 cm, alors que dans la carotte WP014, dès 12 cm, la proportion des HAP à 3 cycles diminue, d'une moyenne de 32% à 16%. Au dessus de 20 cm, les sédiments de la carotte WP017 présentent la même distribution en HAP que dans la carotte WP014. Dans les deux carottes, les HAP à 4 cycles sont majoritaires : ils comptent en moyenne pour 40% des HAP totaux, les HAP à 3 cycles pour 12%, les HAP à 5 cycles pour 27% et les HAP à 6 cycles pour 22%. Dans la zone C, la distribution en HAP reste inchangée par rapport à la zone B.

Dans la carotte WP015, la distribution en HAP des sédiments compris entre le fond et 8 cm ressemble à celle la zone A et du fond de la zone B (jusqu'à 20 cm) de la carotte WP017, avec les HAP à 3 cycles majoritaires. Ils comptent pour 44% des HAP totaux, les HAP à 4 cycles pour 27%, les HAP à 5 cycles pour 19%, et les HAP à 6 cycles pour 10%. Entre 6 cm et la surface, la distribution est similaire à celle des zones B et C des carottes WP017 et WP014, bien que la concentration en HAP soit bien plus faible. Les HAP à 4 cycles sont majoritaires. Ils comptent en moyenne pour 33% des HAP totaux, les HAP à 3 cycles pour 18%, les HAP à 5 cycles pour 29%, et les HAP à 6 cycles pour 19%.

❖ **Caractérisation et évolution des sources**

Afin de caractériser les sources de HAP, la proportion moyenne de chaque HAP a été calculée par rapport aux HAP totaux (somme des 13 HAP analysés). La Figure 68 montre que dans la

carotte WP019, les HAP ayant les plus fortes contributions sont le benzo (ghi) pérylène, l'indéno (123) pyrène, le pyrène, et le fluoranthène. En moyenne, ils comptent respectivement pour 16%, 14%, 13% et 11% des HAP totaux. On note également une proportion importante de benzo (b) fluoranthène et de benzo (a) pyrène qui comptent chacun en moyenne pour 10% et 9%. Ces composés sont caractéristiques d'une contamination pyrolytique.

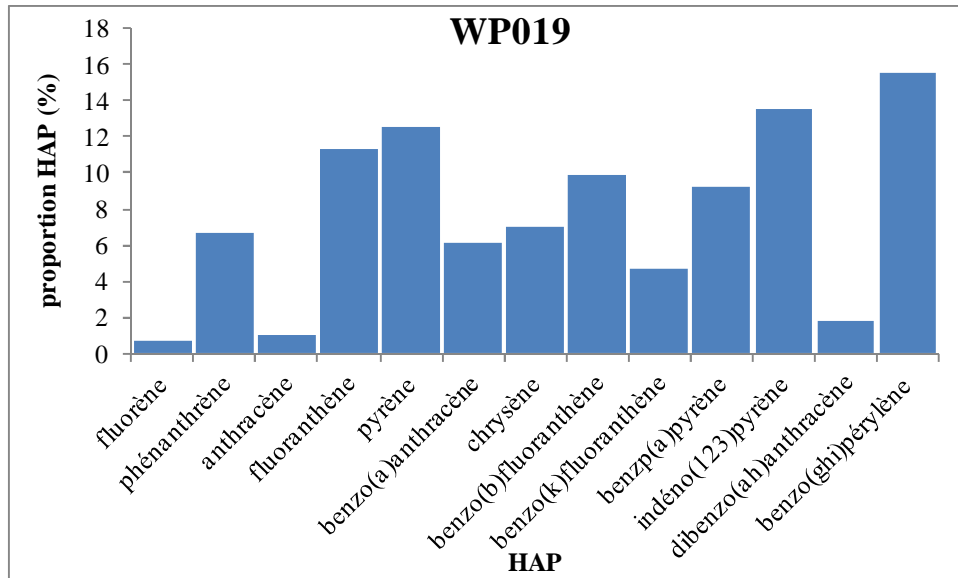


Figure 68 : Proportion des HAP individuels par rapport aux HAP totaux (somme de 13 HAP)

Les échantillons des trois carottes lacustres ont été analysés en fonction des zones A (n=14), B (n=16), et C (n=8). Les sédiments de la carotte WP015 compris entre le fond et 8 cm ont été regroupés avec les sédiments de la zone A des carottes WP017 et WP014, et les sédiments compris entre 6 cm et la surface avec les sédiments de la zone B des carottes WP017 et WP014. Dans les sédiments de la zone A, seuls le phénanthrène, le fluoranthène et le pyrène présentent des concentrations supérieures à la limite de quantification. La Figure 69 montre une diminution nette de la proportion de phénanthrène, de 32% dans la zone A à 7% dans la zone C, tandis que les proportions de fluoranthène et de pyrène augmentent. Cette évolution indique un changement des sources au cours du temps, qui peut s'expliquer par le développement des activités urbaines. En moyenne, sur l'ensemble des sédiments des zones B et C, les HAP ayant les contributions les plus importantes sont des HAP d'origine pyrolytique comme dans la carotte WP019 : le fluoranthène (13%), le pyrène (13%), le benzo (ghi) pérylène (11%), le benzo (b) fluoranthène (11%), et l'indéno (123) pyrène (9%).

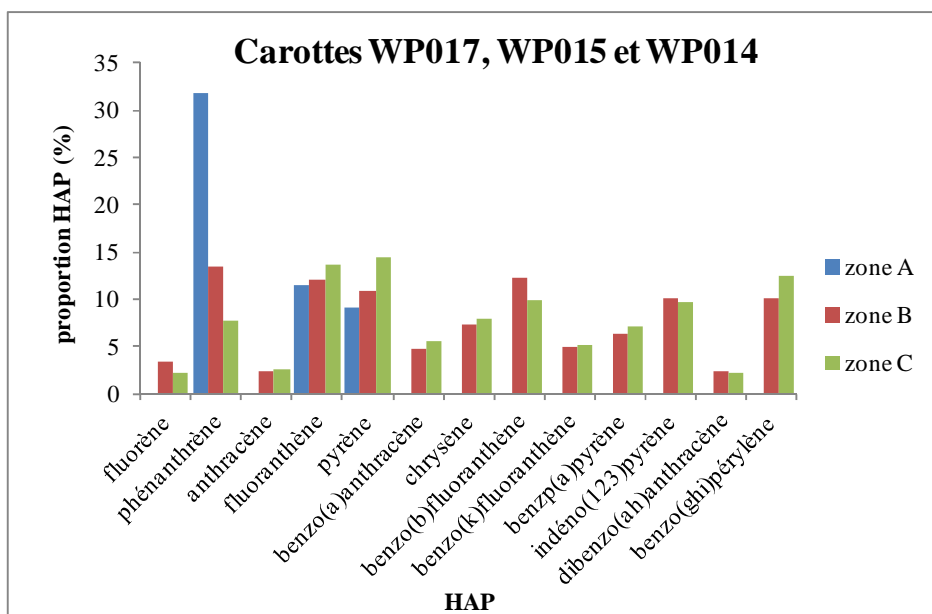


Figure 69 : Proportion des HAP individuels par rapport aux HAP totaux (somme de 13 HAP) dans les carottes WP017, WP015 et WP014

Pour caractériser plus finement les sources de contamination en HAP dans les sédiments des quatre carottes, une ACP multidimensionnelle présentée sur la Figure 70 a été effectuée, à partir des valeurs des ratios caractéristiques ($A/(A+P)$, $Fluo/(Fluo+Pyr)$, $BaA/(BaA+Chry)$, $IP/(IP+BPer)$) calculés pour nos échantillons (tous les sédiments de la carotte WP019, les sédiments des zones B et C des carottes lacustres), et ceux issus de la littérature calculés pour des produits pétroliers et de combustion (source unique) (Yunker, Macdonald *et al.*, 2002). Lorsqu'on analyse les coordonnées des points de l'ACP, l'évolution des abscisses négatives vers les abscisses positives correspond globalement au passage des sources pétrolières de HAP, vers la combustion des combustibles fossiles, puis vers la combustion de la biomasse. En ordonnées, l'évolution vers les ordonnées positives correspond à l'augmentation du ratio $A/(A+P)$.

L'ACP permet de confirmer l'origine pyrolytique des HAP, et suggère un mélange des sources combustibles fossiles et biomasse. L'analyse de l'ACP a été combinée avec celle de la représentation du ratio $Fluo/(Fluo+Pyr)$ en fonction du ratio $A/(A+P)$ (Figure 71). Le ratio $A/(A+P)$ permet de déterminer la signature pétrolière (ratio inférieur à 0,1) ou pyrolytique des HAP (ratio supérieur à 0,1). Le ratio $Fluo/(Fluo+Pyr)$ permet de distinguer la combustion de la biomasse et du charbon (ratio supérieur à 0,5), de celle des combustibles fossiles liquides comme le diesel, l'essence, et le pétrole brut (ratio compris entre 0,4 et 0,5) (Yunker, Macdonald *et al.*, 2002). On observe d'après la littérature :

- au niveau de la carotte WP019, dans l'horizon de surface et dans celui situé à 2 cm de profondeur, qui présentent des ratios moyens $Fluo/(Fluo+Pyr)$ de 0,48, et $A/(A+P)$ de 0,07, les HAP peuvent être produits par la combustion des combustibles fossiles, dont la composition est proche du kérosène ou du fioul. Dans le reste de la carotte, les ratios moyens $Fluo/(Fluo+Pyr)$ de 0,47, et $A/(A+P)$ de 0,15 indiquent une production des HAP soit par combustion du diesel ou de l'essence, soit par combustion du bois.
- Dans la carotte WP017 et dans les sédiments de la carotte WP014 compris entre 10 cm et la surface, les ratios moyens $Fluo/(Fluo+Pyr)$ de 0,47, et $A/(A+P)$ de 0,27 indiquent une production possible des HAP par combustion des combustibles fossiles (pétrole

brut ou diesel) ou par combustion de la biomasse (bois, suie de bois, charbon bitumeux).

- Dans les sédiments de la carotte WP014 situés à 10 cm et à 12 cm de profondeur, les ratios moyens Fluo/(Fluo+Pyr) de 0,55, et A/(A+P) de 0,13, indiquent une production des HAP par combustion de la biomasse (végétation ou bois). Sur la représentation de l'ACP, ils sont proches des sédiments de la carotte WP015 compris entre la surface et 6 cm, dont les ratios moyens Fluo/(Fluo+Pyr) de 0,58, et A/(A+P) de 0,11 indiquent également la combustion de la biomasse (végétation ou bois) comme source possible des HAP. Cette observation suggère une évolution temporelle des sources pyrolytiques de HAP dans les sédiments du lac Municipal. Dans les sédiments anciens, les HAP seraient produits par combustion de la biomasse, tandis que dans les sédiments récents, ils auraient deux sources : la combustion de la biomasse, et les combustibles fossiles.

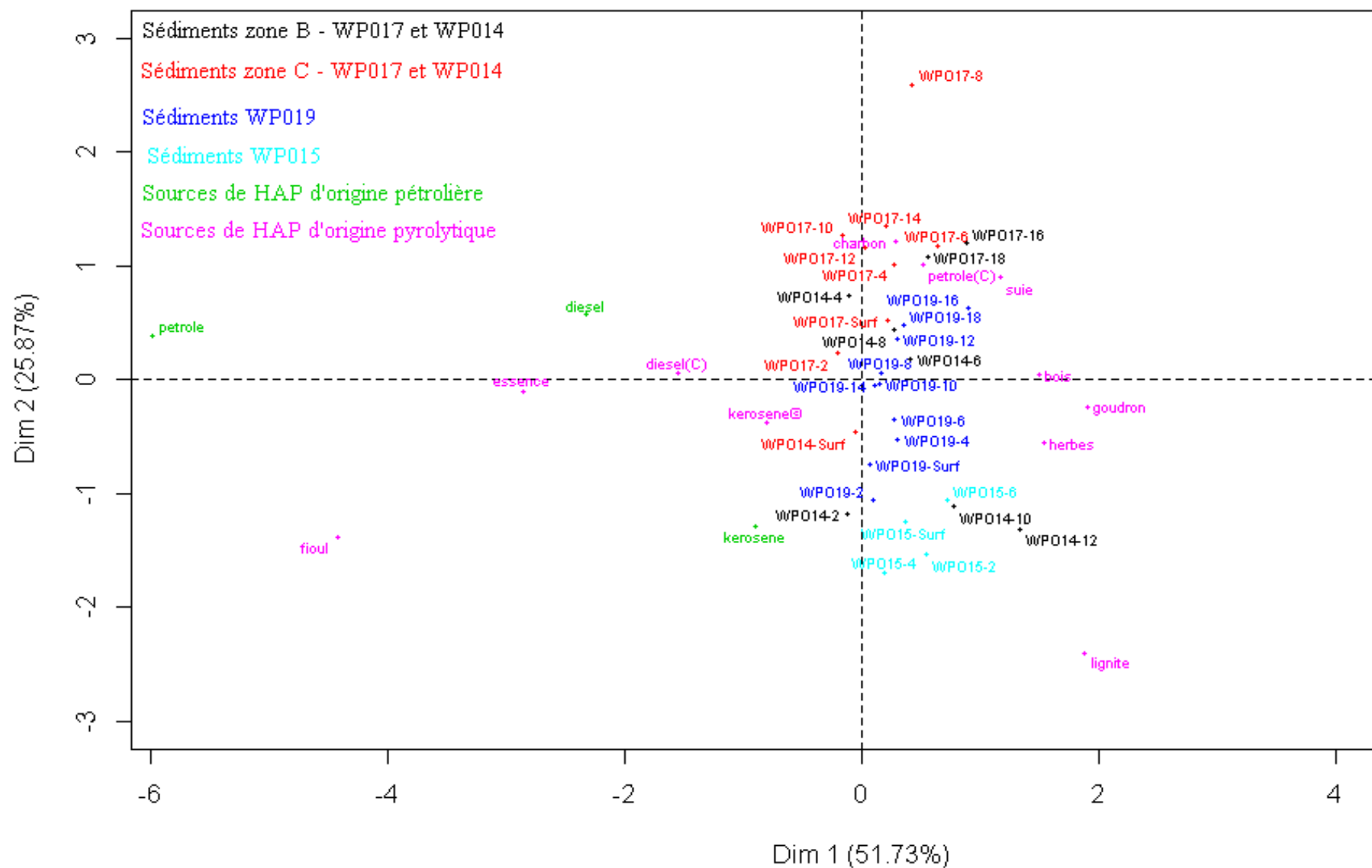


Figure 70 : ACP effectuée à partir des ratios A/A+P, Fluo/Fluo+Pyr, BaA/BaA+Chry, IP/IP+BghiP de HAP des sédiments analysés ; et des produits pétroliers, et de combustion (source unique) issus de la littérature (Yunker, Macdonald et al., 2002)

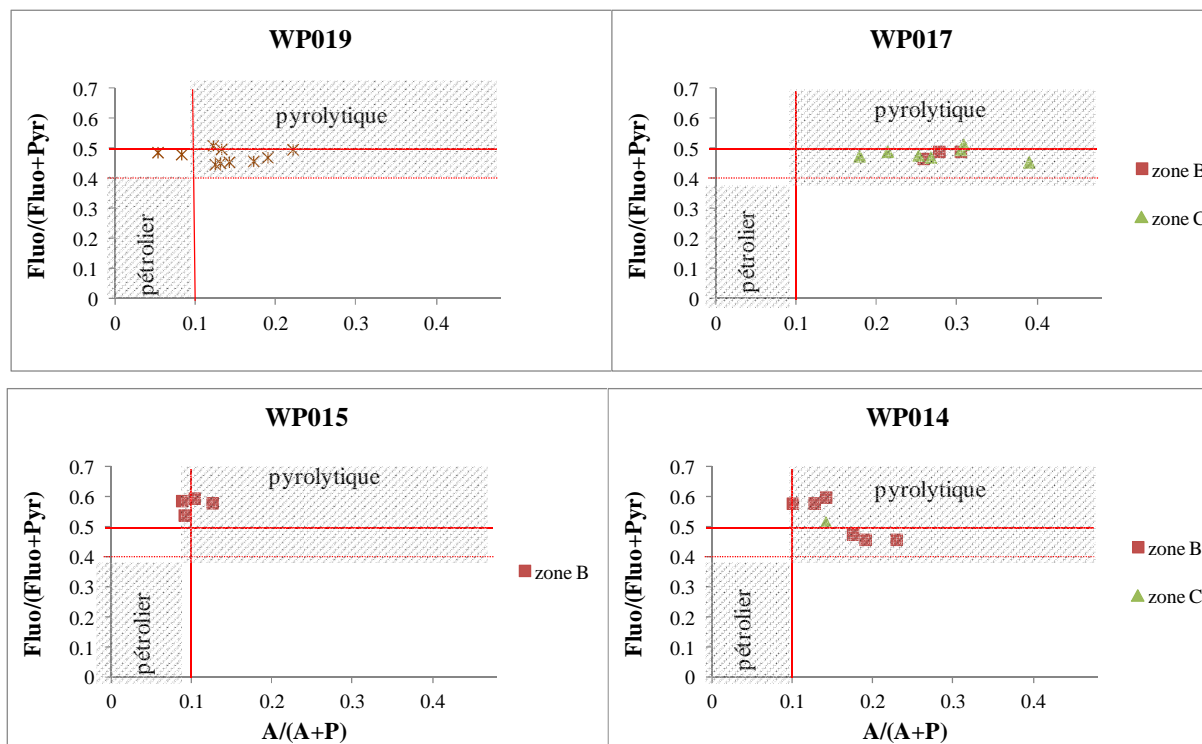


Figure 71: Représentation des ratios caractéristiques des HAP $Fluo/(Fluo+Pyr)$ et $A/(A+P)$ dans les carottes WP019, WP017, WP015 et WP014

❖ Niveaux de contamination

Les concentrations en HAP les plus élevées ont été observées dans la carotte WP019. La contamination est donc plus importante dans le marécage situé en amont du lac. Dans les carottes lacustres, l'évolution verticale de la concentration en HAP est identique à celle observée par (Das, Routh *et al.*, 2008b) dans le lac Zeekoev en Afrique du Sud. Les concentrations les plus élevées sont mesurées dans les sédiments de surface, contrairement aux profils observés dans les lacs du Bourget en France (Jung, 2009), et Washington aux Etats – Unis (Wakeham, Forrest *et al.*, 2004), par exemple, dans lesquels les maxima sont observés en profondeur. Cette décroissance des concentrations vers la surface s'explique par le fait que dans ces pays, l'urbanisation et le développement industriel sont anciens.

Les concentrations en HAP ont été comparées aux valeurs rapportées dans la littérature pour divers milieux aquatiques africains (Tableau 50). Les concentrations mesurées dans le lac Municipal sont du même ordre de grandeur qu'au Togo et au Bénin. Elles sont plus faibles que celles mesurées en Afrique du Sud, au Nigéria et en Egypte. Le lac Zeekoev, en Afrique du Sud, est alimenté par la Lotus River très polluée, qui draine un bassin versant de 80 km² alors que la superficie du bassin versant de la rivière Mingoa est d'environ 4 km². Au Nigéria, la ville de Lagos est plus grande en superficie, plus peuplée, et plus industrialisée que Yaoundé. Les villes d'Osogbo et Ile Ife sont plus petites et moins peuplées que Yaoundé, cependant l'activité agricole y est très importante. Elle est la principale source de HAP, à cause de l'incinération des déchets produits. Les auteurs expliquent les différences de concentration en HAP entre Lagos, et la zone englobant les villes d'Osogbo et Ile Ife par la différence d'intensité du trafic automobile et du niveau d'industrialisation. Les fortes concentrations mesurées dans le port d'Alexandrie s'expliquent comme au Nigéria par l'activité industrielle développée.

Tableau 50: Comparaison des concentrations en HAP des sédiments de surface (couche 0-2 cm) du lac Municipal aux concentrations rapportées dans la littérature

Site	Nombre de HAP	Concentration (mg.kg ⁻¹)	Références
Lac Municipal, Cameroun	13	0,08 – 1,5	Cette étude
Lac Zeekoev, Af. du Sud	9	36,9	(Das, Routh <i>et al.</i> , 2008b)
Rivière, Lagos Nigéria	13	228	(Ogunfowokan, Asubiojo <i>et al.</i> , 2003)
Rivière, Osogbo/Ile Ife, Nigéria		91	
Côtes, Togo	21	0,004 – 0,256	(Gnandi, Bandowe <i>et al.</i> , 2011)
Port de Cotonou, Bénin	14	0,025 – 1,5	(Soclo, Garrigues <i>et al.</i> , 2000)
Lagon de Cotonou		0,08 – 0,12	
Port d'Alexandrie	39	0,008 - 131	(Barakat, 2004)

Afin d'évaluer la contamination des sédiments de surface et leurs effets potentiels sur les organismes vivants, les concentrations mesurées dans le marécage et dans le lac Municipal ont été comparées aux valeurs guides américaines ERL et ERM, et à titre indicatif, aux valeurs utilisées par les Voies Navigables de France (VNF) dans le cadre de la réglementation sur la gestion des sédiments dragués (Mancioppi, Padox *et al.*, 2010). Le Tableau 51 montre que toutes les concentrations en HAP individuel mesurées dans les sédiments sont très inférieures aux valeurs de référence américaines et françaises. Cette comparaison indique que les sédiments analysés ne présentent pas de risques écotoxicologiques.

Tableau 51 : Comparaison des concentrations de HAP mesurées dans les sédiments de surface (0-2 cm) des carottes WP019, WP017 et WP014 aux valeurs guide américaines (ERL et ERM) et françaises (valeurs VNF)

	ERL (mg.kg ⁻¹)	ERM (mg.kg ⁻¹)	VNF (mg.kg ⁻¹)	WP019 (mg.kg ⁻¹)	WP017 (mg.kg ⁻¹)	WP014 (mg.kg ⁻¹)
Fluorène	0,019	0,54		0,0028	0,037	0,0094
Phénanthrène	0,24	1,5		0,0986	0,11	0,0368
Anthracène	0,853	1,1	0,84	0,0089	0,03	0,0061
Fluoranthène	0,6	5,1	2,23	0,15	0,17	0,0537
Pyrène	0,665	2,6		0,16	0,18	0,0503
Benzo (a) anthracène	0,261	1,6		0,0850	0,07	0,0166
Chrysène	0,384	2,8		0,1	0,09	0,0247
Benzo (b) fluoranthène				0,23	0,13	0,0385
Benzo (k) fluoranthène				0,07	0,065	0,0191
Benzo (a) pyrène	0,43	1,6	1,45	0,14	0,11	0,0189
Indéno (123) pyrène				0,2	0,12	0,0425
Dibenzo (ah) anthracène	0,634	2,6		0,026	0,016	0,0072
Benzo (ghi) pérylène				0,23	0,15	0,0524
Σ HAP	4	44,792	22,8 (Σ16 HAP USEPA)	1,5	1,3	0,38

IV.2.1.3 Les polychlorobiphényles PCB

La Figure 72 présente les profils de PCB en fonction de la profondeur dans les carottes WP019, WP017, WP015 et WP014. Les concentrations sont exprimées comme la somme des 7 PCB indicateurs (Σ 7PCB : PCB – 28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180). La Figure 73 illustre la distribution en PCB dans les sédiments. Elle est caractérisée par la proportion de PCB par nombre d'atomes de chlore.

