

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENNE

FACULTE DE CHIMIE

Thèse présentée pour l'obtention du grade de
Doctorat d'Etat

En : Chimie
Spécialité : Chimie organique

Par : **DJEBBAR FOUIAL Djamila**

Sujet

**ÉTUDE DES POLLUANTS ORGANIQUES HALOGÉNÉS TELS QUE LES
PCB DANS LE MILIEU MARIN**

Soutenue publiquement le 30 Décembre 2010 devant le jury composé de :

M. MEKLATI Brahim Youcef, Professeur à L'USTHB.....Président
M. HADJ AHMED BADJAH A. Yacine, Professeur à L'USTHB.....Directeur de thèse
Mme NEZZAL Ghania, Professeur à L'USTHB.....Examinatrice
M. YASSAA Nouredine, Professeur à L'USTHB.....Examineur
M.ZOUAKH Djamel-Eddine, Maître de conférences à L'ENSSMAL, Alger....Examineur

Remerciements

Le présent travail a été réalisé dans le cadre d'une thèse de Doctorat d'Etat préparée au niveau du Laboratoire d'Analyse Organique Fonctionnelle de la Faculté de chimie (USTHB).

Tout d'abord, j'exprime toute ma gratitude aux membres de jury qui ont accepté la lourde tâche de juger ce travail.

Je suis très honorée de la présence de M. Brahim Youcef Meklati, Professeur à la Faculté de Chimie, du Laboratoire d'Analyse Organique Fonctionnelle (Faculté de Chimie, USTHB) et Directeur du CRAPC, en tant que président de ce jury. Sa présence symbolise la continuité puisqu'il m'avait déjà fait l'honneur de m'encadrer pour mon Magister.

Cet honneur et cette gratitude s'adressent également aux examinateurs :

- Mme Ghania Nezzal, Professeur à l'USTHB et directrice du Laboratoire de recherche en Génie des Procédés Industriels- Environnement (Faculté de Génie Mécanique et Génie des Procédés, USTHB).*
- M. Djamel-Eddine Zouakh, Maître de conférences et Directeur de l'ENSSMAL (ex. ISMAL).*
- M. Nouredine Yassaa, Professeur à la Faculté de Chimie (USTHB), du Laboratoire d'Analyse Organique Fonctionnelle (Faculté de Chimie, USTHB).*

Leur présence dans ce jury se justifie par leurs compétences dans leur domaine respectif.

Je tiens à remercier particulièrement M. Yacine Badjah Hadj Ahmed, Professeur à la Faculté de Chimie et à King Saud University, pour m'avoir proposé ce sujet de thèse et pour m'avoir suivie et conseillée tout en me faisant profiter de ses compétences. L'aboutissement de cette thèse représente l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je remercie tout particulièrement Mme Hélène Budzinski, Directeur de Recherches CNRS 2^{ème} classe, à l'Université Bordeaux 1 et Responsable du Groupe de Physico-Toxico-Chimie de l'environnement. Malgré ses multiples responsabilités, occupations et missions au niveau national et international, elle a eu la générosité de m'accepter dans son laboratoire et le temps de m'orienter dans mon travail. J'ai eu la chance de profiter de sa très grande compétence dans le domaine des PCB. Par la même je remercie tous les membres de ce laboratoire où j'ai eu à analyser mes échantillons. Leur disponibilité et leur gentillesse m'ont grandement facilité le travail.

Je tiens également à remercier tous les membres du Laboratoire d'Analyse Organique Fonctionnelle, sous la direction de M. BAALI-OUAMER Aoumeur, et particulièrement ceux de l'équipe « Analyse de Polluants Organiques dans l'Environnement » dont je fais partie. Avec mention spéciale à Mazouz Safia.

Je n'omettrai pas d'adresser mes plus vifs remerciements aux membres de l'équipe de plongée du club RECIFS de Tamentfoust (La Perouse). Ils se sont dévoués pour m'aider dans la collecte des échantillons en ne lésinant ni sur les moyens, ni sur leur temps. Encore merci.

J'adresse mes vifs remerciements également à M. Ziki Belkacem, Enseignant à l'ENSA (ex. INA) qui a sacrifié ses vacances d'hiver pour m'aider dans la lyophilisation de mes échantillons.

A partir de là, les remerciements deviennent plus difficiles vu le risque d'oublier quelques uns de tous ceux et celles qui m'ont aidé, conseillé ou soutenu.

A tout seigneur, tout honneur, je remercie mon mari, Réda pour son soutien, ses encouragements, ses conseils judicieux et sa précieuse aide en vue de l'aboutissement de cette thèse.

Je ne saurais trop remercier le couple Rogueda, Janine et Francis, qui ont su adoucir mon « exil temporaire » à Bordeaux.

Ma gratitude va également à Mme et M. Belaribi pour leurs précieux conseils et encouragements continus tout au long de la préparation de cette thèse.

Mes remerciements vont également à tous mes collègues de la Faculté de Chimie en particulier, ceux qui m'ont remplacé pendant mes stages et durant la période de rédaction de ma thèse.