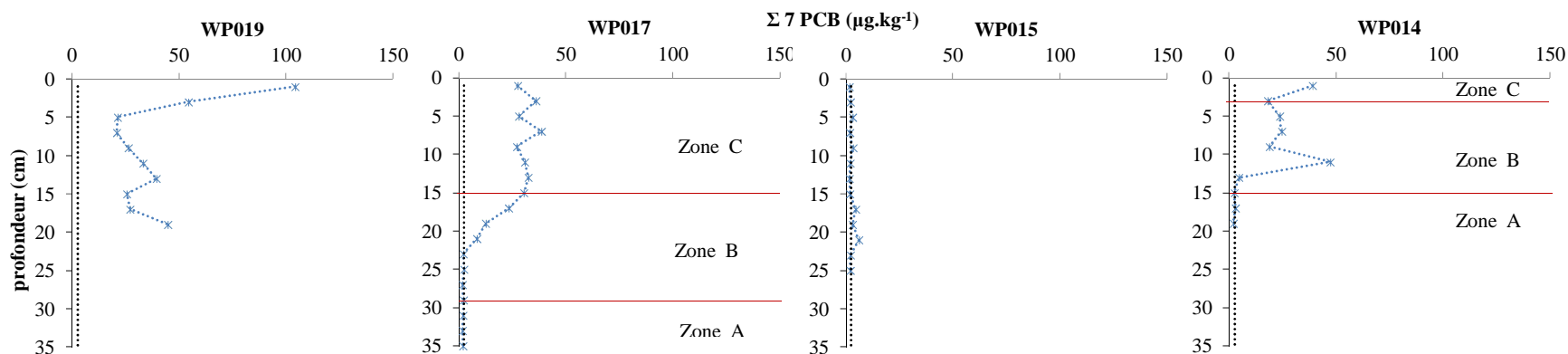


Figure 72: Profils de concentrations $\Sigma 7\text{PCB}$ ($\mu\text{g.kg}^{-1}$) en fonction de la profondeur dans les carottes WP019, WP017, WP015 et WP014 (la limite de quantification (LQ) est représentée en pointillés. $LQ = 2,6 \mu\text{g.kg}^{-1}$, incertitude de la mesure = 10%)

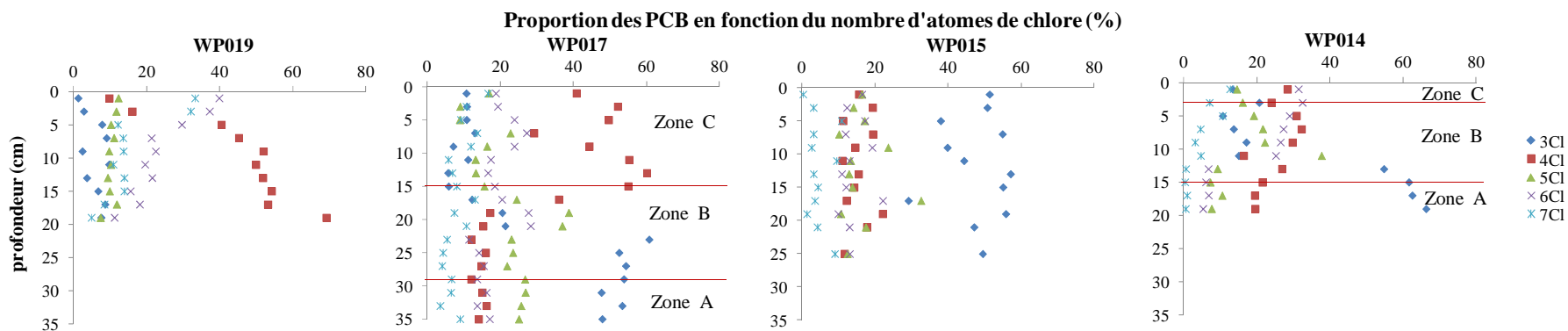


Figure 73: Evolution des proportions des PCB par atomes de chlore en fonction de la profondeur dans les carottes WP019, WP017, WP015 et WP014

Dans la carotte WP019, la concentration en $\Sigma 7\text{PCB}$ est en moyenne de $30 (\pm 8) \mu\text{g.kg}^{-1}$ entre le fond et 4 cm. Elle augmente dans les couches supérieures pour atteindre $104 \mu\text{g.kg}^{-1}$ dans les sédiments de surface. Une forte corrélation ($R^2 = 0,8$) est observée entre la concentration en PCB et le pourcentage de COP lorsque les échantillons situés à 2 cm et à la surface sont exclus de l'analyse (Figure 74). Elle indique que les sources de COP et de PCB peuvent être communes, et donc que les PCB proviendraient du bassin versant.

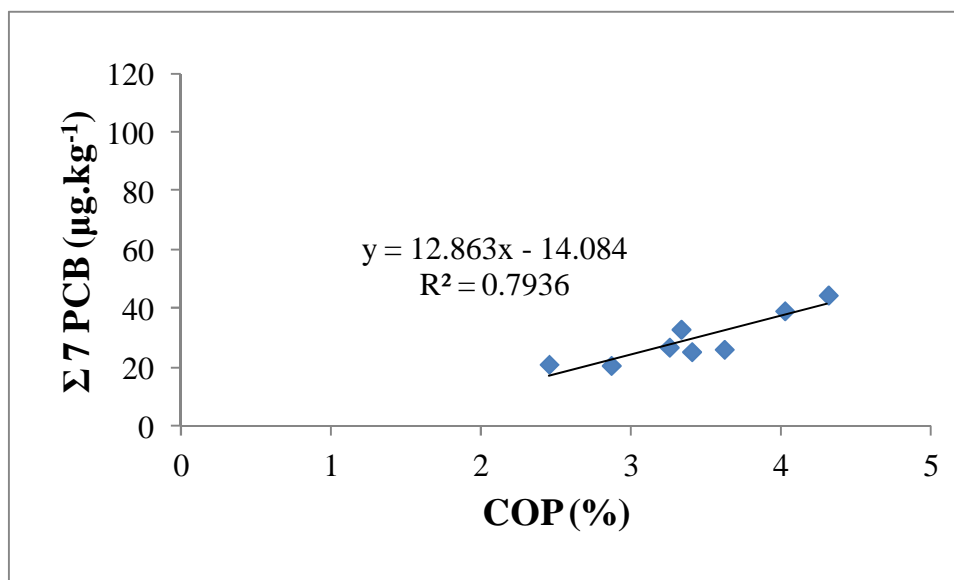


Figure 74: Corrélation entre la concentration de PCB et le pourcentage de COP dans la carotte WP019

La distribution en PCB évolue très nettement dans les sédiments de la carotte WP019, du fond vers la surface (Figure 73). Les fractions des PCB à 3 et à 4 atomes de chlore diminuent, tandis que les PCB lourds à 6 et à 7 atomes de chlore (6+7-Cl) deviennent majoritaires. Dans les sédiments de surface, ils comptent pour 73% des PCB totaux (somme des 12 congénères analysés) contre 16% dans les sédiments profonds. La fraction des PCB à 3-Cl diminue de 7% à 2% entre le fond et la surface, et celle des PCB à 4-Cl passe de 69% à 10%. La fraction des PCB à 5-Cl ne varie pas en fonction de la profondeur. Elle est en moyenne de 10% sur l'ensemble de la carotte. Si l'on considère les profils de concentration en PCB individuels (non représentés ici), les concentrations en PCB 28, 31 et 20 varient peu en fonction de la profondeur. Les concentrations en PCB 52 et 44 présentent les mêmes tendances que le profil de $\Sigma 7\text{PCB}$, cependant, leur concentration maximum est atteinte dans les sédiments profonds situés à 18 cm. Les concentrations en PCB 138, 153, 149, 180 et 170 varient peu entre le fond et 4 cm. Elles augmentent fortement dans les sédiments situés à 2 cm pour atteindre le maximum à la surface. Aucune corrélation n'est observée entre les concentrations de ces PCB lourds (à partir de 5-Cl) et le pourcentage de COP sur l'ensemble de la carotte, alors qu'elle est significative pour le PCB 52 (coefficient de corrélation de Spearman = 0,9, $\alpha = 0,01$).

Les profils de concentration et la distribution en PCB sont différents dans le lac Municipal. Dans la carotte WP017, la concentration des sédiments de la zone A et d'une partie de la zone B (jusqu'à 22 cm) est inférieure à la limite de quantification ($2,6 \mu\text{g.kg}^{-1}$). Dans le reste de la zone B, elle augmente de $8 \mu\text{g.kg}^{-1}$ à $30 \mu\text{g.kg}^{-1}$. Dans la zone C elle varie peu, et est en moyenne de $30 (\pm 5) \mu\text{g.kg}^{-1}$. Dans la carotte WP015, la concentration ne varie pas en fonction de la profondeur. Elle est en moyenne de $2,7 \mu\text{g.kg}^{-1}$, au niveau de la limite de quantification. Dans la carotte WP014, la concentration des sédiments de la zone A est inférieure à la limite de quantification. Dans la zone B, un pic de concentration est mesuré à $47 \mu\text{g.kg}^{-1}$ dans les sédiments situés à 10 cm de profondeur. Entre 8 cm et 2 cm, la

concentration est en moyenne de 21 (\pm 3) $\mu\text{g.kg}^{-1}$. Dans la zone C, composée par la couche des sédiments de surface, la concentration augmente à 38 $\mu\text{g.kg}^{-1}$.

La Figure 73 qui illustre la distribution en PCB par nombre d'atomes de chlore ne montre pas d'évolution dans la carotte WP015 contrairement aux carottes WP017 et WP014. Dans les sédiments de la zone A, les PCB à 3-Cl sont majoritaires. Ils comptent en moyenne pour 52% des PCB totaux dans la carotte WP017, pour 48% dans la carotte WP015, et pour 61% dans la carotte WP014. Dans ces couches, seuls les PCB peu chlorés (28, 31, 20) ont été quantifiés à des concentrations faibles.

Dans la zone B, la fraction des PCB à 3-Cl diminue, tandis que celles des PCB à 4-Cl, 5-Cl, 6-Cl, et 7-Cl augmentent du fond vers la surface. Les sédiments sont d'abord enrichis en PCB à 5 et à 6 atomes de chlore (5+6-Cl : en moyenne 66% des PCB totaux entre 22 cm et 18 cm dans la WP017 ; 62% des PCB totaux à 10 cm dans la WP014), puis en PCB à 4-Cl (en moyenne 46% des PCB totaux entre 18 cm et 16 cm dans la carotte WP017 ; 31% des PCB totaux entre 10 cm et 4 cm dans la WP014). Des différences de distribution apparaissent entre les deux carottes dans la couche de surface de la zone B. Dans la carotte WP017, les PCB à 4-Cl sont majoritaires. Ils comptent pour 55% des PCB totaux, les PCB à 3-Cl pour 6%, les PCB à 5-Cl pour 16%, les PCB à 6-Cl pour 18%, et les PCB à 7-Cl pour 8%. Dans la WP014, la fraction des PCB à 6-Cl est la plus élevée. Ils représentent 32% des PCB totaux, les PCB à 3-Cl 20%, les PCB à 4-Cl 24%, les PCB à 5-Cl 16%, et les PCB à 7-Cl 7%.

Dans la zone C des carottes, la distribution évolue peu par rapport à la couche de surface de la zone B. Les PCB à 4-Cl restent majoritaires dans la carotte WP017. Ils comptent en moyenne pour 47% des PCB totaux, les PCB à 3-Cl pour 10%, les PCB à 5-Cl pour 14%, les PCB à 6-Cl pour 21%, et les PCB à 7-Cl pour 10%. Dans la carotte WP014, les PCB à 6-Cl restent majoritaires : ils comptent pour 32 % des PCB totaux, les PCB à 3-Cl pour 13%, les PCB à 4-Cl pour 28%, les PCB à 5-Cl pour 15%, et les PCB à 7-Cl pour 13%.

❖ Niveaux de contamination

Les concentrations élevées en PCB ($> 100 \mu\text{g.kg}^{-1}$) indiquées par (Jung, 2009) dans les sédiments profonds des lacs et des rivières anthropisés des pays industrialisés ne sont pas observées dans les sédiments lacustres analysés. La concentration la plus élevée ($104 \mu\text{g.kg}^{-1}$) a été mesurée dans les sédiments de surface de la carotte marécageuse WP019.

Peu de données sont disponibles sur la contamination des sédiments des lacs urbains africains (Tableau 52). Lorsqu'elles existent, elles sont difficilement comparables parce que d'une étude à l'autre, les auteurs analysent des séries différentes de congénères. (Piazza, El Moumni *et al.*, 2009) indique que les concentrations en PCB sont généralement plus faibles que dans les pays de l'hémisphère nord.

Tableau 52: Comparaison des concentrations en PCB des sédiments de surface (couche 0-2 cm) du lac Municipal aux concentrations rapportées dans la littérature

Site	PCB	Concentration ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	Références
Lac Municipal, Cameroun	Σ 7 PCB	27,5 - 104	Cette étude
Lac Mcllwaine, Zimbabwe		120	
Hartbeesport, Afrique du Sud	Non indiqué	70	(UNEP, 2002)
Lac Nakuru, Kenya		20	
Lac Maryut, Egypte	Σ 7 PCB	100	(Barakat, 2004)

Afin d'évaluer la contamination des sédiments de surface et leurs effets potentiels sur les organismes vivants, les concentrations mesurées dans le marécage et dans le lac Municipal ont été comparées à la valeur seuil de $680 \mu\text{g.kg}^{-1}$ utilisée par les Voies Navigables de France (VNF) dans le cadre de la réglementation sur la gestion des sédiments dragués (arrêté du 9 août 2006). Cette valeur correspond à la concentration en $\Sigma 7\text{PCB}$ (Brignon, 2012; Mancioffi, Padox *et al.*, 2010). On constate en comparant nos résultats à cette valeur de référence, que le lac Municipal est faiblement contaminé par les PCB, et que ces niveaux ne présentent pas de risques écotoxicologiques majeurs.

IV.2.1.4 Le nonylphénol, le méthylparabène et le triclosan

La Figure 75 présente les profils des concentrations de NP, de MeP et de TCS en fonction de la profondeur dans les carottes WP019, WP017, WP015 et WP014. Le TCS n'a été quantifié que dans les carottes WP019 et WP014.

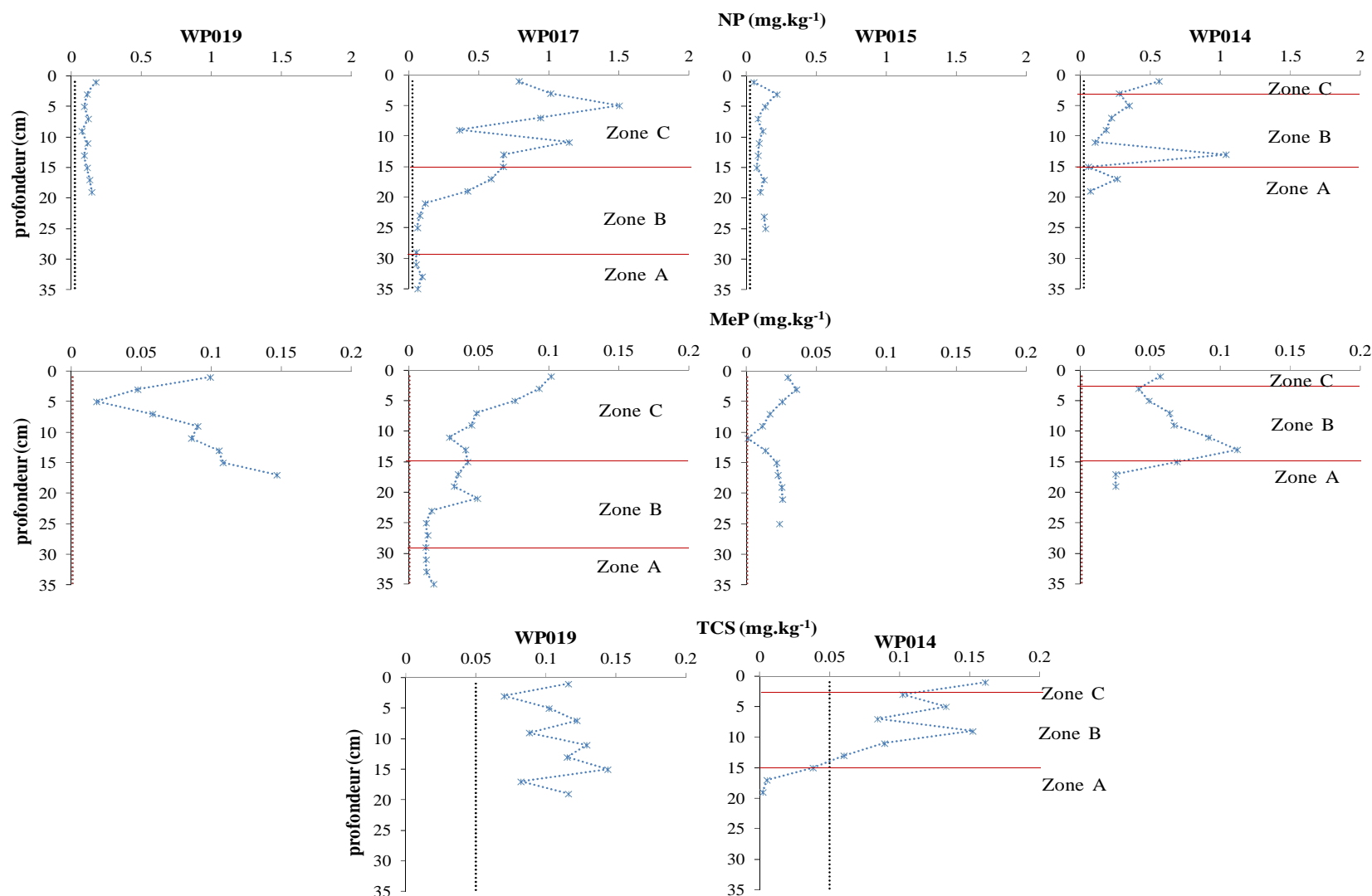


Figure 75: Profils de concentration du NP, du MeP et du TCS en fonction de la profondeur dans les carottes WP019, WP017, WP015 et WP014. La limite de quantification (LQ) est représentée en pointillés sur les graphiques. (LQ NP : 0,027mg.kg⁻¹, incertitude de la mesure = 12% ; LQ TCS : 0,05 mg.kg⁻¹, incertitude de la mesure = 17% ; LQ MeP : 0,0008 mg.kg⁻¹, incertitude de la mesure = 12%)

Dans la carotte WP019, les profils de concentration diffèrent en fonction du micropolluant. La concentration de NP ne varie pas en fonction de la profondeur. Elle est en moyenne de $0,1 (\pm 0,03) \text{ mg.kg}^{-1}$. La concentration de MeP diminue du fond de la carotte vers la surface. La concentration la plus basse est mesurée à 4 cm de profondeur ($0,02 \text{ mg.kg}^{-1}$), dans les sédiments ayant le pourcentage de COP le plus faible de la carotte. Une corrélation significative entre les deux paramètres est observée (coefficient de corrélation de Spearman = $0,7$, $\alpha = 0,05$). La concentration de TCS ne présente pas de tendance à la hausse ou à la baisse. Elle est en moyenne de $0,1 (\pm 0,02) \text{ mg.kg}^{-1}$.

Des profils de concentrations différents sont observés dans le lac. Dans la carotte WP017 :

- la concentration en NP est constante dans les sédiments de la zone A et d'une partie de la zone B (jusqu'à 22 cm). Elle est en moyenne de $0,06 (\pm 0,02) \text{ mg.kg}^{-1}$. Dans le reste de la zone B, elle augmente de $0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$ à $0,7 \text{ mg.kg}^{-1}$. Dans la zone C, aucune tendance à la hausse ou à la baisse n'est observée pour le NP. Sa concentration est comprise entre $0,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ et $1,5 \text{ mg.kg}^{-1}$. La concentration maximale d' $1,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ est mesurée dans les sédiments situés à 4 cm de profondeur, dont le pourcentage de COP est le plus élevé de la carotte. Une corrélation significative entre les deux paramètres est observée (coefficient de corrélation de Spearman = $0,9$, $\alpha = 0,01$). Ce qui indique que les sources des deux paramètres sont probablement identiques.
- La concentration en MeP est constante dans les sédiments de la zone A et d'une partie de la zone B (jusqu'à 22 cm). Elle est en moyenne de $0,01 (\pm 0,002) \text{ mg.kg}^{-1}$. Dans le reste de la zone B, elle varie peu en fonction de la profondeur. Cependant, sa concentration moyenne ($0,04 (\pm 0,007) \text{ mg.kg}^{-1}$) est plus élevée que dans les sédiments profonds. Dans la zone C, La concentration de MeP augmente de $0,04$ à $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$. Une corrélation significative est observée avec le pourcentage de COP (coefficient de corrélation de Spearman = $0,8$, $\alpha = 0,01$).

Dans la carotte WP015, les concentrations de NP et de MeP varient peu en fonction de la profondeur. Elles sont en moyenne de $0,1 (\pm 0,04) \text{ mg.kg}^{-1}$ pour le NP et de $0,02 (\pm 0,01) \text{ mg.kg}^{-1}$ pour le MeP. Elles sont du même ordre de grandeur que les concentrations mesurées dans les sédiments de la carotte WP017 situés dans la zone A et le fond de la zone B.

Dans la carotte WP014 :

- la concentration en NP varie peu dans les sédiments de la zone A. Elle est en moyenne de $0,06 (\pm 0,008) \text{ mg.kg}^{-1}$. Dans la zone B, le profil de NP est caractérisé par un pic de concentration dans les sédiments situés à 12 cm de profondeur (1 mg.kg^{-1}). Comme dans la carotte WP017, ces sédiments présentent le pourcentage de COP le plus élevé de la carotte. Au dessus de 12 cm, la concentration en NP augmente de $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ à $0,3 \text{ mg.kg}^{-1}$. Dans la zone C, la concentration augmente par rapport à la zone B et atteint $0,6 \text{ mg.kg}^{-1}$. Une corrélation significative est observée avec le pourcentage de COP (coefficient de corrélation de Spearman = $0,6$, $\alpha = 0,05$).
- Dans la zone A, la concentration de MeP double dans les sédiments situés à 14 cm ($0,07 \text{ mg.kg}^{-1}$), par rapport aux couches inférieures (en moyenne $0,03 \text{ mg.kg}^{-1}$). Dans la zone B, La concentration de MeP la plus élevée de la carotte ($0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$) est mesurée à 12 cm. Au dessus de 12 cm, elle diminue de $0,09 \text{ mg.kg}^{-1}$ à $0,04 \text{ mg.kg}^{-1}$. Dans la zone C, la concentration est du même ordre de grandeur que dans la zone B à $0,06 \text{ mg.kg}^{-1}$. La différence d'évolution de la concentration en MeP par rapport à la carotte WP017 peut s'expliquer par le fait que dans la carotte WP014, le MeP est probablement transformé. (Canosa, Rodriguez *et al.*, 2006b) décrit par exemple la formation de dérivés halogénés des parabènes au contact de l'eau de javel. Le site de

la carotte WP014 est situé à proximité du point de rejet des effluents de l'hôtel des Députés dans le lac. L'hôtel a été construit en 1970, et compte 145 chambres. Des analyses physico-chimiques des effluents de l'hotel ont démontré son impact sur la qualité de l'eau du lac (Tanawa, Djeuda *et al.*, 2003). La faible résolution temporelle de la carotte WP014 entre 1952 et 1975 ne permet pas d'identifier l'impact de l'hôtel sur l'évolution de la concentration en MeP. Mais on peut penser que dans ce type d'établissement, l'utilisation de détergents est importante, et qu'ils peuvent être présents dans les eaux usées produites.

- La concentration de triclosan est inférieure à la limite de quantification (0,05 mg.kg⁻¹) dans les sédiments de la zone A. Dans la zone B, la concentration augmente jusqu'à 8 cm à 0,15 mg.kg⁻¹. Dans les couches supérieures, aucune tendance à la hausse ou à la baisse n'est observée. La concentration est en moyenne de 0,1 (± 0,03) mg.kg⁻¹. Dans la zone C, elle augmente légèrement pour atteindre 0,16 mg.kg⁻¹.

❖ Niveaux de contamination

Les concentrations de NP les plus élevées ont été mesurées dans les carottes lacustres WP017 et WP014, alors que dans le cas des précédents composés analysés (ETM, PCB, HAP), les concentrations les plus élevées ont toujours été mesurées dans la carotte WP019. Les faibles concentrations de NP de la carotte WP019 peuvent être expliquées par la formation de sous produits en présence d'autres substances chimiques comme des produits halogénés (Petrovic, Barcelo *et al.*, 2003).

En Afrique, les informations disponibles sur la contamination des sédiments par les alkylphénols sont rares. Le Tableau 53 montre que les concentrations mesurées dans le lac Municipal sont plus élevées que dans la Jukskei River en Afrique du Sud. Le bassin versant drainé par la Jukskei River a une superficie de 800 km², et couvre plusieurs zones industrialisées et urbanisées de la ville de Johannesburg. Mais il est équipé de plusieurs stations d'épuration fonctionnelles.

Tableau 53: comparaison des concentrations en NP des sédiments de surface (couche 0-2 cm) du lac Municipal aux concentrations rapportées dans la littérature

Site	NP (mg.kg ⁻¹)	Références
Lac Municipal Cameroun	0,1 - 0,8	Cette étude
Jukskei River, Afrique du Sud	Hiver : 0,008 – 0,13 Eté : 0,003 – 0,01	(Sibali, Okwonkwo <i>et al.</i> , 2010)

Afin d'évaluer la contamination des sédiments de surface et leurs effets potentiels sur les organismes vivants, les concentrations mesurées dans le marécage et dans le lac Municipal ont été comparées à la valeur guide canadienne ISQG pour le NP (ISQG : Interim Sediment Quality Guidelines). Il s'agit de la concentration dans les sédiments de surface (jusqu'à 5 cm) en dessous de laquelle aucun impact biologique ne devrait être observé sur les écosystèmes (CCME, 2002). Elle est calculée à partir de l'équation :

$$ISQG = WQG \times K_{oc} \times f_{oc}$$

Avec WQG la valeur guide canadienne fixée pour l'eau (1 µg.L⁻¹), K_{oc} le coefficient de partition carbone organique/eau (141254 Lkg_{oc}⁻¹), et f_{oc} la fraction de carbone organique.

L'ISQG calculée pour le NP est de $1,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ lorsque la teneur en COP des sédiments est d'1%. Le COP influence fortement l'adsorption du NP : dans le lac, les concentrations les plus élevées ont été mesurées dans les sédiments ayant les teneurs en COP les plus importantes. Par conséquent, la valeur guide doit être ajustée à la teneur en COP du site étudié. Dans les sédiments de surface analysés, la teneur moyenne en COP étant de 3%, la valeur guide appliquée dans le cas du lac Municipal doit être de $4,2 \text{ mg.kg}^{-1}$. Les faibles concentrations mesurées dans les sédiments ne représentent donc pas de risque pour les écosystèmes.

Les niveaux de concentration de MeP dans les sédiments rapportés dans la littérature sont rares. Les concentrations mesurées dans les sédiments de surface du lac Municipal sont plus élevées que celles obtenues par (Núñez, Tadeo *et al.*, 2008) dans des sédiments de rivière en Espagne (Tableau 54). Les auteurs n'indiquent pas si les sédiments ont été prélevés en aval d'une station d'épuration.

Tableau 54: comparaison des concentrations en MeP des sédiments de surface (couche 0-2 cm) du lac Municipal aux concentrations rapportées dans la littérature

Site	MeP ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	Références
Lac Municipal, Cameroun	30 – 100	Cette étude
Rivières, Espagne	0,84 – 6,3	(Núñez, Tadeo <i>et al.</i> , 2008)

Les concentrations de TCS dans les sédiments de surface de lacs et de rivières rapportées dans la littérature sont plus faibles ou du même ordre de grandeur que celles du lac Municipal (Tableau 55). Les sédiments analysés en Suisse, en Espagne, et aux Etats Unis ont majoritairement été prélevés en aval de stations d'épuration. Les concentrations mesurées varient en fonction de la taille des bassins versants drainés, et des systèmes de traitement utilisés.

Tableau 55 : comparaison des concentrations en TCS des sédiments de surface (couche 0-2 cm) du lac Municipal aux concentrations rapportées dans la littérature

Site	TCS (mg.kg^{-1})	Références
Lac Municipal, Cameroun	0,1 – 0,2	Cette étude
Lac Greifensee, Suisse	0,053	(Singer, Muller <i>et al.</i> , 2002)
Rivière, Espagne	0,004 – 0,036	(Morales, Canosa <i>et al.</i> , 2005)
Jamaica Bay, estuaire, Etats Unis	0,05	(Miller, Heidler <i>et al.</i> , 2008)
Boston Harbor	0,1	
Narangasset Bay	0,05 – 0,085	
Lower Hudson River	0,046	(Cantwell, Wilson <i>et al.</i> , 2010)
Cheaspaeake Bay	0,044	
Estuaires, Etats Unis		

IV.2.1.5 Conclusion de l'analyse chimique

L'analyse des ETM et des micropolluants organiques a montré des différences importantes entre les carottes WP017 et WP014 qui présentent un profil vertical, et les carottes WP019 et WP015 qui n'en n'ont pas.

Dans les carottes lacustres WP017 et WP014, les caractéristiques des zones A, B et C identifiées au cours de l'analyse physique sont précisées. Dans la zone A, les concentrations

ne varient pas en fonction de la profondeur. Les concentrations en métaux sont très faibles, et celles des micropolluants organiques sont inférieures ou de l'ordre de la limite de quantification. Ces résultats complètent les conclusions de l'analyse physique, et indiquent qu'il s'agit très probablement du fond naturel du bassin versant. Au sein de la zone B, on observe une zone B', comprise entre 20 cm et 26 cm dans la carotte WP017, et située à 12 cm dans la carotte WP014, qui présente des niveaux de concentration de micropolluants identiques à la zone A. La faible contamination suggère que la zone B' est composée par les sédiments issus du bassin versant qui se sont déposés pendant une période de faible urbanisation. Dans le reste de la zone B, l'augmentation des concentrations vers la surface est caractéristique des carottes de lacs et de rivières soumis à l'influence de bassins versants qui se sont fortement urbanisés au cours du temps (Cantwell, Wilson *et al.*, 2010; Das, Routh *et al.*, 2008b; Jung, 2009). Dans la zone C, des différences apparaissent entre les carottes WP017 et WP014. Dans la carotte WP017, les concentrations maximales sont généralement mesurées. Dans le cas de la carotte WP014, les niveaux de concentrations d'ETM et de HAP en particulier, sont du même ordre de grandeur que dans les sédiments de la zone B. Ce constat confirme les observations de l'analyse physique, et permet de conclure que la carotte WP014 est incomplète.

Dans la carotte marécageuse WP019, on ne retrouve pas ces profils verticaux caractéristiques, probablement à cause du régime hydraulique différent et de la présence des végétaux dans la zone marécageuse. Les concentrations y sont généralement plus élevées que dans les carottes lacustres. Cette observation va dans le même sens que les conclusions des travaux de (Ngoutane Pare, 2007), qui présentent le marécage comme un site de rétention des contaminants.

Les niveaux de concentration de micropolluants dans la carotte lacustre WP015 sont du même ordre de grandeur que dans les sédiments des zones A et B'.

L'étude des profils verticaux des concentrations en micropolluants a permis de compléter l'analyse physique, et de préciser le cadre spatial et temporel pour l'analyse des micropolluants. Les conclusions de ces deux analyses sont schématisées sur la Figure 76.

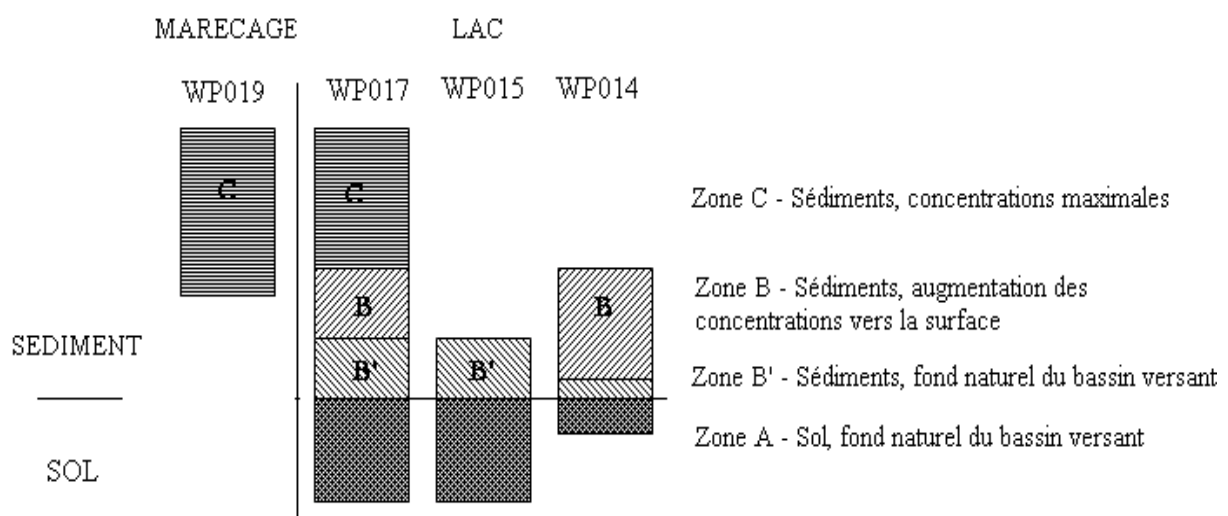


Figure 76 : Caractérisation physique et chimique des carottes WP019, WP017, WP015 et WP014

IV.2.2 Estimation des flux annuels de micropolluants

Afin de s'affranchir d'un effet lié aux variations de taux de sédimentation, les flux annuels de contaminants déposés dans le lac Municipal exprimés en $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ ont été calculés pour chaque tranche de sédiment selon la formule :

$$\text{Flux annuel} = \frac{C \times \omega \times \rho}{1000}$$

Avec C ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) la concentration du micropolluant, ω ($\text{cm}\cdot\text{an}^{-1}$) la vitesse d'accumulation des sédiments, et ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) la masse volumique apparente.

Les flux annuels de contaminants déposés dans les sédiments du lac Municipal ont été calculés à partir des concentrations mesurées dans la carotte WP017 (Figure 77).

Les flux augmentent généralement à partir 1964. Parmi les exceptions, on note que les flux de Cd et de NP augmentent dès les années 1950, et celui des HAP augmente plus tard à partir de 1970. On observe une faible variation des flux de micropolluants, voire une baisse des flux dans le cas du Cd, du Pb, du Zn et des PCB, entre 1991 et 2000, période qui correspond à la crise économique. A l'exception du Cd et des PCB, les flux augmentent de nouveau entre 2000 et 2010.

L'analyse des flux fait apparaître deux groupes de contaminants. Le Cd, le Zn, et les PCB composent le premier groupe. Les flux maximum sont mesurés en 1991 avec des valeurs, de $0,18 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ pour le Cd, de $125 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ pour le Zn, et de $0,016 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ pour les PCB. Le second groupe est composé par le Cu, le Pb, les HAP, le NP et le MeP. Les flux de Cu, de Pb, des HAP, et du MeP sont mesurés dans les sédiments de surface, respectivement à $34 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$, à $65 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$, à $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ et à $0,04 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$. Le flux maximum de NP est mesuré en 2003 à $0,48 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$.

Le flux calculé pour le MeP en 2010 et intégré sur la superficie totale du lac représente un apport annuel de 32 g de MeP dans les sédiments du lac Municipal. L'enquête effectuée en 2009 auprès des ménages du bassin versant a permis d'établir avec certitude l'utilisation de dentifrices des marques Signal et Colgate, parmi les produits de soins corporels les plus utilisés, et contenant des parabènes. En considérant qu'un tube de dentifrice de 125 ml, soit 150 g de pâte, est consommé en un mois par une famille de 5 personnes, et que la concentration de MeP est de 0,4 % (m/m) comme indiqué par la réglementation européenne, 4 mg de MeP seraient théoriquement émis dans le milieu récepteur par personne et par jour dans le cadre de l'hygiène dentaire. Pour une population du bassin versant de la Mingoa estimée à près de 60000 habitants (Oliete Josa, 2002), 87 kg de MeP seraient ainsi introduits par an dans le lac Municipal. Le flux de MeP déterminé à partir de l'analyse des sédiments ne représenterait que 0,04% de la quantité théoriquement utilisée dans les dentifrices. Cette faible proportion de MeP dans les sédiments du lac par rapport à la quantité utilisée à l'échelle du bassin versant peut être expliquée par le fait que ce contaminant est principalement transporté dans la phase dissoute. Une simulation de la distribution du MeP entre les phases dissoute et particulaire présentée dans le Tableau 56 permet de confirmer cette hypothèse.

Tableau 56 : Bilan théorique de la distribution du MeP entre les phases dissoute et particulaire

F_{tot} (mg.hab ⁻¹ .j ⁻¹)	Q (l.hab ⁻¹ .j ⁻¹)	Kd (l.kg ⁻¹)	C_{Mes} (mg.l ⁻¹)	C_{diss} (mg.l ⁻¹)	C_{part} (mg.kg ⁻¹)	F_{diss} (mg.hab ⁻¹ .j ⁻¹)	F_{part} (mg.hab ⁻¹ .j ⁻¹)	Flux _{part} (g.an ⁻¹)
4	33	15	20	0,1	1,8	3,9	0,001	26

Nous avons considéré que les 4 mg de MeP théoriquement émis dans le milieu récepteur par personne et par jour après l'utilisation de dentifrice représentent la fraction totale (F_{tot}) de MeP. Les formules 1, 2 et 3 ont été utilisées pour déterminer dans un premier temps la concentration dissoute (C_{diss} , formule 4).

$$C_{tot} = \frac{F_{tot}}{Q} \quad (1)$$

Avec C_{tot} (mg.l⁻¹) la concentration totale de MeP, F_{tot} (mg.hab⁻¹.j⁻¹) la fraction totale de MeP, et Q (l.hab⁻¹.j⁻¹) la quantité d'eau utilisée par habitant et par jour.

$$C_{tot} = C_{diss} + C_{part} \times C_{MES} \times 10^{-6} \quad (2)$$

Avec C_{diss} (mg.l⁻¹) la concentration dissoute de MeP, C_{part} (mg.kg⁻¹) la concentration particulaire de MeP, et C_{MES} (mg.l⁻¹) la concentration moyenne de matières en suspension mesurée dans les eaux grises rejetées.

$$K_d = \frac{C_{part}}{C_{diss}} \quad (3)$$

Avec Kd (l.kg⁻¹) le coefficient de partage du MeP entre la phase particulaire et la phase dissoute, C_{part} (mg.kg⁻¹) la concentration particulaire de MeP.

$$C_{diss} = \frac{F_{tot}}{(Q+Q \times K_d \times C_{MES} \times 10^{-6})} \quad (4)$$

La concentration particulaire C_{part} a été calculée à partir de la formule 3. Les fractions dissoute (F_{diss}) et particulaire (F_{part}) de MeP ont été déterminées à partir des formules 5 et 6.

$$F_{diss} = C_{diss} \times Q \quad (5)$$

$$F_{part} = C_{part} \times C_{MES} \times 10^{-6} \times Q \quad (6)$$

L'enquête que nous avons menée dans le bassin versant a permis de déterminer une consommation moyenne d'eau par personne et par jour pour l'hygiène corporelle, la lessive, la vaisselle et le ménage de 33 l.hab⁻¹.j⁻¹. La valeur moyenne du Kd du MeP de 15 l.kg⁻¹ du Kd a été déterminée au LEESU (Gera, 2012).

Plusieurs observations peuvent être faites d'après les résultats de cette simulation :

- la fraction particulaire de MeP représente 0,03 % de la fraction totale. Ce pourcentage permet de valider l'hypothèse selon laquelle le MeP est transporté essentiellement dans la phase dissoute. Cependant, l'infime partie retenue dans les sédiments permet d'observer des profils verticaux de MeP.
- 26 g de MeP sont susceptibles d'être retenus dans le lac Municipal chaque année, lorsque 4 mg de MeP par personne et par jour sont directement introduits. Ce flux est du même ordre de grandeur que le flux calculé pour l'année 2010 à partir de l'analyse des sédiments (32 g.an⁻¹). Les sources de MeP sont nombreuses dans le bassin versant

de la Mingoa, notamment parmi les produits de soins corporels, cependant, des processus de transformation, dégradation, immobilisation des particules contaminées, sont susceptibles d'intervenir entre le site de rejet et le lac Municipal. Ainsi la valeur de 4 mg de MeP introduit par personne et par jour dans le lac correspond plutôt à la somme de tous les processus.

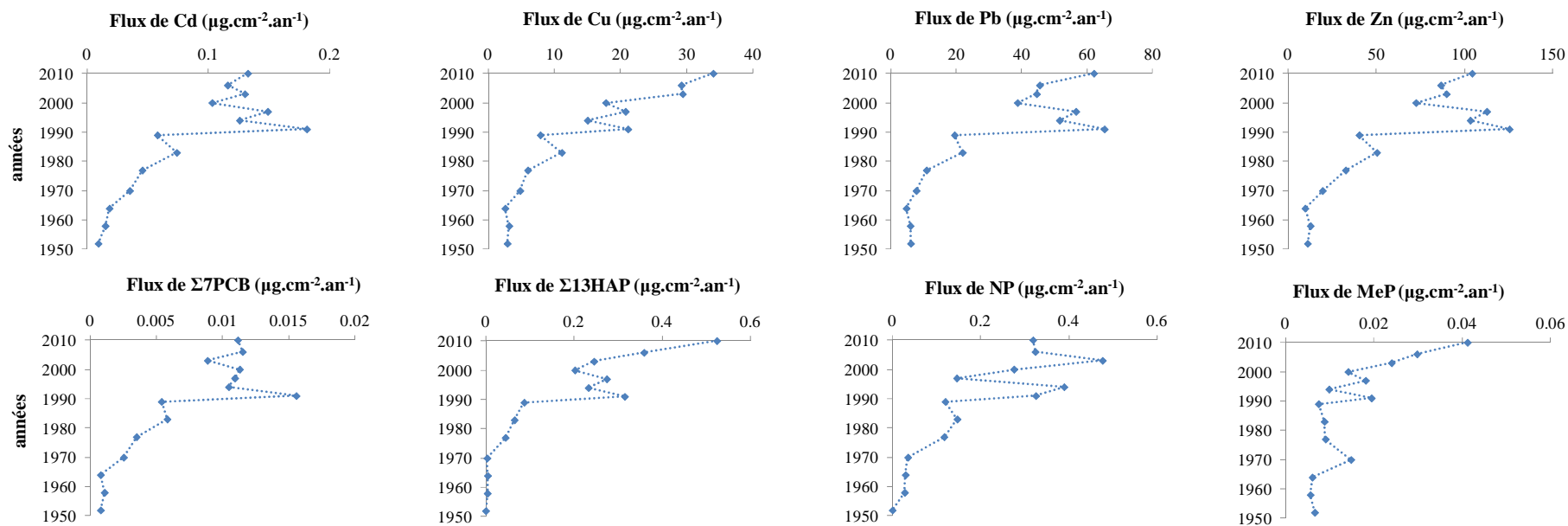


Figure 77 : flux annuels de contaminants dans la carotte WP017

IV.2.3 Evolution historique de la contamination par les polluants étudiés

L'évolution historique des concentrations de polluants a été reconstruite à partir de la carotte WP017 pour laquelle les profils sont complets et présentent la meilleure résolution temporelle. La Figure 78 illustre les profils datés des concentrations de micropolluants étudiés.

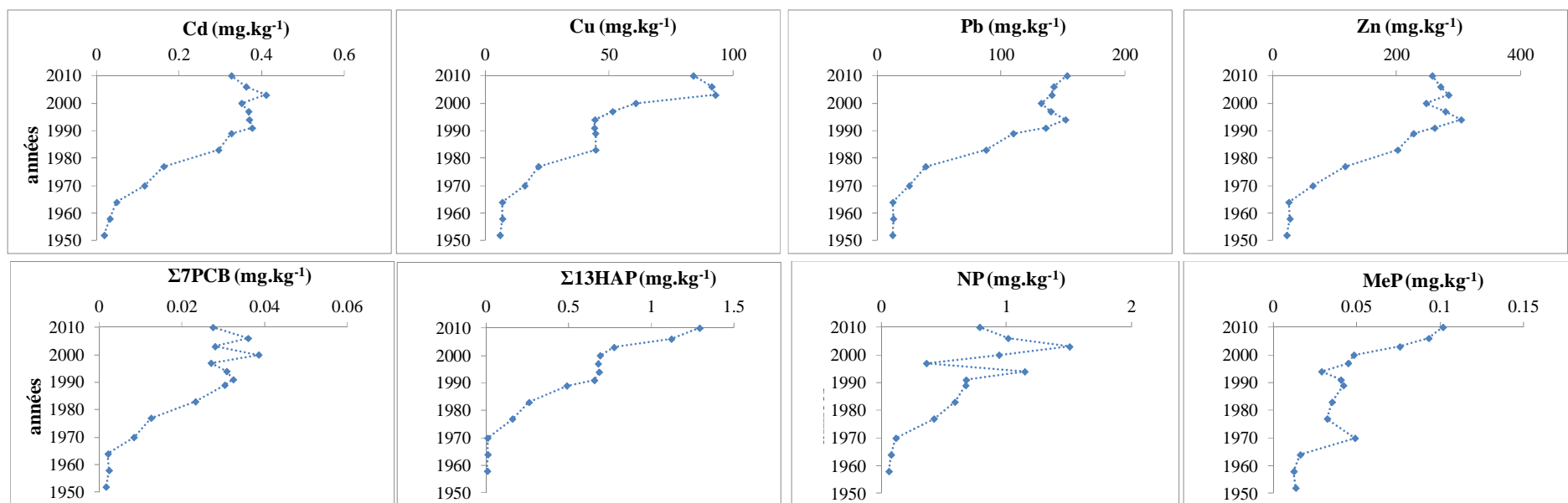


Figure 78: Profils temporels des concentrations de contaminants dans la carotte WP017

Les profils de concentrations et les recherches documentaires menées sur l'urbanisation du bassin versant de la rivière Mingoa, permettent d'identifier trois périodes :

- De 1952 à 1964 - une faible variation des concentrations de micropolluants est observée. Les niveaux de concentration peuvent servir de référence vis-à-vis de l'impact de l'urbanisation en termes d'apport de contaminants dans le lac Municipal.
- De 1964 à 1991 - une forte augmentation des concentrations en micropolluants est observée.
- De 1991 à 2010 - deux tendances majeures sont observées: la stagnation des concentrations du Cd, du Pb, du Zn, des PCB et du NP ; la poursuite de l'augmentation des concentrations du Cu, des HAP et du MeP.