A tous les collègues de la Faculté des Sciences Biologiques, en particulier ceux du laboratoire de Physiologie Végétale, qui m'ont, ne serait-ce que d'un mot, encouragé dans mon aventure scientifique, je dis un grand merci.

Enfin une pensée plus particulière à toute ma famille en particulier mes nièces qui ont toujours été présentes pour maintenir un bon moral parfois soumis à rudes épreuves. Que ma famille trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance et le témoignage de mon amour.

Ma dernière pensée est pour mes filles Sara, Lylia et Lynda qui ont supporté toutes mes sautes d'humeur et m'ont soutenue tout au long de ce travail.

A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin, qu'ils trouvent, ici, l'expression de ma profonde gratitude.

SOMMAIRE

Liste des abréviations et acronymes

Liste des figures et tableaux

INTRODUCTION **1**

CHAPITRE I GENERALITES

I.1 Origine des polychlorobiphényles **4**

I.2 Nomenclature des PCB **5**

I.3 Propriétés physico-chimique des PCB **7**

I.3.1 Propriétés générales **7**

I.3.2 Propriétés spécifiques **8**

I.3.2.1 La constante de Henry **9**

I.3.2.2 Le coefficient de partage octanol/eau **10**

I.4 Utilisation **10**

I.5 Les sources de contamination **11**

I.5.1 Les sources directes **12**

I.5.1.1 Origines accidentelles **12**

I.5.1.2 Les boues de station d'épuration **13**

I.5.1.3 Les effluents urbains, et les autres rejets **14**

I.5.2 Les sources indirectes **14**

I.5.2.1 Les apports atmosphériques **14**

I.5.2.2 Les apports fluviaux **14**

I.6 Propriétés toxiques des PCB	15
I.6.1 La toxicité aiguë	15
I.6.2 La toxicité chronique	15
I.6.2.1 L'induction enzymatique	15
I.6.2.2 Les relation structure/activité	17
I.7 Réglementation	18
I.8 Biodisponibilité des contaminants organochlorés	19
I.8.1 Caractéristiques chimiques	20
I.8.2 Caractéristique du sédiment	21
I.8.3 Caractéristiques biologiques	22
I.8.4 Caractéristiques environnementales	24
I.9 Biotransformation des polychlorobiphényles	24
I.9.1 Métabolisation	24
I.9.2 Biodégradation	26
I.9.2.1 La voie aérobie	26
I.9.2.2 La voie anaérobie	27
I.10 Surveillance de l'environnement	28
I.10.1 La notion d'organismes sentinelles	28
I.10.2 La notion de marqueur biochimique	29

Chapitre II MATERIELS ET METHODES

II.1 Sites de prélèvement et techniques d'échantillonnage	31
II.1.1 Localisation géographique des sites de prélèvement	31

II.1.2 Echantillonnage	31
II.2 Préparation des échantillons avant l'analyse	34
II.2.1 Lyophilisation des échantillons	34
II.2.2 Détermination granulométrique des sédiments	34
II.2.3 Détermination du carbone total particulaire (CTP)	34
II.2.4 Détermination du taux de lipides	35
II.3 Le traitement des échantillons	35
II.3.1 L'extraction	35
II.3.1.1 Protocole d'extraction des matrices liquides	35
II.3.1.2 Protocole d'extraction des matrices solides	36
II.3.2 La purification	38
II.3.2.1 la purification des sédiments	38
II.3.2.1.a la purification chimique avec de l'acide sulfurique concentré	38
II.3.2.1.b la purification sur colonne de silice	39
II.3.2.2 La purification des moules et des eaux sur colonne de silice acidifiée	40
II.3.3 Protocoles de nettoyage du matériel utilisé	41
II.4 Analyse des PCB	41
II.4.1 Chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur à capture d'électrons	41
II.4.2 Principe de l'étalonnage interne	43
II.4.3 Intérêt du choix des étalons internes	43
II.4.4 Les PCB analysés	44
II.5 Qualité de la mesure	45
II.5.1 Le blanc de manipulation	45
II.5.2 Les coefficients de réponse	46

RESULTATS ET DISCUSSION

Chapitre III – Analyse des sédiments	48
III.1. Les teneurs en carbone total particulaire dans les sédiments	48
III.1.1. Résultats	47
III.1.2. Interprétation	49
III.2. Les teneurs des sédiments en PCB	51
III.2.1. Résultats	51
III.2.2. Interprétation	57
III.3. La composition des PCB dans les sédiments	60
 Chapitre IV- Analyse des eaux marines	 64
IV.1. Les concentrations des PCB dans l'eau de mer	64
IV.1.1 Résultats	64
IV.1.2 Interprétation	71
IV.2. La composition des PCB dans l'eau de mer	73
 Chapitre V - Analyse des moules	 76
V.1. Caractéristiques des moules récoltées	76
V.1.1. Résultats	76
V.1.2. Interprétation	77
V.2. Les teneurs des PCB dans les moules	77