L'évolution des concentrations de micropolluants de 1952 à 2010 peut être expliquée par plusieurs facteurs :

Le premier facteur est *le faible taux de collecte et de traitement des eaux usées et de ruissellement* présenté dans le chapitre 3 sur l'ensemble de la période étudiée. Dans le bassin versant de la Mingoa, le rejet des eaux usées domestiques dans la rivière Mingoa a contribué à la dégradation de la qualité du lac Municipal, et à l'arrêt des activités de loisirs qui s'y déroulaient à partir de 1984 (Kemka, Njine *et al.*, 2006). Plus récemment, pendant les années 2000, un réseau de rigoles a été construit dans le quartier Melen par l'association ERA Cameroun, pour la collecte des eaux usées et pluviales par parcelles d'habitations, et leur évacuation vers la rivière Mingoa. L'enquête que nous avons menée en 2009 auprès de 30 ménages dans le bassin versant de la Mingoa confirme ce type de gestion et indique que 77% des habitants rejettent l'eau utilisée pour la lessive, la vaisselle, et le ménage dans le milieu naturel. Cette proportion diminue à 46% pour l'eau du bain.

Le second facteur est *la démographie*. Comme décrit dans le chapitre 3 Site étudié, le bassin versant de la Mingoa, est peu urbanisé avant 1960 (Franqueville, 1984). Il abrite le centre administratif de la ville coloniale, et ses principaux quartiers Elig Effa et Melen sont encore peu habités. La densité de la population est d'environ 10 habitants/ha. La proximité de ces quartiers avec le centre administratif, principal fournisseur d'emploi dans la ville a contribué à l'augmentation de la population. La densité de la population dans les quartiers Elig Effa et Melen était comprise entre 160 et 320 habitants/ha en 1976. Entre 1987 et 2000, les données disponibles suggèrent que la population du bassin versant a au moins doublé. Depuis 1960, l'augmentation de la population s'est faite dans un contexte d'absence de maîtrise des autorités en matière d'occupation du bassin versant. Des zones d'habitation densément peuplées ont été créées sans infrastructures urbaines, en particulier celles destinés à la collecte et à l'épuration des eaux usées.

L'évolution des modes de consommation et certains comportements de la population peuvent expliquer les profils de certains contaminants. L'analyse de la gestion des effluents montre que les activités domestiques liées à l'hygiène corporelle et à l'entretien des logements peuvent être des sources de contaminants comme les parabènes et les alkylphénols. Les parabènes sont présents dans les produits de soins corporels. La Figure 79 compare l'évolution de la population de la partie amont du bassin versant de la Mingoa et celle de la concentration en MeP, entre 1952 et 2010. Globalement, l'augmentation de la concentration de MeP est observée en même temps que celle de la population. Ce contaminant peut être utilisé comme traceur des activités domestiques.

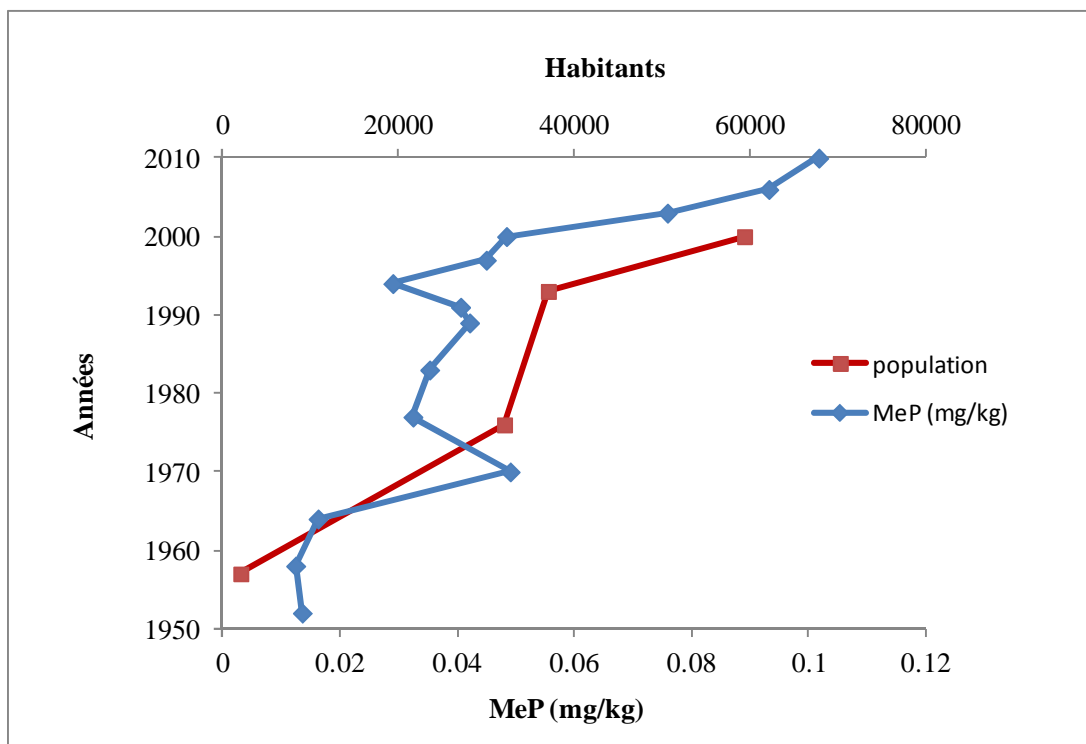


Figure 79 : Evolutions de la population de la partie amont du bassin versant de la Mingoa, et de la concentration de MeP dans la carotte WP017 entre 1952 et 2010

Entre 2000 et 2010, la concentration de MeP dans les sédiments double en passant de 0,05 à 0,1 mg.kg⁻¹. Cette augmentation rapide peut être expliquée par le développement du marché des cosmétiques (crèmes corporelles, savons, dentifrices, shampooings) au cours de cette décennie. En 2006, la mission économique française au Cameroun a estimé la croissance du secteur à 13% par an. La valeur des importations était déjà passée de 4,4 millions de dollars US en 2000 à 7,8 millions de dollars US en 2003 (Akouemo Sonkeng Nguedia, 2006). L'arrivée au Cameroun de leaders français de la grande distribution comme Casino en 2008, est venue étoffer l'offre des produits disponibles. D'autre part, d'après (Amougou, Dzego *et al.*, 2009), les arrondissements de Yaoundé 2 et de Yaoundé 6 qui abritent la partie amont du bassin versant, seraient d'importants sites de consommation des cosmétiques dans la ville de Yaoundé. Les alkylphénols sont des produits de dégradation des alkylphénols éthoxylates utilisés notamment dans la formulation des détergents (Ying, Williams *et al.*, 2002). Ces micropolluants peuvent être introduits dans le milieu naturel via l'eau de lessive, de vaisselle ou de ménage.

D'autres contaminants comme les HAP peuvent également être produits par les activités domestiques. L'enquête que nous avons menée en 2009 auprès de 30 ménages du bassin versant a indiqué que 57% utilisent le bois pour la cuisson des aliments, 77% le gaz et 17% le pétrole. La proportion élevée obtenue pour le gaz est à nuancer. Les problèmes d'accès à cette source d'énergie, liés principalement à l'organisation de la vente, font que le bois, et le pétrole restent très utilisés par les ménages (Mbodiam, 2010). L'analyse des sources de HAP montre qu'ils peuvent être produits par la combustion de la biomasse et des combustibles fossiles (charbon et pétrole brut en particulier dans le cas de la carotte WP017). Les HAP peuvent également être produits par l'incinération des déchets qui s'accumulent dans les zones du bassin versant non desservies par la société HYSACAM en charge de la collecte.

Le troisième facteur est *le développement des infrastructures en lien avec le contexte économique*. A partir des années 1970, dans un contexte de prospérité économique et dans le cadre de la modernisation de la ville de Yaoundé, de nombreux chantiers ont été entrepris (construction des bâtiments administratifs et d'habitations, développement des services de distribution d'eau, d'électricité, et routes). Dans le bassin versant de la Mingoa, (Franqueville, 1984) rapporte que le centre administratif a été un des principaux sites en chantier. De nouveaux bâtiments ont été construits pour abriter les ministères et les délégations administratives. Des routes ont été construites pour rendre cette zone accessible. Les chantiers ont été arrêtés par la crise économique qui a officiellement débuté en 1987, et s'est achevée à la fin des années 1990. Pendant la première décennie des années 2000, aucun chantier majeur n'a été réalisé dans le bassin versant de la Mingoa. En absence d'industries, la construction et le transport peuvent expliquer l'évolution des concentrations des micropolluants dans les sédiments du lac Municipal.

o La construction

L'enrichissement précoce des sédiments du lac Municipal en Cd dès 1952 peut être lié à son utilisation comme colorant dans les peintures rouges et jaunes (Sorme and Lagerkvist, 2002). Dès sa création, le lac a été un site de sports nautiques. Il est probable que la peinture utilisée sur les bateaux contenait du Cd. A partir de 1964 après l'acquisition de l'indépendance, l'enrichissement des sédiments en Cd s'accompagne par celui du Zn et du Cu. Le Zn est très utilisé pour la galvanisation des structures métalliques du mobilier urbain. Le lessivage des toitures en tôles du bassin versant de la Mingoa (MINDUH, 2009) est probablement la principale source de Zn dans le milieu récepteur. Le Cd est une impureté présente dans le Zn (Sorme and Lagerkvist, 2002). Le Tableau 57 présente la variation temporelle de la corrélation entre les concentrations de Cd, et de Zn. La corrélation la plus importante est observée entre 1964 et 1991 ($r > 0,9$). Elle suggère que le Zn est la principale source de Cd pendant cette période de forte urbanisation. Après 1991, l'enrichissement des sédiments en Zn et en Cd évolue peu, mais la corrélation entre les deux ETM diminue ($r = 0,51$). Cette évolution de la liaison entre le Cd et le Zn peut être liée à l'utilisation de Zn mieux raffiné. Le Cd est présent à 0,5% dans du Zn pur à 99%, et à 0,003% dans du Zn de pureté 99,99% (Gromaire-Mertz, 1998).

Tableau 57 : Evolution de la corrélation entre le Cd et le Zn de 1952 à 2010

	1952-1964	1964-1991	1991-2010
r	0,57	0,99	0,51

La construction est également une source potentielle de Cu. Il peut être utilisé dans la plomberie (Sorme and Lagerkvist, 2002) ou dans les câbles électriques (Moran, 2004).

La peinture peut être une source de Pb dans le milieu naturel. Aux Etats Unis, une étude menée par l'agence américaine de protection de l'environnement (EPA, 1998) montre que les sols situés à proximité des maisons construites avant les années 1970, présentent une contamination élevée en Pb par rapport à des sols proches de maisons récentes. Après les années 1970, la réglementation américaine a supprimé l'utilisation des peintures à base de plomb dans le cadre de la construction. Au Cameroun, aucune réglementation n'existe. En 2011, une étude a montré la présence de Pb dans les peintures et les antirouilles vendus au Cameroun (CREPD, 2011). Les auteurs indiquent que les peintures fabriquées au Cameroun contiennent du Pb à une concentration 5000 fois plus élevée que la valeur standard de 90 ppm fixée par la législation américaine pour l'identification des peintures à Pb.

Les PCB peuvent être émis par les équipements électriques comme les transformateurs. Les relations commerciales étroites entre la France et le Cameroun liées à l'histoire coloniale font supposer que les appareils électriques contenant des PCB étaient principalement importés de France. Les PCB y ont été interdits en 1987 (Jung, 2009). On peut supposer que le Cameroun a indirectement été soumis à cette réglementation. Il est possible qu'entre 1987 et 1991, les stocks de matériels encore disponibles ont été utilisés dans le cadre des chantiers de modernisation. Entre 1991 et 2010, la concentration en PCB reste constante dans les sédiments. Cela suppose l'existence de sources diffuses de PCB. Ils peuvent provenir de la remise en circulation par volatilisation des stocks environnementaux.

- Le transport

Le Cu, le Pb, et les HAP peuvent être émis par le trafic automobile.

Les données de la littérature sur le parc automobile de la ville de Yaoundé indiquent la variation des nouvelles immatriculations annuelles entre 1961 et 2006 (Matcheubou, Elambo Nkeng *et al.*, 2009). Il s'agit de véhicules importés, dont plus de 60% ont plus de 10 ans. A partir de ces informations, nous avons estimé la variation du nombre de voitures en circulation dans la ville entre 1960 et 2006, en émettant comme hypothèse que la durée moyenne de circulation d'un véhicule est de 10 ans. Nous avons utilisé la relation suivante :

$$V_n = V_{n-1} + I_n - V_{n-10}$$

Avec V_n , le nombre total de véhicules mis en circulation pendant l'année n , V_{n-1} le nombre de véhicules mis en circulation pendant l'année $n-1$, I_n le nombre de nouvelles immatriculations de l'année n , et V_{n-10} le nombre de véhicules mis en circulation pendant l'année $n-10$.

D'après la littérature, près de 50% du Cu d'origine anthropique proviendrait de l'usure des freins (Davis, Shokouhian *et al.*, 2001; Moran, 2004).

La Figure 80 compare la concentration de Cu avec le nombre de voitures en circulation. La contamination des sédiments par le Cu est représentative de l'évolution du parc automobile à l'échelle de la ville. Les particules émises par l'usure des freins ont des diamètres inférieurs à 10 μm . Par conséquent la voie aérienne est un des principaux modes de dispersion du Cu dans l'environnement urbain (Moran, 2004).

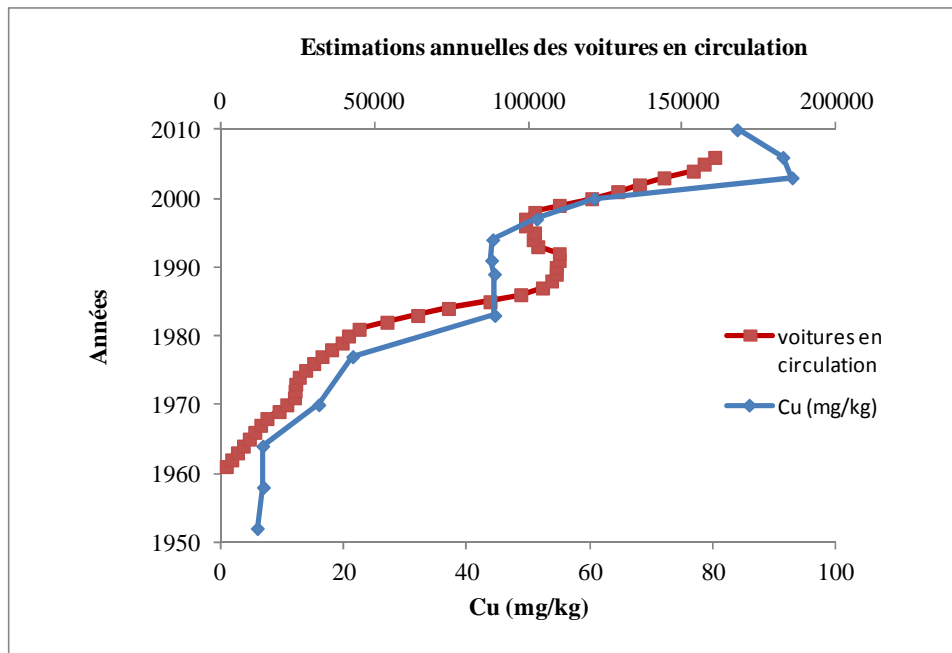


Figure 80 : Superposition du profil de concentration de Cu avec l'évolution annuelle des voitures en circulation dans la ville de Yaoundé (d'après (Matcheubou, Elambo Nkeng *et al.*, 2009; Tamo Tatietsse, 2008))

Au Cameroun, le secteur des transports consomme deux fois plus de produits pétroliers que l'industrie (Matcheubou, Elambo Nkeng *et al.*, 2009). Par exemple en 2000, 62% de la consommation de combustibles fossiles était liée au transport. Depuis 1987, la consommation d'essence est supérieure à celle du gasoil. Contrairement aux pays développés dans lesquels l'utilisation de l'essence plombée a été supprimée à partir des années 1980 (EPA, 1998), elle ne le serait que depuis 2005 au Cameroun. La Figure 81 illustre les variations du nombre de voitures en circulation, de la consommation d'essence à l'échelle de la ville de Yaoundé, et de la concentration de Pb dans les sédiments du lac.

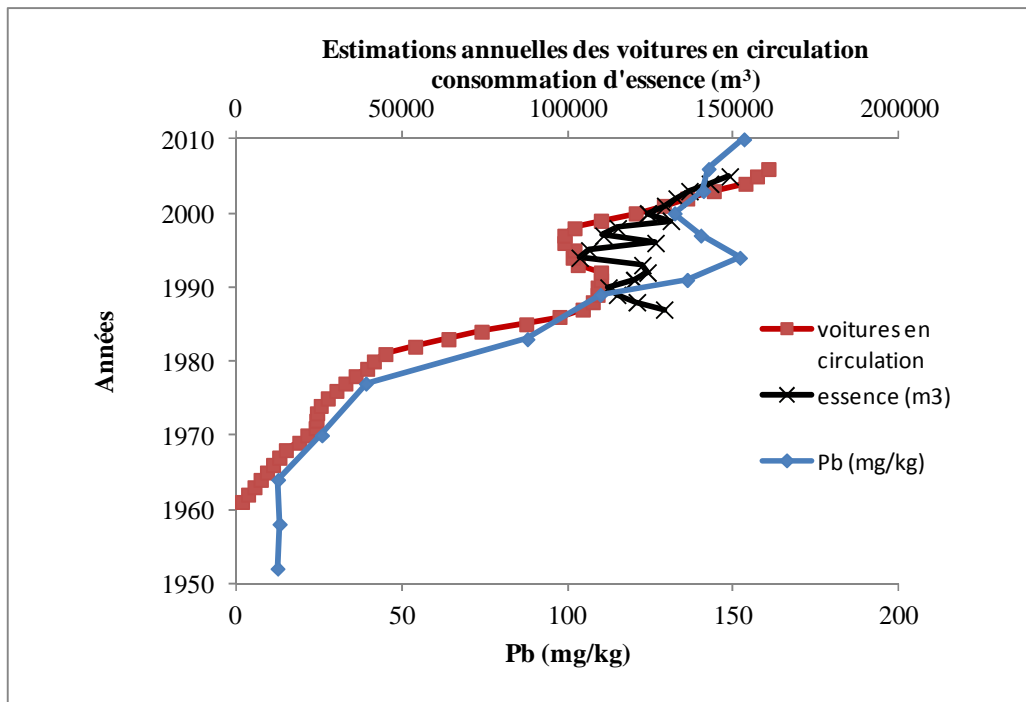


Figure 81 : Superposition du profil de concentration de Pb avec le nombre de véhicules en circulation et la consommation d'essence à Yaoundé (à partir de (Matcheubou, Elambo Nkeng *et al.*, 2009; Tamo Tatietsé, 2008))

La concentration de Pb et le nombre de voitures en circulation évoluent de la même façon entre 1960 et 2006. On observe un léger décalage entre l'augmentation du nombre de voitures en circulation (en 1992 et 1998), et celle de la concentration de Pb (1994 et 2000). Ce décalage est cohérent lorsqu'on considère le délai entre l'émission du micropolluant et son introduction dans le milieu récepteur. De même, lorsqu'on analyse la consommation d'essence et la concentration de Pb entre 1987 et 2005, la consommation d'essence atteint un premier palier vers 1993, avant le premier pic de concentration en Pb (1994). Après une légère baisse, les deux paramètres évoluent de nouveau à la hausse à partir de 1999 pour l'essence, et de 2000 pour le Pb. Après 2005, la concentration de Pb augmente mais plus faiblement. Il est possible que le stock de Pb présent dans l'environnement urbain ne permette pas encore d'observer l'impact de l'introduction de l'essence sans plomb. Une explication complémentaire pourrait venir du recyclage de batteries de voitures à proximité du lac constaté par (Ekengele Nga, Myung Chae *et al.*, 2008).

L'analyse des sources de HAP que nous avons menée a montré qu'ils pouvaient être produits par la combustion du diesel ou du pétrole brut. La Figure 82 montre une comparaison entre la consommation de gasoil et la concentration de HAP. La consommation de gasoil atteint un premier palier en 1989, à la même période que le premier pic de concentration en HAP (sédiments datés à 1991). Après un plateau, les deux paramètres évoluent de nouveau à la hausse dès le début des années 2000. Comme dans le cas du Cu et du Pb, on observe un décalage entre la consommation de gasoil et la concentration de HAP.

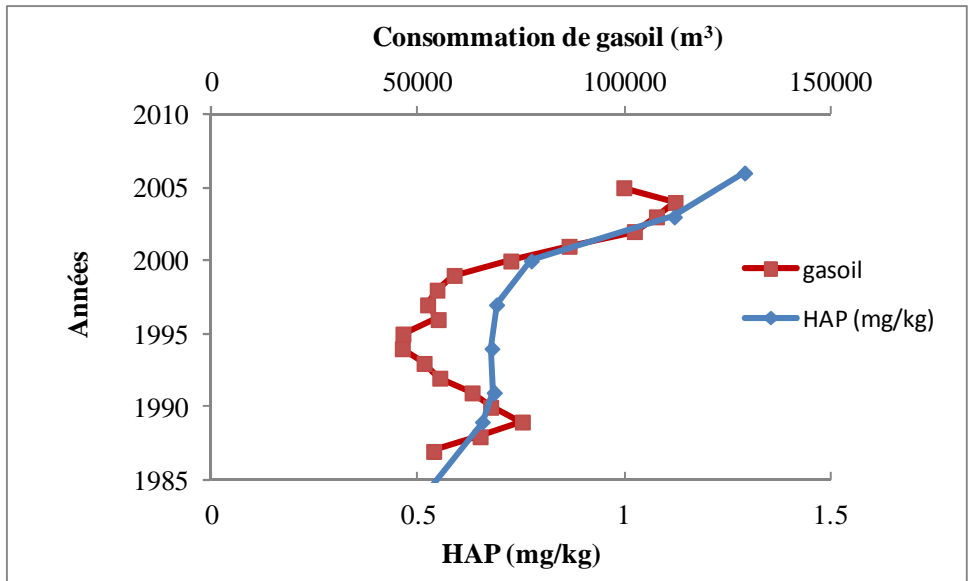


Figure 82 : Superposition du profil de concentration de HAP avec la consommation de gasoil à Yaoundé entre 1985 et 2000 (à partir de (Matcheubou, Elambo Nkeng et al., 2009))

L'analyse de la corrélation des concentrations de HAP et de Pb entre 1952 et 2010 indique que les sources des deux contaminants sont probablement liées ($r > 0,9$). Cela suggère que le trafic automobile est une source commune.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Ce travail de thèse visait à analyser dans le temps, la dynamique du développement urbain du bassin versant de la rivière Mingoa et son impact sur les concentrations en micropolluants dans le lac Municipal de la ville de Yaoundé (Cameroun). L'approche basée sur l'étude des archives sédimentaires a été utilisée.