V.3. Profil des PCB dans les moules	79
V.4. Comparaison des niveaux de PCB dans les moules	80
V.5. Biodisponibilité des PCB	83
 CONCLUSION	 85
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	 89

Liste des abréviations et acronymes

AFSSA : Agence française de la sécurité sanitaire des aliments

AHH: Arylhydrocarbone hydroxylase

BAF : Facteur de bioaccumulation

BaP : Benzo[a]pyrène

BCF : Facteur de bioconcentration

BCR-CE: Bureau Communautaire de Référence de la commission européenne

CIEM: Concile International pour l'Exploration de la Mer

CTP : Carbone total particulaire

DHTP : Dose hebdomadaire tolérable provisoire

DJA : Dose journalière Admise

DMAP : Dose mensuelle admise provisoire

ECD: Détecteur à capture d'électrons

EROD: Ethoxyresorufine-O-dééthylase

FAO : Food and Agriculture Organization

GC: Chromatographie en phase gazeuse

HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques

ICES : International Council for the Exploration of the Sea

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

MED POL: Programme for the Assessment and Control of Pollution in the Mediterranean region

MES: Matières en suspension

MFO : Mixed Function Oxidase (Monoxygénase à fonction mixte)

OCN: Octachloronaphtalène

OMS: Organisation Mondiale de la Santé

PAM: Mediterranean Action Plan

PCB: Polychlorobiphényles

PCB-DL: Polychlorinatedbiphényls Dioxine-Like (PCB de type dioxines)

PCDD : Polychlorodibenzodioxine

PCDF : Polychlorodibenzofuranne

PNM : Plan National de Mise en œuvre, Algérie

POP : Produits Organiques Persistants

ppb : Parties par billion

PS : Poids sec

S1 : Moules collectées à Surcouf de taille inférieure à 7 cm

S2 : Moules collectées à Surcouf de taille comprise entre 7 et 8 cm

S3 : Moules collectées à Surcouf de taille supérieure à 8 cm

SRM : Standard Reference Material

RNO : Réseau National d'Observation (France)

TEF : Facteur de toxicité équivalent

TEQ : Equivalence toxique

TOC : Carbone organique total

UNEP : United Nation Environment Programme

WHO : World Health Organization

Liste des figures et tableaux

Figures

Figure I.1 :	Structure générale des PCB (Bernes 1998)	4
Figure I.2 :	Chloration du biphenyle (Gervason 1987)	5
Figure I.3a:	Figure I.3a: Molécule de dibenzofuranne	13
Figure I.3b:	Molécule de dibenzodioxine	13
Figure I.4 :	Structure de la 2, 3, 7, 8 tétrachlorodibenzo-p-dioxine (TCDD).	17
Figure I.5:	Schéma des voies de transport d'un composé dans un organisme (Thompson 1999)	25
Figure I.6 :	Mécanisme standard de la dégradation du 4-chlorobiphenyle en acide 4-chlorobenzoïque par des microorganismes hétérotrophes aérobies. (Hooper et al., 1990)	26
Figure I.7 :	Voie de dégradation anaérobie des PCB. (Abramowicz et al., 1993)	27
Figure II.1 :	Localisation de la zone d'étude et des Stations d'échantillonnage.	33
Figure II.2 :	Courbe étalon du carbone total par utilisation de l'hydrogenophthalate de potassium (47 % de C).	35
Figure II.3 :	Schéma et photographie de l'appareillage d'extraction par micro-ondes.	37
Figure II.4:	Protocole d'analyse des PCB dans les matrices sédimentaires.	40
Figure II.5 :	Purification par micro-colonnes de silice acidifiée	40
Figure III.1 :	Teneurs des sédiments en PCB totaux (a) et des 7 PCB (b) prioritaires en fonction de leurs teneurs en carbone total particulaire	50
Figure III.2 :	Chromatogrammes des extraits de PCB obtenus au 30 ^{ème} jour à partir des sédiments : a- dans la station 1 ; b- dans la station 5.	55
Figure III.3:	Teneurs en PCB totaux (a) et en PCB prioritaires (b) dans les sédiments des 5 stations à différentes dates.	56

Figure III.4:	Evolution temporelle des concentrations de PCB totaux (a) et des 7 PCB prioritaires (b) dans les sédiments aux profondeurs de 2.5m (Port), 3 m et 10 m.	58
Figure III.5:	Evolution temporelle des teneurs des sédiments en PCB totaux et prioritaires à 10 m de profondeur.	62
Figure IV.1:	Evolution temporelle des concentrations de l'eau en PCB pour les 5 stations.	70
Figure VI.2a:	Concentrations des eaux en PCB totaux dans les 5 stations. a : Eaux de surface	72
Figure VI.2b:	Concentrations des eaux en PCB totaux dans les 5 stations. b : Eaux à 2.5 m de profondeur	72
Figure IV.3 :	Profils de distribution des congénères PCB dans l'eau de mer des 5 stations a : Eaux de surface b : Eaux de profondeur	74
Figure IV.5 :	Chromatogramme de l'Aroclor 1260	75
Figure V.2:	Concentrations individuelles des 7 ICES PCB dans les moules prélevées à Tamentfoust (T) et à Surcouf (S1, S2, S3).	80