Les archives sédimentaires dans les milieux aquatiques africains sont rares. Cela est lié aux verrous financiers et technologiques rencontrés dans le cadre de la recherche en Afrique. Les coûts de prélèvement des carottes de sédiments peuvent être très élevés. Dans cette étude, la fabrication d'un carottier manuel par des artisans locaux a permis de réduire les coûts de ce type d'équipement.

La détermination de tendances temporelles a nécessité la datation des sédiments par le ^{210}Pb et le ^{137}Cs . Le continent africain ayant été peu exposé aux retombées atmosphériques de ^{137}Cs issues des tests nucléaires et de l'accident de Tchernobyl, la mesure du ^{137}Cs n'a pas pu être exploitée. La datation a dû être contextualisée avec la date de création du lac. Et l'analyse de plusieurs paramètres comme la granulométrie, la composition minérale et les éléments métalliques a permis de compléter les données fournies par la mesure du ^{210}Pb .

L'étude des carottes sédimentaires a permis de retracer les apports en micropolluants organiques et métalliques depuis la création du lac Municipal en 1952. Trois groupes de contaminants ont été identifiés en fonction de leurs sources :

- le premier groupe est formé par le NP, le MeP et le triclosan. Des enquêtes menées auprès des ménages et des commerçants du bassin versant ont permis de lier ces composés à l'utilisation des détergents et des produits de soins corporels.

En absence d'industries dans le bassin versant, les eaux usées domestiques et les eaux des laveries ont été identifiées comme des sources de NP, à cause de l'utilisation des détergents. Dans le cas du MeP, nous avons observé que sa concentration augmente en même temps que la population. Le triclosan, également présent dans les produits de soins corporels n'a été observé que dans une des trois carottes prélevées dans le lac. Cependant, son profil indique une augmentation de la concentration au cours du temps.

La population du bassin versant de la Mingoa ayant majoritairement des revenus faibles, l'augmentation des concentrations de ces trois groupes de contaminants dans les sédiments, particulièrement du MeP à partir des années 2000, illustre la démocratisation d'un mode de consommation typique des pays occidentaux, jusque là réservé à une population aisée. L'offre des détergents et des produits de soins corporels devient plus importante, et l'accès au plus grand nombre est facilité.

- Le second groupe formé par le Cd, le Zn et les PCB, a été lié aux activités de construction dans le bassin versant.

A l'exception du Cd dont la concentration augmente dès 1952, on observe une augmentation des concentrations en polluants dans les sédiments à partir des années 1960, début de la période post coloniale et de l'urbanisation du bassin versant. Globalement, les concentrations ont suivi l'évolution de l'urbanisation jusqu'au début des années 1990. A cette période, les grands travaux d'aménagement du bassin versant ont été arrêtés à cause de la crise économique. Ils n'ont pas été relancés depuis.

- Le troisième groupe formé par le Cu, le Pb et les HAP, a été lié au trafic automobile à l'échelle de la ville de Yaoundé.

La concentration en Cu augmente comme le parc de véhicules en circulation dans la ville. Nous avons fait le même constat pour la concentration en Pb, dont l'évolution suit également celle de la consommation d'essence entre 1987 et 2005. Sur la même période, la concentration en HAP dans les sédiments a été reliée à la consommation de gasoil.

Les données sur le NP, les parabènes ou le triclosan dans l'environnement africain sont rares. Nous avons trouvé une seule référence sur le NP en Afrique du Sud. La comparaison des concentrations de MeP et de triclosan a été faite avec des sites situés en Amérique et en Europe. Les concentrations de ces trois contaminants dans le lac sont plus élevées. Nous l'expliquons par le fait que parmi tous les sites comparés, le lac Municipal est le seul à avoir un apport en eaux usées non traitées.

Les concentrations de HAP sont plus faibles que celles mesurées dans d'autres régions africaines ayant un développement industriel plus important (Afrique du Sud, Nigéria), alors que celles des PCB et des ETM sont du même ordre de grandeur.

Afin d'estimer les risques potentiels encourus par les écosystèmes et par conséquent pour la santé humaine, les concentrations de contaminants ont été comparées aux valeurs guides internationales. Nous avons constaté que les concentrations de tous les micropolluants organiques étudiés étaient très faibles et par conséquent les risques encourus par la faune aquatique aussi. Par contre, les concentrations d'ETM sont situées entre les valeurs guides américaines ERL et ERM. Elles représentent donc un risque potentiel pour l'écosystème, et doivent être surveillées.

L'approche de cette étude ouvre des perspectives de travail visant à :

- une meilleure connaissance des sources urbaines des micropolluants et de leur évolution. Par exemple dans le cas des HAP, l'analyse des ratios d'isomères pourra être utilisée pour déterminer les signatures pyrolytiques ou pétrolières. Dans le cas du Pb, l'analyse des ratios d'isotopes pourra permettre d'identifier une signature industrielle ou liée au transport (Ayrault, Bonté *et al.*, 2008).
- une meilleure connaissance du devenir des micropolluants qui peuvent être introduits par l'eau (eau usée, eau de ruissellement) et par les retombées atmosphériques sèches et humides. Cela implique également l'étude d'autres compartiments naturels comme les sols et l'atmosphère. Dans les régions caractérisées par une pluviométrie importante, l'impact des pluies devra être pris en considération dans l'analyse de la contamination à cause du lessivage des surfaces urbaines imperméabilisées (routes, bâtiments, toitures), et de la variation du flux de matières en suspension.
- avoir un recul suffisant par rapport aux risques encourus par les écosystèmes, et par ricochet par les sociétés humaines du point de vue de la santé publique et de l'économie.

Les parcours historiques des villes africaines : colonisation, indépendance, augmentation de la population, urbanisation, développement des activités économiques, font supposer des tendances similaires d'évolution de la contamination de l'environnement aquatique. Dans le cas des HAP, une concordance a été observée entre le lac Municipal et le lac Zeekoev en Afrique du Sud (Das, Routh *et al.*, 2008b) : avec peu d'apports pendant la période coloniale, et une tendance à la hausse avec l'urbanisation en période post coloniale.

Pour pouvoir confirmer cette hypothèse, il serait nécessaire d'entreprendre ce type d'évaluations des systèmes récepteurs dans plusieurs villes du continent.

Les archives sédimentaires peuvent également servir à faire ou à apprécier des choix d'aménagements urbains et des décisions réglementaires.

Dans cette étude, nous n'avons pas observé l'impact du retrait de l'essence plombée réalisé en 2005 au Cameroun. Un suivi régulier des flux de Pb dans les sédiments pourrait être effectué sur plusieurs années. Le Pb tétraéthyle étant émis dans l'atmosphère, il serait également intéressant d'étudier ce compartiment et de croiser les informations avec celles obtenues dans les sédiments pour apprécier l'impact de cette décision.

En Afrique, des doutes peuvent être émis sur la qualité des produits manufacturés (produits de soins corporels, produits ménagers, produits pharmaceutiques). Par ailleurs, l'évolution des modes de consommation favorise l'exposition des écosystèmes et des populations à différents contaminants notamment à ceux susceptibles d'être des perturbateurs endocriniens. Contrairement à d'autres régions du monde dans lesquelles des choix d'aménagements urbains et des décisions réglementaires ont été adoptés pour réduire voire éliminer leurs émissions, jusqu'à présent peu d'initiatives ont été prises en Afrique. La fréquence des travaux doit donc être développée pour informer et sensibiliser les décideurs, afin que ces derniers tiennent compte de ces informations lors de l'élaboration des projets urbains, et dans le cadre de la gestion des ressources naturelles et de la protection de la santé publique.

ANNEXES

Enquêtes ménages et commerces au sein du bassin versant de la rivière Mingoa sur la gestion de l'eau usée et des déchets, sources potentielles de la pollution chimique de l'eau

L'urbanisation s'accompagne d'une augmentation de la production de substances chimiques exogènes au milieu naturel récepteur. Ces produits peuvent être aussi bien issus du transport (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, métaux lourds), des productions industrielles (Polychlorobiphényles, Alkylphénols), que des produits de soins corporels et d'entretien domestique (Triclosan, Parabènes). Ces contaminants sont connus sous le nom de substances prioritaires ou émergentes et peuvent faire l'objet de réglementations internationales.

Mais contrairement aux pays développés, l'Afrique ne possède pas de systèmes d'épuration fonctionnels urbains pour les eaux usées et pluviales contaminées par ces substances (Nyenje, Foppen *et al.*, 2010) qui vont donc directement dans le milieu récepteur.

Dans le cadre d'une thèse qui vise à préciser sur le cas de la ville de Yaoundé (Cameroun), l'impact des dynamiques urbaines sur la qualité du lac Municipal situé à l'aval du bassin versant urbain de la rivière Mingoa, ce travail d'enquêtes de terrain doit permettre d'analyser le fonctionnement du bassin versant pour faire le lien avec les contaminations observées sur site.

L'objectif des enquêtes est de répondre aux questions suivantes :

- Comment sont gérées les eaux usées et pluviales susceptibles de contenir des contaminants ?
- Comment sont gérés les déchets susceptibles de contenir des contaminants ?
- Les populations et les commerçants du bassin versant de la rivière Mingoa utilisent – ils des produits chimiques contenant les contaminants ciblés par l'étude ?

Site d'étude

Le bassin versant de la rivière Mingoa est situé dans l'ouest de la ville de Yaoundé. Sa superficie est de 37 ha (Ngnikam, Mougoue *et al.*, 2007). Il englobe dans sa partie amont, certains des quartiers populaires les plus anciens de Yaoundé à savoir Elig Effa, Messa, et Melen. La partie aval abrite le centre administratif composé de la majorité des ministères (Franqueville, 1984).

Sa partie amont (Figure 83) a le plus d'impact sur la qualité de l'eau de surface. La crise économique et la faible capacité d'anticipation des autorités municipales ont entraîné l'occupation des fonds marécageux de vallées, non aménagés. Depuis plusieurs décennies, des densités de population supérieures à la moyenne de la ville y sont relevées (Tchotsoua, 1994).

Le Lac Municipal de Yaoundé est un lac urbain artificiel peu profond. Il a été créé en 1951, après la construction d'un barrage sur le cours de la Mingoa. Situé près des quartiers résidentiels, il a été pendant de nombreuses années un atout esthétique, touristique, culturel et social pour la ville de Yaoundé. Il a encore aujourd'hui malgré la dégradation de la qualité de son eau, un rôle économique dans la ville en tant que site de pêche. Il a été intégré dans

l'important chantier de réaménagement de l'espace urbain engagé depuis quelques années par les autorités locales.

La superficie initiale du lac est d'environ 80000 m² (Kemka, Njine *et al.*, 2006). Elle s'est progressivement réduite à cause du développement des macrophytes.

(Kemka, Njine *et al.*, 2006) ont classé le lac dans la catégorie des écosystèmes hyper-eutrophes. Ils attribuent cet état de pollution à un apport important de nutriments dans le lac par l'eau usée provenant du bassin versant.

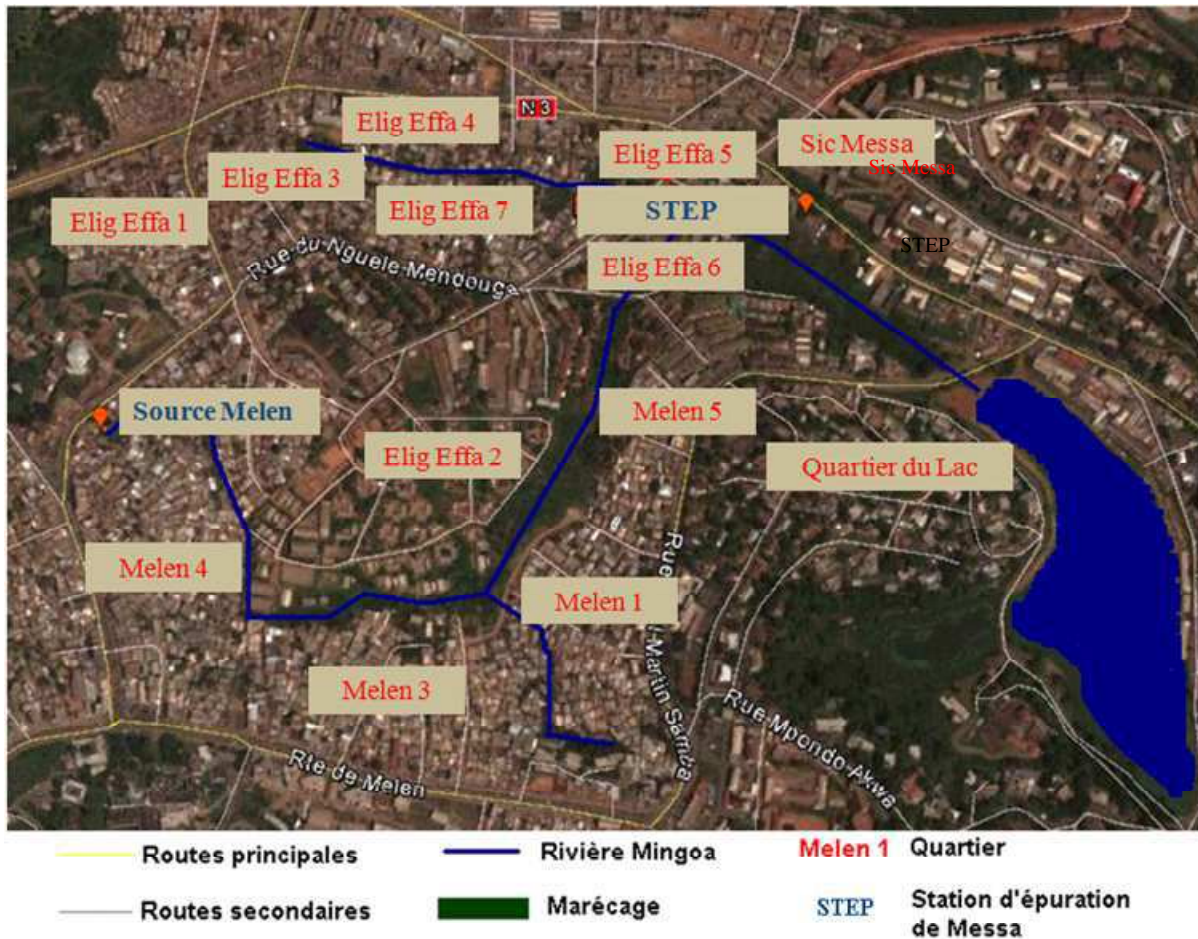


Figure 83 : Partie amont du bassin versant de la rivière Mingoa (Google maps modifié, 2009)

Méthodologie

Deux enquêtes ont été menées aux mois de septembre 2008 et d'août 2009. Au total, 67 ménages et 35 commerces ont été interrogés au hasard dans les quartiers Melen, Elig effa et Messa.

La méthodologie d'enquête a consisté en l'utilisation de questionnaires individuels. Celui utilisé lors de la première enquête a été difficilement applicable aux commerces. Lors de la seconde campagne, un questionnaire a été conçu par catégorie enquêtée : ménages et commerces. Ils sont présentés à la fin de ce document.

Il est à noter une différence entre les deux campagnes d'enquêtes : la distance des personnes interrogées à la rivière Mingoa. Pendant la première campagne en 2008, nous avons travaillé au plus près de la rivière. Tandis qu'au cours de la seconde campagne en 2009, les enquêteurs sont restés près des voies principales.

La saisie et le traitement des données ont été réalisés sur Excel.

Résultats

Les ménages

Nous avons interrogé 37 personnes lors de la première enquête et 30 lors de la seconde.

Les ménages sont composés de plus de 5 personnes. Près de 72% des ménages vivent dans des maisons.

Depuis plusieurs décennies, le tissu urbain du bassin versant de la Mingoa est caractérisé par un habitat individuel de type horizontal. La faible proportion d'immeubles est représentée par les lotissements sociaux construits par la société Immobilière du Cameroun (SIC), dans le quartier Grand Messa.

- **Approvisionnement en eau et son utilisation**

La Société Nationale des Eaux du Cameroun (SNEC), devenue Camerounaise des eaux depuis 2007, est le principal fournisseur d'eau des ménages enquêtés (Figure 84). Les usagers peuvent être directement raccordés au réseau et disposer d'un ou plusieurs robinets chez eux, ou avoir accès à l'eau via des robinets publics ou des revendeurs. Notons que la part d'utilisation du réseau de la SNEC augmente avec la proximité des routes principales.

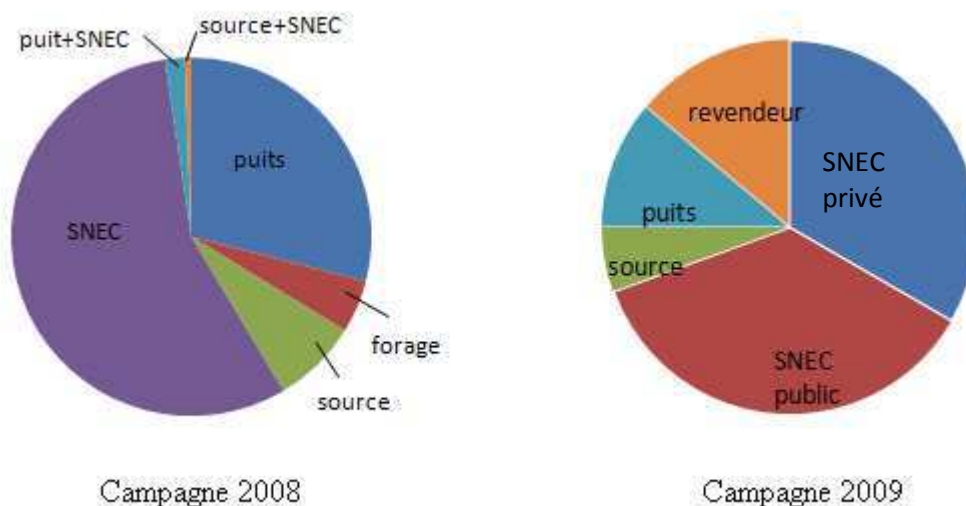


Figure 84 : Approvisionnement en eau dans le bassin versant de la Mingoa

L'utilisation non négligeable du puits pourrait s'expliquer par la faible modification des habitudes des populations au cours des deux dernières décennies. En effet, (Franqueville, 1984) indiquait que dans les années 1970, dans les zones identiques à notre site d'étude, la

desserte en eau étant médiocre, le quart des ménages s'approvisionnait au niveau de puits souvent collectifs.

- **Systèmes d'assainissement et gestion de l'eau usée**

Près 75% des ménages enquêtés sont équipés de latrines : (Figure 85).

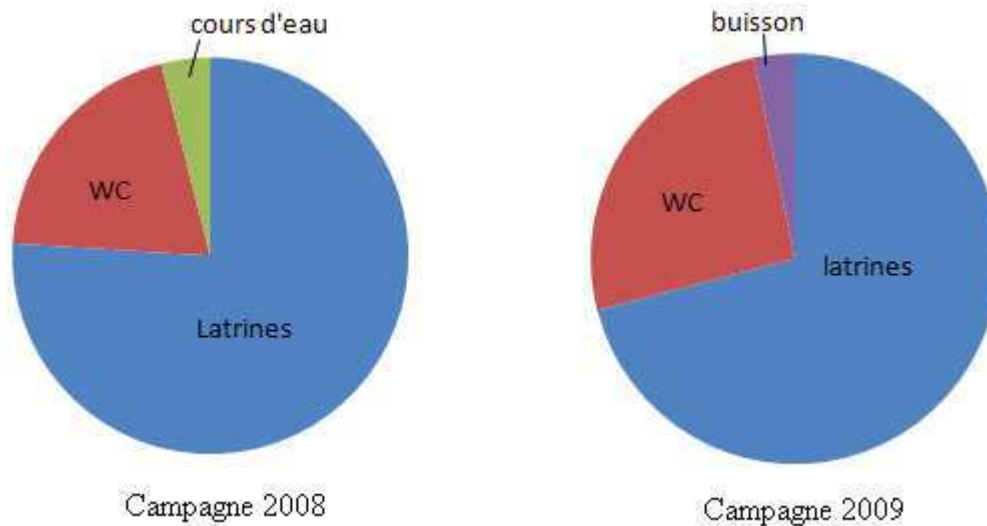


Figure 85 : Systèmes d'assainissement disponibles

En matière de gestion des eaux usées, 98% des ménages de la ville de Yaoundé étaient équipés d'un système d'assainissement individuel en 2001 (Oliete Josa, 2002). Dans les habitations des quartiers planifiés, il s'agit en général d'une fosse septique pour l'évacuation des eaux vannes et d'un puisard pour l'évacuation des eaux grises ; tandis que dans les quartiers pauvres il s'agit d'une latrine simple pour les excréta. L'assainissement collectif (réseau d'égout, station d'épuration,) est moins répandu (5% de la population) et non fonctionnel. Il s'est développé dans les quartiers construits par la SIC, et reste incompatible avec les capacités techniques, matérielles et financières des municipalités.

En 2008, lors de la première campagne, 30% des ménages étaient équipés d'une fosse. Nous avons trouvé une proportion de 50% pendant la campagne de 2009. Nous avons interprété cette différence entre les deux campagnes par le niveau de revenus des ménages, et la proximité des habitations avec la rivière Mingoa. L'eau du bain est majoritairement éliminée vers la fosse, contrairement à l'eau usée de la lessive, de la vaisselle ou du ménage. Nous avons observé que les habitations avaient des cours où les trois dernières activités citées sont en général effectuées. L'eau usée est le plus souvent versée dans les rigoles qui la dirigent à l'extérieur de la concession ou du groupe de concessions.

Le reste des ménages non équipés rejettent l'eau usée dans le milieu. D'après nos observations de terrain, pour assurer le drainage de l'eau, un réseau de rigoles a été construit dans l'ensemble du bassin versant. Il collecte les eaux usées et les eaux de pluies par parcelles d'habitations et les dirige vers la rivière Mingoa.

- **Gestion des déchets**

Les déchets solides de près de 80% des ménages enquêtés sont gérés par un tiers (bac à ordures de la compagnie Hysacam et précollecte – prestataires associés à Hysacam). Les 20% restants jettent leurs déchets le plus souvent à proximité de la rivière Mingoa ou dans des décharges à ciel ouvert situées à proximité des habitations (Figure 86). Dans les quartiers Melen et Elig Effa, nous avons observé par endroit un rétrécissement conséquent du lit de la rivière. Dans le cadre d'un programme de reconstruction de cette partie de la ville, plusieurs habitations situées de part et d'autre du bras de la rivière traversant le quartier Elig Effa, ont été détruites au début de l'année 2010.

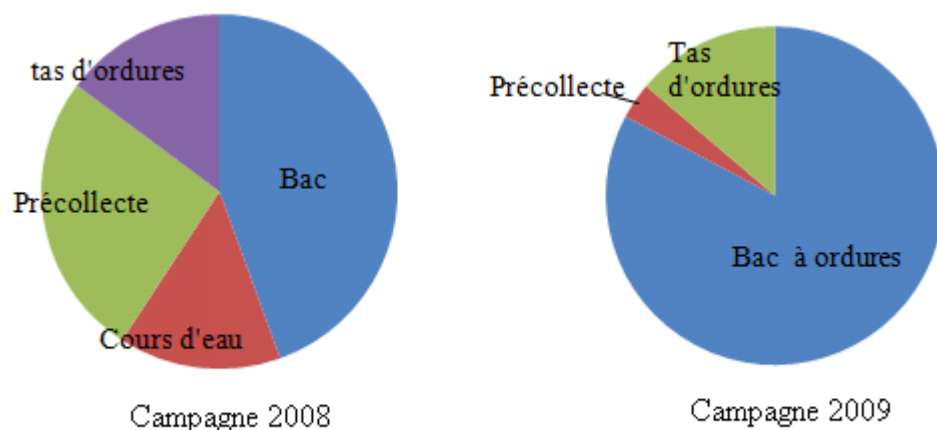


Figure 86 : Gestion des déchets par les ménages dans le bassin versant de la Mingoa

- **Utilisation des produits de soin corporels et d'entretien ménager contenant les polluants ciblés**

Campagne 2008

Afin de savoir si les populations du bassin versant utilisent des produits contenant des parabènes ou du triclosan, nous avons demandé aux personnes interrogées de nous citer les marques des produits qu'elles achètent pour la toilette (savons et lait corporel), pour le ménage, pour la vaisselle, et pour la lessive (Tableau 58).

Tableau 58 : Réponses des enquêtés sur les marques de produits utilisés

Savon	Lait corporel	Produits d'entretien ménager - détergent
	72 heures	
	Snonas	
	Buti Wird	
Extrapur	Lux	
Santex	Dove	
CCC	Bébé Cahui	Blue
Pharmapur	Nivéa	Omo
Cladodor	Carottis	Eau de javel
Ciment	Sublime Clair	Laver laver
Nosa	Immédiat Clair	Venus
Promo	Idole	
Savon rouge	Lamo	
Le chat	Poison	
	Huile de palme	
	Clairissime	
	Klorane	

D'après cette liste, et à l'aide du site Internet « le flacon », qui fournit des informations sur la composition des produits de soins cosmétiques, seuls les laits de toilette de la marque Nivéa ont pu être classés parmi les produits contenant des parabènes. Certains produits n'étant vendus que localement (savons CCC, pharmapur ; détergents blue, laver laver), et il a été difficile de déterminer leur composition. Il en a été de même pour la composition des nombreux cosmétiques destinés au blanchiment de la peau.

Pour les produits d'entretien et détergents, nous n'avons pas trouvé d'outils similaires au site Internet « le flacon », accessibles au grand public, pour déterminer leur contenu en composés ciblés comme les alkylphénols.

Campagne 2009

Nous avons imposé une liste de produits aux ménages enquêtés créée à partir de la liste de produits obtenue lors de la première campagne d'enquêtes. Nous y avons ajouté des marques de dentifrices contenant, d'après le site Internet « le flacon », des parabènes et du triclosan. Les réponses obtenues sont présentées dans le Tableau 59.

Tableau 59 : Produits utilisés par les ménages enquêtés

Marques	Réponses des enquêtés	Remarques
Savons		
CCC	oui	La moitié des ménages enquêtés achètent d'autres marques en plus des marques proposées par l'enquête
Savon rouge	oui	
Promo	non	
Pharmapur	oui	
Cindy	non	
Ciment	non	
Cladodor	non	
Santex	oui	
Nosa	non	
Laits corporels		
Nivéa (répertorié sur le site le flacon parmi les marques contenant des parabènes)	oui	80% des personnes interrogées utilisent d'autres marques en plus de celles proposées par l'enquête.
Carottis	oui	
72 heures	non	
Lamo	oui	
Immédiat claire	oui	
Sublime clair	oui	
Lux	non	
Clairissime	oui	
Dove	oui	
Dentifrices		
Signal (répertorié sur le site le flacon parmi les marques contenant les parabènes et le triclosan)	oui	30% des ménages utilisent d'autres marques en plus de celles proposées par l'enquête.
Colgate ((répertorié sur le site le flacon parmi les marques contenant les parabènes et le triclosan)	oui	Les marques signal et Colgate sont les plus utilisées par les ménages enquêtés.
Email diamant	non	
Fluocaril	oui	
Détergents lessive		
Blue	oui	Plus de 35% des ménages enquêtés utilisent d'autres marques en plus de celles proposées par l'enquête.
Omo	oui	
Nil	non	Le détergent Blue et le savon CCC sont les produits les plus utilisés par les ménages de l'enquête
Laver laver	oui	
CCC	oui	
Pax	oui	
Eau de javel	oui	
Détergents vaisselle		
Blue	oui	87% des ménages interrogés utilisent le savon CCC pour la vaisselle.
Omo	non	
Nil	non	13% utilisent des produits qui ne sont pas proposés dans l'enquête
Laver laver	non	
CCC	oui	
Pax	non	
Détergents ménage		
Blue	oui	20% des ménages interrogés utilisent d'autres produits. Parmi eux, la moitié achète d'autres marques en plus de celles proposées dans l'enquête.
Omo	oui	
Nil	non	
Laver laver	non	Blue est le détergent le plus utilisé pour le ménage par les ménages enquêtés.
CCC	oui	
Pax	oui	
Eau de javel	oui	

D'après les réponses obtenue sur la gestion de l'eau usée, l'impact de celle issue du ménage, de la vaisselle et de la lessive sur l'environnement aquatique semble être le plus important.

L'eau usée provenant de la toilette corporelle (contenant savons et dentifrices) peut être considérée comme source de parabènes et de triclosan dans l'environnement aquatique.

Les commerces

35 commerces ont été enquêtés dans les quartiers Elig Effa, Melen, et Messa (Tableau 60). Il s'agit de petits commerces de proximité, représentatifs des commerces présents au sein du bassin versant.

Tableau 60 : Catégories de commerces enquêtés

	Bar	Restaurants	Salons de coiffure	Quincaillerie	Laveries	Fleuriste	Pressing	Débites de boisson	Garages	Art plastique	boutiques
Campagne 2008	1	2	3	1	1	2	0	0	1	0	5
Campagne 2009	4	3	4	0	2	0	1	1	3	1	0
Total	5	5	7	1	3	2	1	1	4	1	5

- **Accès et utilisation de l'eau**

Nous présentons uniquement les résultats de la seconde campagne, étant donné que le questionnaire de la première campagne était difficilement applicable aux commerces. Sur les 19 commerces, 17 utilisent l'eau dans le cadre de leur activité commerciale. Le réseau de la SNEC est comme dans le cas des ménages le mode d'approvisionnement en eau le plus utilisé (Figure 87)

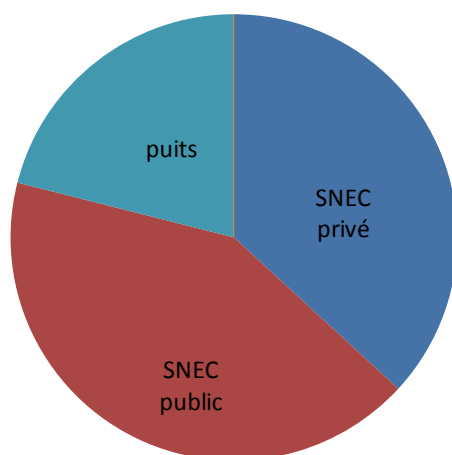


Figure 87 : Approvisionnement en eau des commerces

- **Systèmes d'assainissement et gestion de l'eau usée**

80% des commerces interrogés utilisent des latrines comme lieux d'aisance (Figure 88).

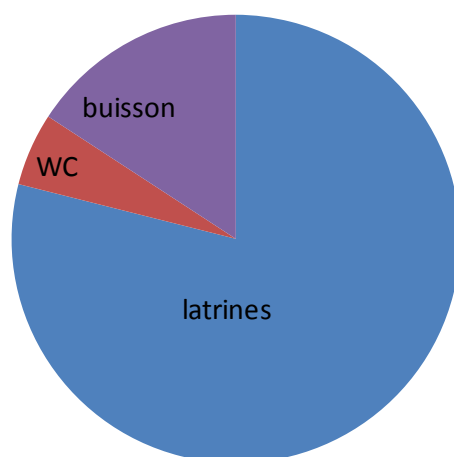


Figure 88 : Systèmes d'assainissement disponibles dans les commerces

87% des commerces enquêtés répondent qu'ils rejettent leur eau usée dans le milieu. Les observations de terrain effectuées au cours des deux campagnes nous ont permis de confirmer ces résultats, en particulier dans le cas des laveries et des salons de coiffure auprès desquels nous avons enquêté, et cela quelque soit leur distance par rapport à la rivière.

- **Gestion des déchets**

Dans le cas de plus de 90% des commerces, les déchets sont pris en charge par un tiers (bac à ordure – précollecteur). Cette proportion semble augmenter avec la proximité de la route.

Nous avons essayé de caractériser les déchets produits par les commerces. Le Tableau 61 présente leur nature.

Tableau 61 : Déchets produits par les commerces

Déchets liquides	Déchets solides
	Bouteilles en verre
	Capsules de bouteilles
Huiles de voiture	Boîtes de conserves
	Plastiques
	Extensions (salons de coiffure)

- **Utilisation des produits chimiques contenant les polluants ciblés**

Nous avons demandé aux commerces de nous citer les produits les plus utilisés dans le cadre de leur activité. La liste de produits est la suivante :

- Coiffeurs : shampooings et traitements pour cheveux (défrisants, masques capillaires),
- Laveries et restaurants : détergents (exemples cités : Blue, savon CCC)
- Garages : huile de voiture (moteurs et freins), abrasifs à base de carbure de silicium, mastic
- Atelier d'art plastique : peinture, pétrole.

Campagne d'enquêtes 2008

TRAMES D'ENQUETES MENAGES ET COMMERCES

Cette enquête est destinée à recueillir des informations sur les populations du Bassin de la Mingoa, afin de comprendre leurs interactions avec le Lac Municipal. Les informations délivrées au cours de ce travail seront exclusivement utilisées par le doctorant et la communauté universitaire dans le cadre d'un travail de thèse en vue de la préparation du Doctorat.

Nom de l'enquêteur : _____ Date : _____

S1- POSITIONNEMENT

Q11- Arrondissement/Commune _____

Q12- Quartier _____

Q13- Structure enquêtée : Espace commercial Espace artisanal Logement familial

Précisez la nature de l'activité si commerce _____

S2 – IDENTIFICATION, CARACTERISTIQUES SOCIODEMOGRAPHIQUES ET ECONOMIQUES

Q21- Nom _____ Q22- Age _____ Q23- Sexe _____ Q24- contact _____

Q25- Durée de résidence _____ Provenance si installé depuis moins d'un an _____

Q26- Taille du ménage :

Q261- Nombre de personnes vivant dans le ménage _____ Nombre d'enfants _____

Q27- Votre occupation principale ?

Q271- Fonctionnaire

Q274- Elève ou étudiant

Q272- Employé

Q275- Sans emploi

Q273- Travailleur indépendant

Q276- Nature de l'activité

Q28- Votre salaire :

Q281- de 10 000 à 50 000

Q282- de 50 000 à 100 000

Q283- >100 000

S3 -DESCRIPTION SOMMAIRE DES INSTALLATIONS OU SITES D'ACTIVITES

Q31- Installations :

Q311- Maison individuelle Nombre de pièces

Q312- Immeuble collectif Nombre de niveaux Nombre d'appartements Nombre de pièces

Q32- Statut résidentiel : Etes vous propriétaire ou locataire ?

Q321- Propriétaire Locataire Pensionnaire Autres

S4- APPROVISIONNEMENT EN EAU ET ASSAINISSEMENT

Q41- Donnez les différents modes d'accès à l'eau, ses utilisations et ses caractéristiques (tableau ci-dessous) :

Utilisation de l'eau	Puits	Distance	Forage	Distance	Adduction (SNEC)	Quantité par jour
Boisson						
Lessive						
Vaisselle						
Hygiène						
Besoin de l'activité si commerce						

Q42- Quels types d'aisance utilisez-vous dans votre habitation ? Latrines Latrines aménagées communautaires
WC moderne Cours d'eau Autre (précisez) _____

Q43 – Comment évacuez-vous vos déchets domestiques solides? Bac à ordures Cours d'eau
Précollecteur Tas d'ordures sauvage

Q44 – Comment se fait l'évacuation des eaux usées ? Fosse sceptique Rejet sans traitement dans le milieu naturel

Q45- Quelle quantité d'eau usée rejetez-vous par jour ? _____

S5 – Produits utilisés :

Q51 – Nature des produits utilisés (ajouter noms et / ou marques) dans :

Savon si oui ménage toilette marque _____

Gel marque _____

Lait de toilette marque _____

Entretien maison savon : Liquide poudre détergent marque _____

Besoin lié à l'activité commerciale savon Liquide poudre aérosol

Autre marque _____

Q52 – Combien de fois par jour utilisez-vous ces produits ?

Q521 – salle de bain _____

Q522 – cuisine _____

Q523 – entretien maison _____

Q524 – besoin lié à l'activité _____

S6 – PERCEPTION DU LAC ET CONSEQUENCES SUR LA VIE DES RIVERAINS

Q61- Quels sont les effets négatifs de la présence du lac municipal sur : votre espace de vie ? Votre santé ?	Q62- Quels sont les effets positifs de la présence du lac municipal sur : votre espace de vie ? Votre santé ?
--	--

Q63- Quelles sont vos visions par rapport à l'avenir du Lac Municipal ? _____

Q64 - Vos souhaits et suggestions par rapport à l'aménagement du lac ? _____

Q65- Autres Commentaires _____

Q66- Commentaires de l'enquêteur _____

Campagnes d'enquêtes 2009

Fiche d'enquête ménage

Cette enquête est destinée à recueillir des informations sur les populations du Bassin de la Mingoa, afin de comprendre leurs interactions avec le Lac Municipal. Les informations délivrées au cours de ce travail seront exclusivement utilisées par le doctorant et la communauté universitaire dans le cadre d'un travail de thèse portant sur « l'impact du développement urbain du bassin versant de la Mingoa, sur la qualité de l'eau du Lac Municipal de Yaoundé ».

I. Identification

Numéro d'enquête :

Date d'enquête :

1. Nom du quartier :
2. Nom du chef de famille ou responsable du ménage :
3. Contact :
4. Type de ménage : traditionnel (père et mère) monoparental (un seul parent)
célibataire
5. Nombre d'hommes :
6. Nombre de femmes :
7. Nombre d'enfants < 16 ans :
8. Date d'aménagement :
9. Lieu d'habitation précédent :
10. Propriétaire locataire

II. Caractérisation socio – professionnelle

11. Type d'habitat : cour commune (sans clôture) villa (avec clôture) appartement
12. Nombre de chambres :
13. Appareils électroménagers : TV radio téléphone
ordinateur congélateur frigidaire
14. Systèmes de cuisson des aliments : bois gaz charbon pétrole
15. Nombre de personnes avec une activité professionnelle rémunérée (retraités compris car pension) :
16. Revenu mensuel de la famille : 10000 à 50000 50000 à 100000 > 100000

III. Approvisionnement en eau

17. Comment êtes – vous approvisionné en eau ? raccordement SNEC privé
raccordement SNEC public source pompe puits
revendeur
18. Quel est le volume moyen d'eau utilisé par jour par la famille (si raccordement SNEC, voir facture ou compteur, sinon répondre en se rapportant à la section V « eaux usées ») ?
19. Quel est le budget mensuel moyen de la consommation en eau (voir facture si SNEC, sinon extrapoler à partir de la consommation d'une journée ou d'une semaine)

IV. Systèmes d'assainissement existants

Réseaux collectifs

1. Avez-vous accès à un réseau collectif pour : unitaire (eaux usées et eaux de pluie dans même système d'évacuation) séparatif (eaux usées et eau de pluie dans des systèmes d'évacuation différents)
2. Où vont les eaux qui coulent dans le réseau ? égouts + station d'épuration
rigoles ou caniveaux + milieu naturel
3. Y a-t-il une station d'épuration à l'aval du réseau ?

Assainissement individuel

4. Quel type d'aisance avez – vous ? latrines sèches à fosse simple latrine
VIP latrines humide WC modernes cours
d'eau buisson
5. Avez-vous des systèmes de traitement fosses pour l'assainissement ? Fosse
septique fosse toutes eaux fosse étanche
6. Quelles sont les gênes occasionnées par votre système ? aucune odeur
insectes
7. Comment évacuez – vous vos déchets solides ? bac à ordures précollecteur
tas d'ordures sauvages Cours d'eau

V. Eaux usées

8.	Usages	Volume d'eau utilisé par jour (l)	Fréquence par jour	Origine de l'eau	Destination de l'eau usée
9.	bain		1 2 3	Raccordement SNEC privé Raccordement SNEC public Source Pompe Puits Revendeur	Réseau d'évacuation suivi de fosse et puisard Rejet sans traitement dans le milieu naturel
10.	lessive		1 2 3	Raccordement SNEC privé Raccordement SNEC public Source Pompe Puits Revendeur	Réseau d'évacuation suivi de fosse et puisard Rejet sans traitement dans le milieu naturel
11.	vaisselle		1 2 3	Raccordement SNEC privé Raccordement SNEC public Source Pompe Puits Revendeur	Réseau d'évacuation suivi de fosse et puisard Rejet sans traitement dans le milieu naturel
12.	WC à chasse d'eau automatique ou latrine humide		0 1 2 3 4 5	Raccordement SNEC privé Raccordement SNEC public Source Pompe	Réseau d'évacuation suivi de fosse et puisard Rejet sans traitement dans le milieu naturel

			6		Puits Revendeur		
13.	Nettoyage de la maison		1 2 3		Raccordement SNEC privé Raccordement SNEC public Source Pompe Puits Revendeur		Réseau d'évacuation suivi de fosse et puisard Rejet sans traitement dans le milieu naturel

VI. Produits de soin corporels et d'entretien

	Usages	Marque	Quantité utilisée par mois (entourez le chiffre correspondant à votre consommation)
14.	bain	CCC Savon rouge Promo Pharmapur Cindy Ciment Cladodor Santex Nosa Aucun Autre	1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7
15.	Hygiène des dents	Signal Colgate Email diamant Fluocaril Aucun Autre	1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7
16.	corps	Nivéa Caottis 72 heures Lamo Immédiat claire Sublime clair Lux Clairissime Dove Aucun Autre	1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7
17.	lessive	Blue (500g/ 1 Kg) Omo (500g/ 1 Kg) Nil (500g / 1 kg) Laver laver CCC Pax (1L/ 2L) Eau de javel (1L / 2L) Aucun Autre	1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7
18.	vaisselle	Blue (500 g / 1Kg) Omo (500 g/ 1 Kg)	1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7

		Nil 500 g / 1Kg) Laver laver CCC Pax (1L / 2L) Aucun Autre		1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7
19.	Nettoyage de la maison	Blue (500 g / 1Kg) Omo (500 g / 1Kg) Nil (500 g / 1Kg) Laver laver CCC Pax (1L / 2 L) Eau de javel (1L / 2L) Aucun Autre		1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7

Fiche d'enquête commerces

Cette enquête est destinée à recueillir des informations sur les populations du Bassin de la MINGOA, afin de comprendre leurs interactions avec le Lac Municipal. Les informations délivrées au cours de ce travail seront exclusivement utilisées par le doctorant et la communauté universitaire dans le cadre d'un travail de thèse portant sur « l'impact du développement urbain du bassin versant de la MINGOA, sur la qualité de l'eau du Lac Municipal de Yaoundé ».

I. Identification

Numéro d'enquête :

Date d'enquête :

1. Nom du quartier :
2. Nom de la structure enquêtée :
3. Contact :
4. Date d'aménagement :
5. Lieu précédent d'activités :
6. Propriétaire locataire

II. Caractérisation socio – professionnelle

7. Type d'activités :
8. Nombre de salariés (le gérant compris) :
9. Nombre moyen de clients par jour :
10. Revenu journalier moyen du commerce : 10000 à 50000 50000 à 100000
> 100000

III. Approvisionnement en eau

11. Votre activité principale nécessite-t-elle un usage fréquent d'eau ?
12. Comment êtes-vous approvisionné en eau ? raccordement SNEC privé
raccordement SNEC public source pompe puits
revendeur
13. Quel est le volume moyen d'eau utilisé par jour (si raccordement SNEC, voir facture ou compteur, sinon répondre en se rapportant à la section V « eaux usées ») ?
14. Quel est le budget mensuel moyen de la consommation en eau (voir facture si SNEC, sinon extrapoler à partir de la consommation d'une journée ou d'une semaine)

IV. Systèmes d'assainissement existants

Réseaux collectifs

15. Avez-vous accès à un réseau collectif pour : unitaire (eaux usées et eaux de pluie dans même système d'évacuation) séparatif (eaux usées et eau de pluie dans des systèmes d'évacuation différents)
16. Où vont les eaux qui coulent dans le réseau ? égouts + station d'épuration
rigoles ou caniveaux + milieu naturel
17. Y a-t-il une station d'épuration à l'aval du réseau ?

			6 > 6		Puits Revendeur		
30.	ménage		0 1 2 3		Raccordement SNEC privé Raccordement SNEC public Source Pompe Puits Revendeur		Réseau d'évacuation suivi de fosse et puisard Rejet sans traitement dans le milieu naturel

VI. Produits chimiques/industriels

	Usages	Marque / produits	Quantité utilisée par mois (entourez le chiffre correspondant à votre consommation)
31.	Activité commerciale		1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7
		aucun	
32.	lessive	Blue (500g/ 1 Kg) Omo (500g/ 1 Kg) Nil (500g / 1 kg) Laver laver CCC Pax (1L/ 2L) Eau de javel (1L / 2L) Aucun autre	1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7
33.	vaisselle	Blue (500 g / 1Kg) Omo (500 g / 1 Kg) Nil 500 g / 1Kg) Laver laver CCC Pax (1L / 2L) Aucun autre	1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7
34.	Ménage	Blue (500 g / 1Kg) Omo (500 g / 1Kg) Nil (500 g / 1Kg) Laver laver CCC Pax (1L / 2 L) Eau de javel (1L / 2L) Aucun autre	1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7

BIBLIOGRAPHIE

Abraham, W.-R., Nogales, B. and Golyshun, P. (2002). "Polychlorinated biphenyl-degrading microbial communities in soils and sediments." Current Opinioon in Microbiology **5**: 246-253.