Tableaux

Tableau I.1 :	Comparaison de quelques mélanges techniques de PCB. (Marchand et al. 1990, Erickson 1986, Ivanov & Sandell 1992)	5
Tableau I.2 :	Système de numérotation (IUPAC) d'après la position des atomes de chlore sur les cycles 1 et 2 du radical biphényle (Ballschmitter et Zell 1980)	6
Tableau I.3 :	Nombre d'isomères possibles de PCB	7
Tableau I.4 :	Propriétés physico-chimiques des polychlorobiphényles	9
Tableau I.5 :	Facteurs d'équivalence toxique pour quelques PCB (Hanberg et al. 1990)	16
Tableau I.6 :	Répartition des PCB (%) dans l'environnement selon Tanabe (1988).	20
Tableau I.7 :	Description de quelques biomarqueurs chimiques. EROD = éthoxyresorufine-O-dééthylase, CYP 450 = cytochrome P 450, BPH = benzo(a)pyrène hydroxylase, GST = glutathion-S-transférase, GSH = glutathion, MDA = malonedialdéhyde.	30
Tableau II.1 :	Conditions de l'extraction assistée par micro-ondes (puissance et temps).	38
Tableau II.2 :	Conditions expérimentales pour l'analyse par GC-ECD	42
Tableau II.3 :	Liste des PCB étudiés et de leurs étalons internes correspondants.	45
Tableau II.4 :	pourcentages de quantification obtenus classiquement en injectant une solution de référence (K_i) et une solution pseudo-inconnue (C_i)	47
Tableau III.1 :	Valeurs des teneurs en carbone total particulaire dans les sédiments des 5 stations durant la période étudiée.	48
Tableau III.2 :	Concentrations des PCB en ng.g^{-1} en poids sec de sédiment dans les échantillons collectés dans la Station 1 (Port de Tamentfoust, à 2.5 m de profondeur).	52
Tableau III.3 :	Concentrations des PCB en ng.g^{-1} en poids sec de sédiments dans les échantillons collectés dans les stations 2 et 5 (à 3 m de profondeur).	53
Tableau III.4:	Concentrations des PCB en ng.g^{-1} en poids sec de sédiments dans les échantillons collectés dans les stations 3 et 4 (à 10 m de profondeur).	54

Tableau III.5 :	Comparaison des niveaux de PCB dans les sédiments dans différentes régions côtières de la Méditerranée	59
Tableau III.6 :	Niveaux relatifs aux PCB (en ng.g^{-1} de sédiment sec analysé sur la fraction inférieure à 2 mm)	60
Tableau IV.1:	Concentrations (ng.L^{-1}) des PCB dans l'eau de mer de surface (S) et à 2.5 m de fond (F) pour les échantillons prélevés dans la station 1 (Port de Tamentfoust).	65
Tableau IV.2:	Concentrations (ng.L^{-1}) des PCB dans l'eau de mer de surface (S) et à 3 m de fond (F) pour les échantillons prélevés dans la station 2.	66
Tableau IV.3:	Concentrations (ng.L^{-1}) des PCB dans l'eau de mer de surface (S) et à 10 m de fond (F) pour les échantillons prélevés dans la station 3.	67
Tableau IV.4:	Concentrations (ng.L^{-1}) des PCB dans l'eau de mer de surface (S) et à 10 m de fond (F) pour les échantillons prélevés dans la station 4.	68
Tableau IV.5:	Concentrations (ng.L^{-1}) des PCB dans l'eau de mer de surface (S) et à 3 m de fond (F) pour les échantillons prélevés dans la station 5.	69
Tableau V.1:	Caractéristiques des moules échantillonnées en Septembre 2007 au niveau du port de Tamentfoust (T) et à Surcouf (S_1 , S_2 , and S_3). Tailles : S_1 [5 cm-7 cm], S_2 [7 cm-8 cm], S_3 [> 8 cm].	77
Tableau V.2:	Teneurs des PCB (ng.g^{-1} P.S.) dans les moules prélevées au port de Tamentfoust et à Surcouf en Septembre 2007.	78
Tableau V.3:	Concentrations des PCB dans les moules <i>Mytilus galloprovincialis</i> en mer Méditerranée	83
Tableau V.4 :	Facteurs de bioconcentration et de bioaccumulation des PCB prioritaires en septembre dans le port de Tamentfoust	84

Résumé de la thèse:

La présente thèse a pour but l'étude de la pollution du milieu marin par les polychlorobiphényles qui sont des produits halogénés très toxiques et caractérisés par une très grande stabilité chimique. Pour cela, nous avons effectué des prélèvements d'eaux de mer en surface et en profondeur et des échantillons de sédiments dans la région de Tamentfoust (ex. La Pérouse), des échantillons de moules ont été également collectés au port de Tamentfoust et à Aïn Chrob (ex. Surcouf). Le traitement de ces échantillons a permis de faire leur extraction, concentration et purification. L'analyse qualitative et quantitative des polychlorobiphényles, présents à l'état de trace dans l'environnement a été réalisée par la chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons.

Ce travail se veut une contribution à l'étude de la pollution du littoral algérois par les produits organochlorés qui sont très persistants dans la nature et constituent un risque aussi bien pour l'environnement que pour l'homme car ils s'accumulent au cours du temps le long de la chaîne alimentaire.

Afin d'illustrer ce travail, nous rapportons dans le présent document les résultats expérimentaux ainsi que les conclusions générales tirées à l'issue de cette étude, pour les trois matrices étudiés.

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les polychlorobiphényles (PCB) sont des polluants organiques persistants dans l'environnement. Ils représentent une large famille de composés synthétiques (209 congénères). La première synthèse chimique de ces composés a été réalisée en 1881 (Shmidt et Shultz, 1881), mais leur production industrielle n'a commencé qu'en 1929 aux Etats-Unis par le principal producteur mondial Monsanto. Du fait de leur stabilité physico-chimique et de leur propriété d'isolant électrique, les mélanges techniques de PCB ont été massivement utilisés entre les années 1930 et les années 1980 dans de nombreuses applications, notamment comme huiles dans les transformateurs et condensateurs électriques. Ils ont également servi d'additifs dans divers mélanges d'encre, de peinture, de formulations de pesticides et de plastiques. Cette large application des PCB sur le plan industriel est également responsable de leur très vaste dispersion et accumulation dans l'environnement.

Ils ont été découverts pour la première fois en 1966 par Jensen (Jensen, 1966) dans les organismes vivants tels que les aigles, les poissons et d'autres échantillons environnementaux provenant de Suède. Depuis, plusieurs accidents industriels se sont produits dans le monde comme par exemple, la contamination du riz en 1968 à Yusho au Japon (Erickson, 1986) où 1600 personnes furent intoxiquées. Depuis, les PCB ont été identifiés comme contaminants dans tous les compartiments de l'écosystème incluant l'air, les sédiments, le sol, les animaux et l'être humain (Safe, 1992). En 1988, Tanabe avait estimé à plus de 800 000 tonnes la quantité globale de PCB encore stockés et utilisés dans le monde.

Une grande proportion des PCB dans l'environnement mondial se trouve dans les milieux aquatiques qui constituent des réservoirs pour ces contaminants organochlorés persistants et semi-volatils (Tatsukawa et Tanabe, 1990).

Vu leur grande stabilité chimique, lipophilie et persistance, les PCB ont tendance à se bio-concentrer et bio-magnifier dans les chaînes alimentaires à des niveaux considérables qui peuvent provoquer des troubles physiologiques chez les prédateurs situés aux échelons supérieurs des réseaux trophiques (y compris l'homme) (Alcock et al., 1998 ; Mackay et

Fraser, 2000). A long terme, une exposition chronique aux PCB peut provoquer des dommages graves dans les systèmes nerveux, endocrinien, de reproduction et immunitaire chez les oiseaux, les poissons et les mammifères (Metcalf et Haffner, 1995 ; Taleb et Boutiba, 1999 ; Mazet, 2002 ; Taleb et al., 2007).

Les PCB font aujourd'hui l'objet d'une préoccupation mondiale (UNEP, 2001) du fait de leur faible biodégradabilité et la confirmation de leurs effets toxiques pour le monde animal et pour l'homme (Jones, 1988). Le potentiel cancérigène des PCB a divisé la communauté scientifique sur les risques occasionnés pour les humains. Toutefois, la mise en évidence dans les mélanges commerciaux puis dans les organismes vivants de certains congénères ayant un potentiel toxique comparable à celui des dioxines, explique le nombre d'études consacrées à ces composés. Cette prise de conscience du pouvoir toxique et persistant des PCB a amené à des restrictions dans leur utilisation. En 1976, les Etats-Unis et la Communauté Européenne ont interdit les utilisations des PCB dans les systèmes dispersifs. Plus d'une décennie après, toute production de PCB a été interdite.

En Algérie, les PCB ont été largement utilisés comme fluides diélectriques durant les cinquante dernières années. Certains appareils sont encore en usage dans les installations électriques et d'autres équipements alors que d'autres sont en dépôt dans des zones de décharges. Ainsi, le parc PCB comprend 6699 installations dont 3042 appareils en rebut (plus de 45% du total existant) et 3657 appareils en service contenant 3443,433 tonnes d'huile askarel. La plupart des appareils en rebut sont stockés dans de très mauvaises conditions, ne répondant aucunement aux normes prescrites (Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, Plan de mise en œuvre, PNM, Algérie-Convention de Stockholm, 2006). L'utilisation des PCB en Algérie a été interdite en 1987 (décret 87-182 du 18 Août 1987). En 2001, l'Algérie a ratifié la convention de Stockholm afin de prendre les mesures nécessaires pour réduire et éliminer les polluants organiques persistants largués dans l'environnement, incluant l'interdiction de la production, de l'import, de l'export et de l'utilisation de certains produits organiques persistants (POP). Très peu de travaux de recherche sur la distribution des PCB et leurs effets sur l'environnement et la santé humaine en Algérie ont été publiés depuis ceux d'Elder et Villeneuve (1977) et Cousteau (1979).