Adepoju, M.O. and Adekoya, J.A. (2012). "Distribution and assessment of heavy metals in sediments of the river Orle, Southwestern Nigeria." Journal of Sustainable Development and Environmental Protection **2**(1): 78 - 97.

Adolfsson-Erici, M., Pettersson, M., Parkkonen, J. and Sturve, J. (2002). "Triclosan, a commonly used bactericide found in human milk and in the aquatic environment in Sweden." Chemosphere **46**: 1485-1489.

Akouemo Sonkeng Nguedia, C.L. (2006). L'impact du message de peur sur les comportements des femmes de 15 à 55 ans de la ville de Yaoundé face à la dépigmentation volontaire de la peau, Mémoire Online. **2012**. <http://www.memoireonline.com>

Allmyr, M., Adolfsson-Erici, M., McLachlan, M.S. and Sandborgh-Englund, G. (2006). "Triclosan in plasma and milk from Swedish nursing mothers and their exposure via personal care products." Science of the Total Environment **372**: 87-93.

Al-Rajab, A.J., Sabourin, L., Scott, A., Lapen, D.R. and Topp, E. (2009). "Impact of biosolids on the persistence and dissipation pathways of triclosan and triclocarban in an agricultural soil." Science of the Total Environment **407**: 5978-5985.

Amougou, A., Dzego, L., Kambou Youbi, R., Enganaboya, C. and Sagwo Happi, E. (2009). Rapport de l'étude de marché. Le marché de la cosmétique à Yaoundé, Light Consult. **2012**. <http://www.scribd.com/doc/21384771/3/I-BRIEF-ET-PROBLEME>

Anderson, J. (1993). "Natural versus anthropogenic change in lakes: The role of the sediment record." Trends in Ecology & Evolution **8**(10): 356-361.

Arditsoglou, A. and Vousta, D. (2008). "Determination of Phenolic and Steroid Endocrine Disrupting Compounds in Environmental Matrices." Env Sci Pollu Res **15**(3): 228-236.

Arditsoglou, A. and Voutsas, D. (2008). "Passive sampling of selected endocrine disrupting compounds using polar organic chemical integrative samplers." Environmental Pollution **156**: 316-324.

Arshad, M., Lowery, B. and Grossman, B. (1996). Physical Tests for Monitoring Soil Quality. Methods for assessing soil quality. Jones, A. and Doran, J.: 123-141.

Assako Assako, R.-J. (2000). "Méthode navette image-terrain pour la réalisation des cartes d'occupation du sol en milieu urbain africain : le cas de Yaoundé (Cameroun)." Téléédétection **1**: 285-303.

AUGEA (2005). PDU 2020. Yaoundé, Communauté Urbaine de Yaoundé: 119.

Avnimelech, Y., Ritvo, G., Meijer, L.E. and Kochba, M. (2001). "Water content, organic carbon and dry bulk density in flooded sediments." aquacultural engineering **25**: 25-33.

Ayrault, S., Bonté, P., Roy-Barman, M., Le Cloarec, M.-F., Lefèvre, I., Priadi, C., Carbonaro-Lestel, L., Mouchel, J.-M., Eurin, J., Tamtam, F., Dinh, T., Lorgeoux, C., Jung, S., Tassin, B., Moilleron, R., Le Bot, B. and Göpel, C. (2008). Archives sédimentaires, empreinte chimique du développement du bassin. Programme PIREN-Seine : Archives sédimentaires: 19.
http://www.sisyphe.upmc.fr/piren/webfm_send/746

Bachelier, G. (1959). "Etude pédologique des sols de Yaoundé. Contribution à l'étude de la pédogenèse des sols ferrallitiques." L'agronomie tropicale **14**(3): 279-307.

Ballschmiter, K., Hackenberg, R., Jarman, W. and Ralf, L. (2002). "Man-made chemicals found in remote areas of the world: the experimental definition for POPs." Environmental Science & Pollution Research **9**(4): 274-288.

Barakat, A.O. (2004). "Assessment of persistent toxic substances in the environment of Egypt." Environment International **30**: 309-322.

Basheer, C., Obbard, J.P. and Lee, H.K. (2003). "Persistent organic pollutants in Singapore coastal marine environment : part II, sediments." Water, Air, and Soil Pollution **149**: 315-325.

Batterman, S., Chernyak, S., Gouden, Y., Hayes, J., Robins, T. and Chetty, S. (2009). "PCBs in air, soil and milk in industrialized and urban areas of KwaZulu-Natal, South Africa." Environmental Pollution **157**: 654-663.

Becue, A. and Nguyen, R. (2005). Etude de l'analyse des alkyphénols. INERIS, INERIS: 40.

Bemmo, N., Njine, T., Nola, M. and Ngamga, D. (1998). Techniques utilisées au niveau des quartiers périurbains pour l'évacuation des eaux usées et des excréta humains. Propositions de systèmes appropriés. Yaoundé, Cameroun. Programme "Eau potable et assainissement dans les quartiers périurbains et les petits centres", Programme Solidarité Eau: 121.

Bene, F.B. (2007). Yaoundé: la municipalité noie le poisson impropre à la consommation, Quotidien Mutations. **2012**: Presse.
<http://www.quotidienmutations.info/mutations/juin/1182938598.php>

Benga, J. (2012). Hamid Houmida, DG Camerounaise des Eaux : "Le déficit en eau potable à Yaoundé est aggravé par l'arrêt de la station de la Mefou depuis 1990". Yaounde, Journal L'Actu. **2012**: Presse.

Benlahcen, K.T., Chaoui, A., Budzinski, H., Bellocq, J. and Guarrigues, P. (1997). "Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some mediterranean coastal sediments." Marine Pollution Bulletin **34**(5): 298-305.

Bester, K. (2003). "Triclosan in a sewage treatment process—balances and monitoring data." Water Research **37**: 3891-3896.

Bester, K., Theobald, N. and Schroder, H.F. (2001). "Nonylphenols, nonylphenol-ethoxylates, linear alkylbenzenesulfonates (LAS) and bis (4-chlorophenyl)- sulfone in the German Bight of the North Sea." Chemosphere **45**: 817-826.

Bilong Bilong, C.F., Atyame Nten, C.M. and Njine, T. (2004). "Structure de la guildes des monogènes parasites branchiaux du poisson *Hemichromis fasciatus* au lac municipal de Yaoundé." Journal of the Cameroon Academy of Sciences **4**(1): 33-40.

Biney, C., Amazy, A.T., Calamari, D., Kaba, N., Mbome, I., Naeve, H., Ochumba, P. and Osibanjo, O. (1994). Etude des métaux lourds. Revue de la pollution dans l'environnement aquatique africain. FAO. **2012**.

Birkholz, M. (2006). Principles of X-ray Diffraction, Wiley. **2012**. http://www.wiley-vch.de/books/sample/3527310525_c01.pdf

Blanc, M. (2001). "Qualité sanitaire des aliments et développement. Nouvelles exigences en matière de sécurité alimentaire dans le commerce international des produits agricoles et agro-alimentaires. Incidences pour les pays d'Afrique exportateurs de produits oléagineux." Oléagineux, Corps gras, Lipides **8**(3): 246-250.

Blott, S.J. and Pye, K. (2001). "Gradistat : a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments." Earth Surface Processes and Landforms **26**: 1237-1248.

Bopda, A. (1997). Yaoundé dans la construction nationale au Cameroun : territoire urbain et intégration. thèse: Géographie, Université Paris I - Panthéon Sorbonne, Paris: 516

Borja, J., Marie, T.D., Auresenia, J. and Gallardo, S. (2005). "Polychlorinated biphenyls and their biodegradation." Process Biochemistry **40**: 1999-2013.

Bouchez, M., Blanchet, D. and Vandecasteele, J. (1996). "Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'environnement. Deuxième partie : la dégradation par voie microbienne." Oil & Gas Science and Technology **51**(6): 797-828.

Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J. and Jones, K.C. (2002). "Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners - mass balance approach. Global production and consumption." The Science of the Total Environment **290**: 181-198.

Bressy, A. (2010). Flux de micropolluants dans les eaux de ruissellement urbaines. Effets de différents modes de gestion des eaux pluviales. thèse: Sciences et techniques de l'environnement, Université Paris Est, Champs sur Marne: 332

Brignon, J.-M. (2006). HAP. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France. INERIS, INERIS: 50.

Brignon, J.-M. (2012). Les polychlorobiphényles - PCB. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France. INERIS. Paris, INERIS: 89.

Brignon, J.-M., Malherbe, L. and Soleille, S. (2005). Les substances dangereuses prioritaires de la directive cadre sur l'eau. Fiches de données technico-économiques. Rapport final. INERIS, INERIS: 64.

Brunet, J. (2007). Etat des lieux sur la pollution des fleuves par les PCB dans le monde. Actions des pouvoirs publics. Exemples de décontamination., GRGN: 167.

Callender, E. and Rice, K. (2000). "The urban environmental gradient : anthropogenic influences on the spatial and temporal distributions of lead and zinc sediments." Environmental Science and Technology **2**: 232-238.

Calvacante, R., Sousa, F., Nascimento, R., Silveira, E. and Freire, G. (2009). "The impact of urbanization on tropical mangroves (Fortaleza, Brazil): Evidence from PAH distribution in sediments." Journal of Environmental Management **91**: 328-335.

Canosa, P., Morales, S., Rodriguez, I., Rubi, E., Cela, R. and Gomez, M. (2005). "Aquatic degradation of triclosan and formation of toxic chlorophenols in presence of low concentrations of free chlorine." Anal Bioanal Chem **383**: 1119-1126.

Canosa, P., Perez-Palacios, D., Garrido-Lopez, A., Tena, M.T., Rodríguez, I., Rubi, E. and Cela, R. (2007). "Pressurized liquid extraction with in-cell clean-up followed by gas chromatography–tandem mass spectrometry for the selective determination of parabens and triclosan in indoor dust." Journal of Chromatography A **1161**: 105-112.

Canosa, P., Rodríguez, I., Rubi, E., Bollain, M. and Cela, R. (2006a). "Optimisation of a solid-phase microextraction method for the determination of parabens in water samples at the low ng per litre level." Journal of Chromatography A **1124**: 3-10.

Canosa, P., Rodriguez, I., Rubi, E., Negreira, N. and Cela, R. (2006b). "Formation of halogenated by-products of parabens in chlorinated water." Analytica Chimica Acta **575**: 106-113.

Cantwell, M.G., Wilson, B.A., Zhu, J., Wallace, G.T., King, J.W., Olsen, C.R., Burgess, R.M. and Smith, J.P. (2010). "Temporal trends of triclosan contamination in dated sediment cores from four urbanized estuaries: Evidence of preservation and accumulation." Chemosphere **78**(4): 347-352.

CAPANET (2005). Les Polluants Organiques Persistants (POPs) au Cameroun. Projet International pour l'Elimination des POPs (IPEP). IPEN, CAPANET: 56.

Carroll, J. and Lerche, I. (2003). Sedimentary processes : quantification using radionuclides, Elsevier: 282.

Carson, R. (1962). Silent Spring. Boston, Houghton Mifflin.

CCME (2002). Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life : Nonylphenol and its ethoxylates. Canadian environmental quality guidelines. Winnipeg, Canadian Council of Ministers of the Environment: 8.

- Champmartin, C. (2009). Huiles et HAP, INRS.
<http://gmnstbtp.free.fr/blois09/pdf/16ChampmartinhuilesHAP-dia.pdf>
- Chaume, R., Champaud, J. and Cherel, J.P. (1992). Croissance urbaine, environnement et imagerie satellite, ORSTOM: 302.
- ChemSec (2011). First endocrine disruptor on the REACH candidate list. **2011**.
<http://www.chemsec.org/news/news-2011/849-first-endocrine-disruptor-on-the-reach-candidate-list>
- Chu, S. and Metcalfe, C.D. (2007). "Simultaneous determination of triclocarban and triclosan in municipal biosolids by liquid chromatography tandem mass spectrometry." Journal of Chromatography A **1164**(1-2): 212-218.
- Ciuvasovaite, V., Adomaviciute, E. and Vickackaite, V. (2007). "Solid-phase microextraction of parabens by polyaniline–polypyrrole coating." CHEMIJA **18**(3): 11-15.
- Collins, A.L., Walling, D.E., Sichingabula, H.M. and Leeks, G.J.L. (2001). "Using ¹³⁷Cs measurements to quantify soil erosion and redistribution rates for areas under different land use in the Upper Kaleya River basin southern Zambia." Geoderma **104**: 299-323.
- Correa-Reyes, G., Viana, M.T. and Marquez-Rocha, F.J. (2007). "Nonylphenol algal bioaccumulation and its effect through the trophic chain." Chemosphere **68**: 662-670.
- Coulter (2000). The Coulter LS Series delivers versatility and accuracy in particle size characterization. LS 200, Beckman Coulter. **2012**. <http://www.beckmancoulter.com>
- CREPD (2011). Concentrations de plomb dans les nouvelles peintures résidentielles au Cameroun. Yaoundé, Le Centre de Recherche et d'Education pour le Développement: 15.
okinternational.org/docs/Report%20on%20Paint%20Sample%20Analyses%20FINAL%20French.pdf
- Crespo, A. (2009). Présence et sources des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le bassin d'Arcachon. thèse: Géochimie et écotoxicologie, Université Bordeaux I, Bordeaux: 458
- Das, S.K., Routh, J. and Klump, J.V. (2008a). "Major and trace element geochemistry in Zeekoevlei, South Africa: A lacustrine record of present and past processes." Applied Geochemistry **23**: 2496-2511.
- Das, S.K., Routh, J. and Roychoudhury, A.N. (2008b). "Sources and historic changes in polycyclic aromatic hydrocarbon input in a shallow lake, Zeekoevlei, South Africa." Organic Geochemistry **39**: 1109-1112.
- Davis, A.P., Shokouhian, M. and Ni, S. (2001). "Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources." Chemosphere **44**: 997-1009.
- Deconinck, J.-F. and Chamley, H. (2011). Bases de sédimentologie. 3ème édition.

Dobbins, L., Usenko, S., Brain, R. and Brooks, B. (2009). "Probabilistic ecological hazard assessment of parabens using *Daphnia Magna* and *Pimephales Promelas*." Environmental Toxicology Chemistry **28**(12): 2744-2753.

EC, E.C. (2001). Ambient air pollution by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH). Position Paper. Luxembourg, Office for official publications of the European communities: 256.

Edwards, K. and Whittington, G. (2001). "Lake sediments, erosion and landscape change during the Holocene in Britain and Ireland." CATENA **42**: 143-173.

Ekengele Nga, L., Myung Chae, J., Ombolo, A., Ngatcha, N., Ekodeck, G.E. and Lape, M. (2008). "Metals pollution in freshly deposited sediments from river Mingoa, main tributary to the Municipal lake of Yaounde, Cameroon." Geosciences Journal **12**(4): 337-347.

Ekodeck, G.E. (1984). Caractérisation des produits issus de l'altération de quelques roches de la région de Yaoundé par méthode normative. http://horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/pleins_textes/pleins_textes_4/colloques/25817.pdf

EPA (1998). Sources of lead in soil : a literature review. Washington, Battelle Memorial Institute: 61.

EPA, U. (1996). Method 3050B. Acid digestion of sediments, sludges, and soils. **2011**. <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf>

Eriksson, E., Andersen, H.R. and Ledin, A. (2008). "Substance flow analysis of parabens in Denmark complemented with a survey of presence and frequency in various commodities." Journal of Hazardous Materials **156**: 240-259.

Fairlie, I. and Sumner, D. (2006). The other report in chernobyl (TORCH): 91. <http://www.nirs.org/c20/torch.pdf>

Feng, H., Han, X., Zhang, W. and Yu, L. (2004). "A preliminary study of heavy metal contamination in Yangtze River intertidal zone due to urbanization." Marine Pollution Bulletin **49**: 910-915.

Fiedler, H. (1998). Polychlorinated Biphenyls (PCBs): Uses and Environmental Releases Subregional Awareness Raising Workshop on Persistent Organic Pollutants (POPs), Abu-Dabi, United Arab Emirates.

Foster, I., Boardman, J. and Keay-Bright, J. (2007). "Sediment tracing and environmental history for two small catchments, Karoo Uplands, South Africa." Geomorphology **90**: 126-143.

Franqueville, A. (1984). Yaoundé, construire une capitale, ORSTOM: 190.

Froehlich, K. (2009). Environmental radionuclides: tracers and timers of terrestrial processes438.

Gatidou, G. (2007). "Simultaneous determination of the endocrine disrupting compounds nonylphenol, nonylphenol ethoxylates, triclosan and bisphenol A in wastewater and sewage sludge by gas chromatography–mass spectrometry." Journal of Chromatography A **1138**: 32-41.

Geara, D. (2012). Flux et sources des parabènes, du triclosan, et du triclocarban en milieux urbains denses : comparaison entre Paris et Beyrouth. Thèse : Sciences et techniques de l'environnement: Université Paris Est, Champs/Marne:

Geara-Matta, D., Lorgeoux, C., NAAH, M., Samrani, A.E., Chebbo, G. and Moilleron, R. (2010). Triclosan, triclocarban et parabènes, des perturbateurs endocriniens dans les eaux usées en France : approches analytiques pour déterminer les niveaux de concentration. leesu.univ-paris-est.fr/Chebbo-Ghassan

Giger, W., Gabriel, F., Jonkers, N., Wettstein, F. and Hans-Peter, K. (2009). "Environmental fate of phenolic endocrine disruptors: field and laboratory studies." Phil. Trans. R. Soc. A **367**: 3941-3963.

Gnandi, K., Bandowe, B., Deheyn, D., Porrachia, M., Kersten, M. and Wilcke, W. (2011). "Polycyclic aromatic hydrocarbons and trace metal contamination of coastal sediment and biota from Togo." Journal of Environmental monitoring: 9.

Gocht, T., Moldenhauer, K.-M. and Püttmann, W. (2001). "Historical record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and heavy metals in floodplain sediments from the Rhine River (Hessisches Ried, Germany)." Applied Geochemistry **16**: 1701 - 1721.

Gonzalez-Marino, I., Quintana, J.B., Rodriguez, I. and Cela, R. (2009). "Simultaneous determination of parabens, triclosan and triclocarban in water by liquid chromatography / electrospray ionisation tandem mass spectrometry." Rapid Commun. Mass Spectrom.(23): 1756-1766.

Grice, K., Lu, H., Atahan, P. and Asif, M. (2009). "New insights into the origin of perylene in geological samples." Geochimica et Cosmochimica Acta **73**: 6531-6543.

Gromaire-Mertz, M.-C. (1998). La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire. Caractéristiques et origines. Thèse: Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 550

Guadarrama, P., Fomine, S., Salcedo, R. and Martinez, A. (2008). "Construction of simplified models to simulate estrogenic disruptions by esters of 4-hydroxy benzoic acid (parabens)." Biophysical Chemistry **137**: 1-6.

Han, F., He, Y.-Z. and Yu, C.-Z. (2008). "On-line pretreatment and determination of parabens in cosmetic products by combination of flow injection analysis, solid-phase extraction and micellar electrokinetic chromatography." Talanta **74**: 1371-1377.

Heim, S. and Schwarzbauer, J. (2012). Geochronology of anthropogenic contaminants in aquatic sediments archives. Environmental Chemistry for a Sustainable World. Volume 1: Nanotechnology and Health Risk: 209-257.

Hengue, P. (2008). Evaluation de l'impact environnemental et contrôle de la pollution des eaux du lac Municipal de Yaoundé. Projet Eau pour les villes africaines, phase I. Yaoundé, UN-Habitat, Ministère de l'eau et de l'énergie: 57.

HSDB (2007). Hazardous Substances Data Bank. **2012**.

Ikenaka, Y., Nakayama, S., Muzandu, K., Choongo, K., Teraoka, H., Mizuno, N. and Ishizuka, M. (2010). "Heavy metals contamination of soil and sediment in Zambia." African Journal of Environmental Science and Technology **4**(11): 729-739.

INERIS (2005a). Cadmium et ses dérivés. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France. INERIS, INERIS: 25.

INERIS (2005b). Cuivre et ses dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. INERIS, INERIS: 66.

INERIS (2005c). Plomb. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France. INERIS, INERIS: 57.

INERIS (2005d). Zinc et ses dérivés. Fiches de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. INERIS, INERIS: 69.

INERIS (2006). Elements traces métalliques. Guide méthodologique
Recommandations pour la modélisation des transferts des éléments traces métalliques dans les sols et les eaux souterraines. INERIS. Paris, INERIS: 138.

INSC (2010). Annuaire statistique 2010. Cameroun, I. N. d. I. S. d. Institut National de la Statistique du Cameroun. **2012**.

Jensen, S. (1966). "Report of a new chemical hazard." New Scientist **32**: 312.

Jiang, C., Alexander, R., Kagi, R.I. and Murray, A.P. (2000). "Origin of perylene in ancient sediments and its geological significance." Organic Geochemistry **31**: 1545-1559.

Jones, K.C. and de Voogt, P. (1999). "Persistent organic pollutants (POPs): state of the science." Environmental Pollution **100**: 209-221.

Jugnia, L.B. and Sime-Ngando, T. (2001). "An assessment of the impact of Mingoa stream input to the bacteriological quality of the Municipal Lake of Yaounde (Cameroon)." Water Resources Management(15): 203-209.

Jung, S. (2009). Impacts des rejets urbains sur les milieux aquatiques Analyse historique de la contamination urbaine dans les sédiments du lac du Bourget (Savoie, France) et du bassin de Pampulha (Belo Horizonte, Brésil). thèse: Sciences et techniques de l'environnement, Université Paris Est, Champs sur Marne: 276

Junge, B., Mabit, L., Dercon, G., Walling, D.E., Abaidoo, R., Chikoye, D. and Stahr, K. (2010). "First use of the ¹³⁷Cs technique in Nigeria for estimating medium-term soil redistribution rates on cultivated farmland." Soil and Tillage Research **110**: 211-220.

Kawai, T. and Handoh, I. (2009). "Towards state-of-the-art dynamical modelling and risk assessment of persistent organic pollutants (POPs) in the global environment." Interdisciplinary Studies on Environmental Chemistry **2**: 1-9.

Kemka, N., Njine, T., Zebaze Togouet, S., Menbohan, S., Nola, M., Monkiedje, A., Niyitegeka, D. and Compere, P. (2006). "Eutrophication of lakes in urbanized areas: The case of Yaounde Municipal Lake in Cameroon, Central Africa." Lakes and Reservoirs: Research and management **11**: 47-55.

Kemka, N., Njine, T., Zebaze Togouet, S., Niyitegeka, D., Nola, M., Monkiedje, A., Demanou, J. and Menbohan, S. (2004). "Phytoplankton du lac Municipal de Yaoundé (Cameroun) : succession écologique et structure des peuplements." Revue des Sciences de l'eau **17**(3): 301-316.