Dans ce travail, nous avons étudié qualitativement et quantitativement le niveau de pollution par les PCB des régions côtières de Tamentfoust (ex. La Pérouse) et Ain Chrob (ex.

Surcouf) situées à l'Est d'Alger. Les teneurs en contaminants ont été analysées dans trois matrices : les sédiments, les eaux marines et les moules.

Pour cela, nous avons effectué six campagnes d'échantillonnage au niveau du port de Tamentfoust et dans quatre stations avoisinantes de Juillet à Octobre 2002 au cours desquelles nous avons prélevé :

- des eaux de mer en surface, à trois mètres et à dix mètres de profondeur
- des sédiments à trois mètres et à dix mètres de profondeur.

Afin de compléter ce travail, nous avons également prélevé des moules en Septembre 2007 au port de Tamentfoust et à Ain Chrob.

L'exposé de cette étude s'articule en trois parties :

- ✓ La partie I fait le point sur les contaminants étudiés (PCB) quant à leurs nomenclatures, leurs caractéristiques physico-chimiques, leurs principaux domaines d'utilisation, ainsi que leur toxicité vis-à-vis des êtres vivants et les réglementations qui en découlent.
- ✓ La partie II regroupe le protocole d'échantillonnage mis en place ainsi que les différentes techniques d'analyses chimiques utilisées tout au long de ce travail.
- ✓ La partie III présente l'ensemble des résultats obtenus au cours de ce travail, leur évaluation ainsi que la discussion qui en découle.

GENERALITES

CHAPITRE I : Généralités sur les polychlorobiphényles

I.1. Origine des polychlorobiphényles

Les polychlorobiphényles (PCB) représentent une famille de composés qui ont tous la même structure bicyclique générique (Figure I.1) constituée d'un biphényle comportant jusqu'à cinq atomes de chlore en substitution des hydrogènes sur chaque phényle.

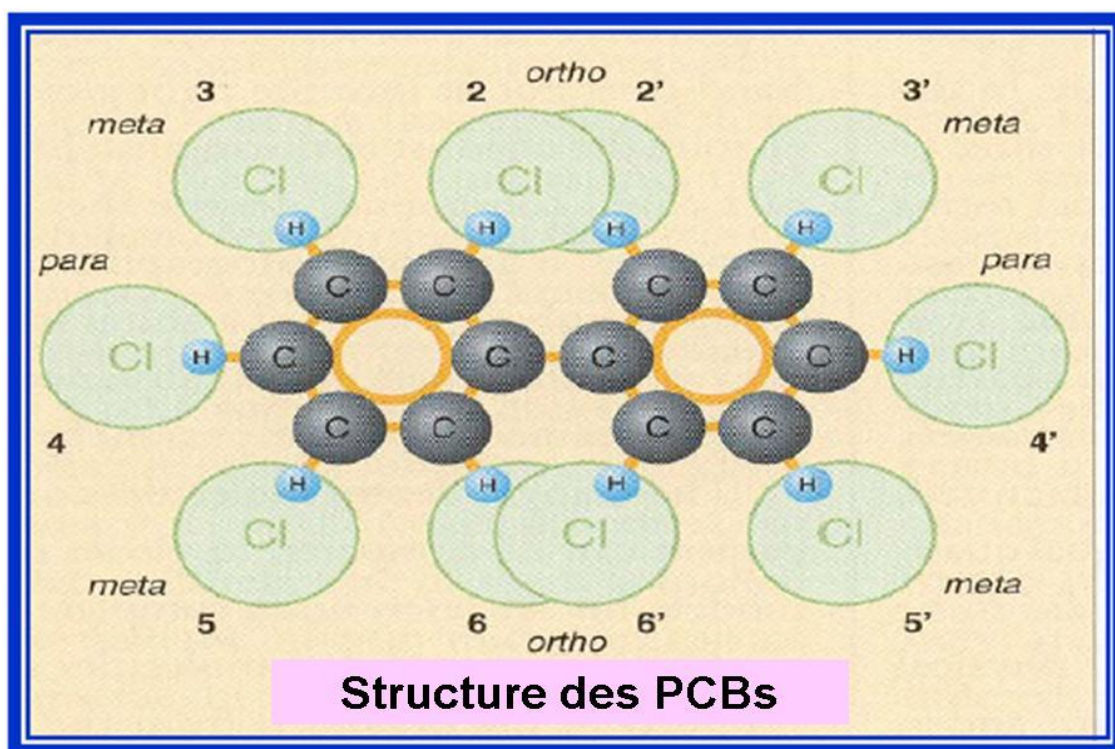


Figure I.1 : Structure générale des PCB (Bernes, 1998)

Les PCB sont des substances produites industriellement par chloration directe du biphényle (Gervason, 1987) Figure I.2. Ils sont fabriqués en deux étapes avec en premier la synthèse du noyau biphényle par déshydrogénation de deux molécules de benzène à 800°C, ensuite la chloration progressive du noyau biphényle par apport de chlore sous forme de vapeur de chlore anhydre à une température de 150°C environ, en présence de catalyseurs spécifiques (chlorure ferrique ou limaille de fer). La masse volumique des PCB croît avec leur degré de chloration (de 876kg.m⁻³ pour le biphényle à 1950 kg.m⁻³ pour le décachlorobiphényle). Ce

paramètre permet le suivi et le contrôle de la synthèse. Toutefois, la réaction étant non-spécifique, elle conduit à un mélange de PCB de degrés de chloration différents.