Kemka, N., Zebaze Togouet, S., Djogo Kenfack, R., Nola, M., Menbohan, S. and Njine, T. (2009). "Dynamic of phytoplankton size-class and photosynthetic activity in a tropical hypereutrophic lake : the Yaounde municipal lake (Cameroon)." Hydrobiologia(625): 91-103.

Kramkimel, J.D., Grifoni, U. and Kabeya Mukenyi, R. (2004). Profil environnemental du Cameroun, Commission européenne: 148.
ec.europa.eu/development/icenter/repository/cameroun_CEP_2006_fr.pdf

Landajo, A., Arana, G., de Diego, A., Etxebarria, N., Zuloaga, O. and Amouroux, D. (2004). "Analysis of heavy metal distribution in superficial estuarine sediments (estuary of Bilbao, Basque Country) by open-focused microwave-assisted extraction and ICP-OES." Chemosphere **56**(11): 1033-1041.

Lee, H.-B., Peart, T.E. and Svoboda, M.L. (2005). "Determination of endocrine-disrupting phenols, acidic pharmaceuticals, and personal-care products in sewage by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry." Journal of Chromatography A **1094**(1-2): 122-129.

Levy, C.W., Roujeinikova, Q., Sedelnikova, S. and Baker, P.J. (1999). "Molecular basis of triclosan activity." Nature **398**.

Lintelmann, J. and Katayama, A. (2003). Endocrine disruptors in the environment, IUPAC: 51.

Lorgeoux, C., Moilleron, R., Djouarev, I., Gaspéri, J. and Tassin, B. (2009). Archives sédimentaires, témoignages de l'histoire du développement du bassin - les polluants persistants. Programme PIREN-Seine : Archives sédimentaires: 60.

MacKenzie, A., Hardie, S., Farnet, J., Eades, L. and Pulford, I. (2011). "Analytical and sampling constraints in ²¹⁰Pb dating." Science of the Total Environment **409**: 1298-1304.

Madjadoumbaye, J. and Wadene Fouda, A. (2011). "Conception d'un système d'épuration hybride sans apport d'énergie électrique et mécanique : cas de la station d'épuration des eaux usées de la Cité Verte à Yaoundé." International Journal of Advances Sciences and Technology **3**(5): 122-134.

- Madsen, T. (2001). Environmental and health assessment of substances in household detergents and cosmetic detergent products. Project no. 2001-615, Danish Environmental Protection Agency: 240. <http://www2.mst.dk/udgiv/Publications/2001/87-7944-596-9/pdf/87-7944-597-7.PDF>
- Mancioppi, L., Padox, J.-M. and Hennebert, P. (2010). Qualité chimique des sédiments fluviaux en France. Synthèse des bases de données disponibles. Ineris. Paris, Ineris: 100.
- Matcheubou, A., Elambo Nkeng, G., Tsalefac, M. and Tamo Tatietsé, T. (2009). "Problématique de la gestion urbaine et de la pollution de l'air en milieu urbain : le cas de Yaoundé." African Journal of Science and technology **10**(1): 1-15.
- Mbodiam, B.R. (2010). Consommation : Ca gaze dans les ménages. Quotidien Mutations. Yaoundé. <http://www.quotidienmutations.info/mai/1274093881.php>
- McAvoy, D., Schatowitz, B., Jacob, M., Hauk, A. and Eckhoff, W. (2002). "Measurement of triclosan in wastewater treatment systems." Environment Toxicology and Chemistry **21**(7): 1323-1329.
- Miller, T., Heidler, S., Delaquil, A., Ritchie, J., Mihalic, J., Bopp, R. and Halden, R. (2008). "Fate of triclosan and Evidence for Reductive Dechlorination of Triclocarban in Estuarine Sediments." Environmental Science and Technology **42**: 4570-4576.
- MINDUH (2009). Etude d'assainissement du Lac Municipal de Yaoundé - Phase I. Yaoundé, MINDUH: 187.
- MINEE (2011). Stratégie nationale d'assainissement liquide au Cameroun. Rapport diagnostic - Aspects institutionnels, financiers et techniques. Yaoundé, MINEE, Banque mondiale: 92. water.worldbank.org/sites/water.worldbank.org/files/publication/Rapport%20diagnostic%20FINAL.pdf
- Miralles, J. (2004). Etude couplée des radionucléides et des isotopes stables du plomb en Méditerranée Occidentale. thèse: Géosciences de l'Environnement, Université Paul Cézanne, 148
- Moeys, J. (2007). Variabilité spatiale et déterminismes agro- pédologiques du devenir d'un herbicide dans l'horizon de surface. thèse: UMR 1091 INRA/AgroParisTech, Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement, Paris: 308
- Morales, S., Canosa, P., Rodríguez, I., Rubí, E. and Cela, R. (2005). "Microwave assisted extraction followed by gas chromatography with tandem mass spectrometry for the determination of triclosan and two related chlorophenols in sludge and sediments." Journal of Chromatography A **1082**(2): 128-135.
- Moran, K.D. (2004). Copper sources in urban runoff and shoreline activities, TDC Environmental: 76.
- Muir, D. and Sverko, E. (2006). "Analytical methods for PCBs and organochlorine pesticides in environmental monitoring and surveillance: a critical appraisal." Analytical and Bioanalytical Chemistry **386**(4): 769-789.

Ndam Ngoupayou, J.R., Apouamoun, R., Youego Sihon, J.R., Ngnike, P.M., Boeglin, J.-L. and Bedimo Bedimo, J.-P. (2007). Transferts d'eau et de matières dans un écosystème forestier urbanisé en Afrique : le bassin versant de la Mefou au Sud du Cameroun Actes des JSIRAUF, Hanoi.

Ngamini Ngui, A. (2004). Le développement de l'habitat spontané à Bafoussam, ville de l'ouest Cameroun. Montreal. **2012**.

www.vrm.ca/documents/ACFAS04_NGAMININGUI2.pdf

Ngassoum, M.B. and Hamani, A. (2010). Mise en oeuvre de la Convention de Stockholm au Cameroun Atelier régional de la Convention de Stockholm sur les PCB et les déchets contenant des POPs pour les pays d'Afrique francophone, Bamako, UNEP.

Ngnikam, E. (2008). Assainissement et impact sur la qualité des eaux souterraines dans un écosystème urbanisé au Cameroun Eau dans la ville et assainissement urbain, Paris.

www.eau-seine-normandie.fr/fileadmin/mediatheque/Votre_agence_de_leau/International/Atelier_assainissement/presentation_atelier4/presentation_yaounde_at4.pdf

Ngnikam, E., Mougoue, B. and Tietche, F. (2007). Eau, Assainissement et impact sur la santé : étude de cas d'un écosystème urbain à Yaoundé Actes des JSIRAUF, Hanoi.

www.infotheque.info/fichiers/JSIR-AUF-Hanoi07/articles/AJSIR_2-9_Ngnikam.pdf

Ngotho, w.K. (2008). Une étude sur "les défis du financement de la recherche dans les institutions d'enseignement supérieur en Afrique": 16. Conférence de l'association des universités africaines sur le développement durable en Afrique : le rôle de l'enseignement supérieur, Yaoundé. gc.aau.org/papers/full_e12_fr38.pdf

Ngoutane Pare, M.-M. (2007). Contribution des zones humides dans les processus d'abattement de la pollution : cas de la zone marecageuse de Messa -Yaoundé. mémoire de Master: Université de Yaounde 1, Yaoundé: 74

Nguedo-Yongsi, H.B., Lutumba, N., Bryant, A. and Christopher, R. (2009). "Vidange incontrôlée des eaux de pluie et de la santé. Conséquences à Yaoundé au Cameroun." Acta Universitaria **19**(2): 20-30.

Ngwe, E. and Tati, G. (1996). L'utilisation des résultats des recensements en Afrique : le cas du Cameroun, IFORD.

NICNAS (2006). Triclosan Part 1 - Scientific Assessment. **2012**.

www.nicnas.gov.au/publications/car/pec/drafts/triclosan/triclosan_scientific_assesment_pdf.pdf

Nieto, A., Borrull, F., Marcé, R.M. and Pocurull, E. (2009). "Determination of personal care products in sewage sludge by pressurized liquid extraction and ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry." Journal of Chromatography A **1216**(30): 5619-5625.

NOAA (1999). Sediment Quality Guidelines developed for the National Status and Trends Program. **2012**.

Nriagu, J. (1990). "Human influence on the global cycling of trace metals." Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology **82**: 113-120.

Núñez, L., Tadeo, J.L., García-Valcárcel, A.I. and Turiel, E. (2008). "Determination of parabens in environmental solid samples by ultrasonic-assisted extraction and liquid chromatography with triple quadrupole mass spectrometry." Journal of Chromatography A **1214**(1-2): 178-182.

Nyenje, P.M., Foppen, J.W., Uhlenbrook, S., Kulabako, R. and Muwanga, A. (2010). "Eutrophication and nutrient release in urban areas of sub-Saharan Africa. A review." Science of the Total Environment **408**: 447-455.

Nzieleu Tchagnouo, J.G., Njine, T., Zebaze Togouet, S., Bilong Bilong, C.F., Alongmo, R.K., Ebang, D. and Tuekam Kayo, P.R. (2008). Polymorphisme des rotifères brachionidae de trois plans d'eau de Yaoundé: le lac Municipal, l'étang de Melen et l'étang d'Efoulan XIIIème Congrès mondial de l'eau, Montpellier, France.
www.iwra.org/congress/2008/resource/authors/abs856_article.pdf

OECD (2004). The 2004 OECD list of High Production Volume Chemicals. Paris, OECD Environment Directorate
Environment, health and Safety Division: 143.

Ogunfowokan, A.O., Asubiojo, O. and Fatoki, O.S. (2003). "Isolation and determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface runoff and sediments." Water, Air, and Soil Pollution **147**: 245-261.

OKOMO, G. (2011). Caractérisation physico-chimique et aptitudes culturelles des sols hydromorphes de Nkolbisson. Mémoire présenté en vue de l'obtention du D.I.P.E.S.II: Département des Sciences biologiques, Ecole Normale Supérieure, Yaoundé: 85

Oliete Josa, S. (2002). Assainissement d'écosystèmes urbains en zone tropicale humide. Le cas de la ville de Yaoundé au Cameroun. Mémoire de Master: Ingénierie, Université de Catalogne, Université de Yaoundé I, 112

Osibanjo, O., Biney, C., Calamari, D., Kaba, N., Mbome, I., Naeve, H., Ochumba, P. and Saad, M. (1994). "Review of chlorinated hydrocarbon substances in the african aquatic environment." Technical Papers **25**: 61-91.

OSPAR (2010). North-East Atlantic Environment Strategy, OSPAR Commission. **2012**.

Panussa, A. and Gagliardi, L. (2008). "Counterfeit homeopathic medicinal products: Syrups A simple and rapid LC-ESI-MS method to detect preservatives not declared in label." Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis **47**: 786-789.

Pedrouzo, M., Borrull, F., Marcé, R.M. and Pocurull, E. (2009). "Ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for determining the presence of eleven

personal care products in surface and wastewaters." Journal of Chromatography A **1216**: 6994-7000.

Peng, X., Wang, Z., Mai, B. and Chen, F. (2007). "Temporal trends of nonylphenol and bisphenol A contamination in the Pearl River Estuary and the adjacent South China Sea recorded by dated sedimentary cores." Science of the Total Environment **384**: 393-400.

Peng, X., Yu, Y., Tang, C., Tan, J., Huang, Q. and Wang, Z. (2008). "Occurrence of steroid estrogens, endocrine-disrupting phenols, and acid pharmaceutical residues in urban riverine water of the Pearl River Delta, South China." Science of the Total Environment **397**: 158-166.

Petrovic, M., Barcelo, D., Diaz, A. and Ventura, F. (2003). "Low nanogram per liter determination of halogenated nonylphenols, nonylphenol carboxylates, and their non-halogenated precursors in water and sludge by liquid chromatography electrospray tandem mass spectrometry." Journal of the American Society for Mass Spectrometry **14**(5): 516-527.

Piazza, R., El Moumni, B. and Belluci, L.G. (2009). "Polychlorinated biphenyls in sediments of selected coastal environments in northern Morocco." Marine Pollution Bulletin **58**: 424-455.

Picot, A. (2009). La destinée du cuivre dans l'organisme humain, entre bénéfique et risque, Association Toxicologie-Chimie: 24.

Pineau, P. (2005). "Transparency in the dark- An assessment of the Cameroonian Electricity Sector." International Journal of Global Energy Issues **23**(2/3): 133-168.

Poëy, J. and Philibert, C. (2000). "Toxicité des métaux." Revue Française des Laboratoires **39**(1): 35-43.

Quantin, C., Joner, E.J., Portal, J.M. and Berthelin, J. (2005). "PAH dissipation in a contaminated river sediment under oxic and anoxic conditions." Environmental pollution **134**: 315-322.

Quintana, J.B. and Reemtsma, T. (2004). "Sensitive determination of acidic drugs and triclosan in surface and wastewater by ion-pair reverse-phase liquid chromatography/tandem mass spectrometry." Rapid Commun. Mass Spectrom. **18**: 765-774.

Rivier, M., Kebe, F. and Golit, T. (2009). Fumage de poissons en Afrique de l'Ouest pour les marchés locaux et d'exportation. CIRAD, CIRAD: 19.

Routledge, E.J., Parker, J., Odum, J., Ashby, J. and Sumpter, J. (1998). "Some Alkyl Hydroxy Benzoate Preservatives (Parabens) Are Estrogenic." Toxicology and Applied Pharmacology **153**: 12-19.

Ruiz-Fernandez, A.C.e.a. (2005). "210Pb geochronology of sediment accumulation rates in Mexico City Metropolitan Zone as recorded at Espejo de los Lirios lake sediments." CATENA **61**: 31-48.

SANTOIR, C. (1995). Yaoundé : commerces, industries, artisans 1983-1984. Atlas régional Sud Cameroun. ORSTOM, ORSTOM.

- Sibali, L., Okwonkwo, J. and McCrindle, R. (2010). "Levels of selected alkylphenol ethoxylates (APEs) in water and sediment samples from the Jukskei River catchment area in Gauteng, South Africa." Water SA **36**: 229-239.
- Sietchiping, R. (2003). "Evolution de l'espace urbain de Yaoundé, au Cameroun, entre 1973 et 1988 par télédétection." Télédétection **3**(2-3-4): 229-236.
- Silliman, J.E., Meyers, P.A., Eadie, B.J. and Klump, J.V. (2001). "A hypothesis for the origin of perylene based on its low abundance in sediments of Green Bay, Wisconsin." Chemical geology **177**: 309-322.
- Silliman, J.E., Meyers, P.A., Ostrom, P.H., Ostrom, N.E. and Eadie, B.J. (2000). "Insights into the origin of perylene from isotopic analyses of sediments from Saanich Inlet, British Columbia." Organic Geochemistry **31**: 1133-1142.
- Singer, H., Muller, S., Tixier, C. and Laurent, P. (2002). "Triclosan: Occurrence and Fate of a Widely Used Biocide in the Aquatic Environment: Field Measurements in Wastewater Treatment Plants, Surface Waters, and Lake Sediments." Environmental Science and Technology **36**(23): 4998-5004.
- Soclo, H.H., Garrigues, P. and Ewald, M. (2000). "Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coastal Marine Sediments: Case Studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) Areas." Marine Pollution Bulletin **40**(5): 387-396.
- SOGREAH (1993). Etudes du plan directeur d'assainissement de la ville de Yaoundé. Schéma directeur. Yaoundé, Ministère des Mines, de l'Eau et de l'Energie, Direction de l'Eau et de l'Assainissement Urbain: 175.
- Sorensen, T., Volund, G. and Armah, A. (2003). "Temporal and spatial variations in concentrations of sediment nutrients and carbon in the Keta Lagoon, Ghana." West African Journal of Applied Ecology **4**: 93-103.
- Sorme, L. and Lagerkvist, R. (2002). "Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm." The Science of the Total Environment **298**: 131 - 145.
- Tamo, T., Kemajou, A. and Diboma, B.S. (2006). Offre d'électricité et développement des entreprises industrielles au Cameroun. Yaoundé, Ecole Polytechnique de Yaoundé. **2012**: 28. www.polytechnic.org/IMG/pdf/publication.pdf
- Tamo Tatietsé, T. (2008). Impact du parc automobile et du linéaire de voirie sur la mobilité urbaine à Yaoundé. Yaoundé. **2012**: PowerPoint. www.cifal-ouaga.org/exposes/atelier_cameroun/Expos%C3%A9s/Pr.%20Thomas%20TAMO%20TATIETSE%20Impact%20parc%20auto%20sur%20mobilit%C3%A9%20Yaound%C3%A9.ppt
- Tanawa, E., Djeuda, H. and Ngnikam, E. (2003). Gestion et valorisation des eaux usées dans les zones d'habitat planifié et leurs périphéries (GEVEU): 167. www.pseau.org/epa/gdda/Actions/Action_A08/Resume_etendu_A08.pdf

Taylor, K.G. and Owens, P.N. (2009). "Sediments in urban river basins: a review of sediment-contaminant dynamics in an environmental system conditioned by human activities." J. Soils Sediments **9**: 281-303.

Tchotsoua, M. (1994). "Dynamique informelle de l'espace urbain et érosion accélérée en milieu tropical : cas de la ville de Yaoundé au Cameroun." Cahiers d'Outre-mer **47**(185): 123-136.

Tchotsoua, M. and Bonvallot, j. (1994). Crise socio-économique et érosion accélérée à Yaoundé : une contribution à la gestion de l'environnement urbain en milieu tropical humide Colloque de Paris (20-23 septembre 1994), Paris.

UE (2011). Règlement (UE) numéro 835/2011 de la Commission du 19 août 2011.

UNECA (2009). Document final de la réunion régionale africaine d'application en vue de la dix-huitième session de la Commission du développement durable (CDD-18) sur le transport, les produits chimiques, la gestion des déchets, l'exploitation minière et la consommation et la production durables, Commission Economique de l'ONU pour l'Afrique. **2011**.

UNEP (2002). Regionally based assessment of persistent toxic substances. Chemicals, U., UNEP: 132.

UNEP (2004). Directives techniques sur la gestion écologiquement rationnelle des déchets constitués de polychlorobiphényles (PCB), polychloroterphényles (PCT) et polybromobiphényles (PBB), en contenant ou contaminés par ces substances. Conférence des Parties à la Convention de Bale sur le contrôle des mouvements transfrontières de déchets dangereux et de leur élimination. Genève, UNEP; Basel Convention: 46.

UN-Water/Africa (2006). African Water Development Report. Africa, E. C. f., Economic Commission for Africa: 380. <http://www.uneca.org/publications/african-water-development-report-2006>

Valkova, N., Lepine, F., Valeanu, L. and Maryse, D. (2001). "Hydrolysis of 4-Hydroxybenzoic Acid Esters (Parabens) and Their Aerobic Transformation into Phenol by the Resistant Enterobacter cloacae Strain EM." Applied and Environmental Microbiology **67**(6): 2404-2409.

Wakeham, S., Forrest, J., Masiello, C., Y, G., Alexander, C. and Leavitt, P. (2004). "Hydrocarbons in Lake Washington sediments. A 25 - year retrospective in an urban lake." Environ. Sci. Technol. **38**: 431 - 439.

Walling, D.E., Collins, A.L. and Sichingabula, H.M. (2003). "Using unsupported lead-210 measurements to investigate soil erosion and sediment delivery in a small Zambian catchment." Geomorphology **52**: 193-213.

Walling, D.E. and He, Q. (1997). "Use of fallout ¹³⁷Cs in investigations of overbank sediment deposition on river floodplains." Catena **29**: 263-282.

Wenzl, T., Simon, R., Kleiner, J. and Anklam, E. (2006). "Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food and the environment needed for new food legislation in the European Union." Trends in Analytical Chemistry **25**(7): 716-725.

WHO (2000). Polychlorinated biphenyls (PCBs) general description. Europe, W. R. O. f. Copenhagen, WHO: 22.

Wildi, W., Dominik, J., Loizeau, J.-L., Thomas, R.L., Favarger, P.-Y., Haller, L., Perroud, A. and Peytremann, C. (2004). "River, reservoir and lake sediment contamination by heavy metals downstream from urban areas of Switzerland." Lakes & Reservoirs : Research and Management **9**: 75 - 87.

Yamamoto, H., Watanabe, M., Katsuki, S., Nakamura, Y., Moriguchi, S., Nakamura, Y. and Sekizawa, J. (2007). "Preliminary Ecological Risk Assessment of Butylparaben and Benzylparaben." Environmental Sciences **14**: 97-105.

Yao Koffi, M., Soro Metongo, B. and Trokourey, A. (2009). "Assessment of sediments contamination by heavy metals in a tropical lagoon urban area (Ebrie Lagoon, Cote d'Ivoire)." European Journal of Scientific Research **34**(2): 280-289.

Ye, X., Bishop, A.M., Needham, L.L. and Calafat, A.M. (2008). "Automated on-line column-switching HPLC-MS/MS method with peak focusing for measuring parabens, triclosan, and other environmental phenols in human milk." Analytica Chimica Acta **622**: 150-156.

Ying, G.-G. and Kookana, R. (2007). "Triclosan in wastewaters and biosolids from Australian wastewater treatment plants." Environment International **33**: 199-205.

Ying, G.-G., Williams, B. and Kookana, R. (2002). "Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates—a review." Environment International **28**: 215-226.

Ying, G.-G. and Yu, X.-Y. (2007). "Biological degradation of triclocarban and triclosan in a soil under aerobic and anaerobic conditions and comparison with environmental fate modelling." Environmental Pollution **150**: 300-305.

Yunker, M., Macdonald, R., Virgarzan, R., Mitchell, R., Goyette, D. and 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.

Zebaze Togouet, S. (2000). Biodiversité et dynamique des populations du zooplancton (Ciliés, Rotifères, Cladocères et Copépodes) au Lac Municipal de Yaoundé (Cameroun). Thèse de 3ème cycle: Université de Yaoundé 1, Yaoundé: 180

Zebaze Togouet, S. (2011). Zooplancton et eutrophisation d'un lac en zone tropicale, Editions Universitaires Européennes: 228.

Zebaze Togouet, S., Njine, T., Kemka, N., Nola, M., Menbohan, S., Koste, w., Boutin, C. and Hochberg, R. (2007). "Spatio-temporal changes in the abundance of the populations of the gnatotrich community in a shallow lake of tropical Africa." Limnologica(37): 311-322.

Zebaze Togouet, S., Njine, T., Kemka, N., Nola, M., Menbohan, S., Monkiedje, A., Niyitegeka, D., Sime-Ngando, T. and Jugnia, L.B. (2005). "Variations spatiales et temporelles de la richesse et de l'abondance des rotifères (Brachinidae et Trichocercidae) et des cladocères dans un petit lac artificiel eutrophe situé en zone tropicale." Revue des Sciences de l'eau **18**(4): 485-505.

Zebaze Togouet, S., Njine, T., Kemka, N., Nola, M., Menbohan, S., Niyitegeka, D. and Boutin, C. (2006). "Composition et distribution spatio-temporelle des protozoaires ciliés dans un petit lac hypereutrophe du Cameroun (Afrique centrale)." Revue des Sciences de l'eau **19**(3): 151-162.