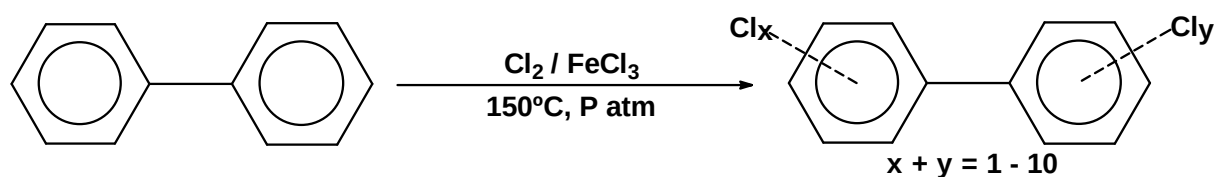


Figure I.2 : Chloration du biphényle (Gervason, 1987)

La plupart des pays industrialisés ont fabriqué des PCB en leur attribuant des noms commerciaux généralement basés sur leur teneur moyenne en chlore (Tableau I.1)

Tableau I.1 : Comparaison de quelques mélanges techniques de PCB.
(Marchand et al., 1990; Erickson, 1986; Ivanov & Sandell, 1992)

Pays de fabrication et nom commercial						Teneur moyenne en Cl (%)
Etats-Unis	Allemagne	France		Japon	Russie	
AROCLOR	CLOPHEN	PHENOCOLOR	PYRALENE	KANECHLOR	SOVTOL	
1221						21
1232			2000	200		32
1242	A30	DP3	3000	300		42
1248	A40	DP4		400		48
1254	A50	DP5		500	Sovtol	54
1260	A60	DP6		600		60
1262						62
1268						68
1270						70

I.2. Nomenclature des PCB

En raison de leur structure bicyclique, 209 congénères PCB sont théoriquement possibles avec des degrés de chloration différents de 1 à 10. La nomenclature de ces composés proposée par Ballschmitter et Zell (1980) a été adoptée par l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Elle consiste à attribuer à chaque PCB un chiffre de 1 à 209 en fonction du degré croissant de substitution par les atomes de chlore et de la

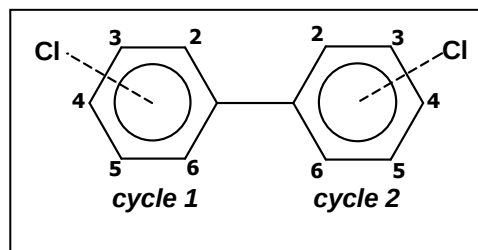
numérotation des atomes de carbone substitués. Cette numérotation est donnée dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : Système de numérotation (IUPAC) d'après la position des atomes de chlore sur les cycles 1 et 2 du radical biphényle (Ballschmitter et Zell, 1980)

Substitution sur le premier cycle

0																				
2	1	4																		
3	2	6	11																	
4	3	8	13	15																
23	5	16	20	22	40															
24	7	17	25	28	42	47														
25	9	18	26	31	44	49	52													
26	10	19	27	32	46	51	53	54												
34	12	33	35	37	56	66	70	71	77											
35	14	34	36	39	58	68	72	73	79	80										
234	21	41	55	60	82	85	87	89	105	108	128									
235	23	43	57	63	83	90	92	94	107	111	130	133								
236	24	45	59	64	84	91	95	96	110	113	132	135	136							
245	29	48	67	74	97	99	101	102	118	120	138	146	149	153						
246	30	50	69	75	98	100	103	104	119	121	140	148	150	154	155					
345	38	76	78	81	122	123	124	125	126	127	157	162	164	167	168	169				
2345	61	86	106	114	129	137	141	143	156	159	170	172	174	180	182	189	194			
2346	62	88	109	115	131	139	144	145	158	161	171	175	176	183	184	191	196	197		
2356	65	93	112	117	134	147	151	152	163	165	177	178	179	187	188	193	201	200	202	
23456	116	142	160	166	173	181	185	186	190	192	195	198	199	203	204	205	206	207	208	209
0	2	3	4	23	24	25	26	34	35	234	235	236	245	246	345	2345	2346	2356	23456	

Substitution sur le deuxième cycle



Cette classe de contaminants peut être divisée en neuf groupes d'isomères comportant de un à neuf atomes de chlore et du décachlorobiphényle (Tableau I.3). Les atomes de chlore peuvent avoir différentes positions : ortho = 2, 2', 6, 6'; méta = 3, 3', 5, 5' et para= 4, 4' (Figure I.1).

Tableau I.3 : Nombre d'isomères possibles de PCB

Substitutions chlorées	Nombre d'isomères
Mono	3
Di	12
Tri-	24
Tetra-	42
Penta-	46
Hexa-	42
Hepta-	24
Octa-	12
Nona-	3
Deca-	1
Total	209

I.3. Propriétés physico-chimiques des PCB

I.3.1. Propriétés générales

Les PCB commerciaux se présentent soit sous la forme d'un liquide transparent plus ou moins visqueux ou d'un produit résineux; ils sont incolores et inodores et leur densité est supérieure à 1. Ce sont des composés très peu hydrosolubles, leur solubilité dans l'eau variant de 1,0 mg/L pour le PCB8 à 0,0001 mg/L pour le PCB209. Les composés les moins chlorés sont les plus solubles. Ils sont également insolubles dans le glycérol et les glycols mais solubles dans les graisses, les huiles et la plupart des solvants organiques (Xiong et al., 2000). Les PCB ont été classés en tant que composés semi-volatils selon l'échelle définie par Mackay (1980), et les pressions saturantes sont inversement proportionnelles à leur masse moléculaire.

Les PCB thermiquement stables (jusqu'à 1300°C) sont caractérisés par leur stabilité chimique du fait de l'absence de formation de gaz inflammables lors du chauffage et par l'absence du point de feu jusqu'à l'ébullition. Ils ne réagissent pas avec les acides et les bases, résistent à l'oxydation et ne sont pas siccatifs. Cette dernière propriété, liée à un excellent pouvoir adhésif et plastifiant a justifié leur emploi dans l'industrie des colles, peintures et matières plastiques (Gervason, 1987).

I.3.2. Propriétés spécifiques

Les propriétés physico-chimiques des PCB dépendent du degré de substitution par le chlore mais aussi de la position des substituants sur le biphenyle. Quelques propriétés importantes sont regroupées dans le Tableau I.4 pour certains composés étudiés.

Tableau I.4 : Propriétés physico-chimiques des polychlorobiphényles

PCB	Masse moléculaire (uma g)	Solubilité aqueuse (mg/L) (Mackay, 1980)	$\log K_{ow}$ (Bruggenman et al., 1982)	Pression de vapeur (Pa à 25°C) (Neely, 1983 ; Bidleman, 1984)
8	223,1	1,0	5,1	
18	257,5	0,4	5,64	$1,2 \times 10^{-2}$
28	257,5	0,16	5,74	
30	257,5	0,2	5,47	$1,2 \times 10^{-1}$
44	292	0,1	6,67	
52	292	0,03	6,26	$4,9 \times 10^{-3}$
66	292	0,04	6,67	$6,1 \times 10^{-3}$
77	292	0,001	6,52	$3,1 \times 10^{-4}$
87	326,4	0,004	6,85	$2,1 \times 10^{-3}$
101	326,4	0,031	6,85	$1,2 \times 10^{-3}$
105	326,4			$9,1 \times 10^{-4}$
118	326,4		7,12	$1,2 \times 10^{-3}$
126	326,4			
128	360,9	0,0006	7,44	$3,5 \times 10^{-4}$
138	360,9		7,44	$5,3 \times 10^{-4}$
153	360,9	0,001	7,44	$6,9 \times 10^{-4}$
155	360,9	0,0007	7,12	$1,7 \times 10^{-3}$
170	395,3			$8,4 \times 10^{-5}$
180	395,3			$1,3 \times 10^{-4}$
187	395,3			$3,1 \times 10^{-4}$
195	429,8			
206	464,2	0,00011	9,14	
209	298,7	0,00049	9,6	

I.3.2.1. La constante de Henry

La loi de Henry énonce la proportionnalité, à température constante, entre la concentration **C** d'un gaz dans un solvant et sa pression de vapeur au dessus de la solution (**P**). La constante de proportionnalité (**H**) est appelée constante de Henry : $H = P / C$.

En ce qui concerne les PCB, les solubilités et les pressions de vapeur étant faibles, la constante de Henry peut être considérée comme le rapport de la pression de vapeur et de la solubilité ($H = P / S$). La constante de la loi de Henry est le paramètre physique indispensable pour estimer les échanges gazeux à l'interface eau/atmosphère. Mackay (1980) définit ainsi une échelle de volatilité des substances chimiques selon les valeurs de **H** :

- substances volatiles : $H > 4.10^{-3} \text{ Atm.m}^{-3}.\text{mol}^{-1}$,
- substances modérément volatiles : $4.10^{-3} > H > 10^{-6} \text{ Atm.m}^{-3}.\text{mol}^{-1}$,
- substances non volatiles : $H < 10^{-6} \text{ Atm.m}^{-3}.\text{mol}^{-1}$.

Pour les PCB, les valeurs de H sont indépendantes de leur poids moléculaire mais elles dépendent de leur structure moléculaire (Brunner et al., 1990).

I.3.2.2. Le coefficient de partage octanol/eau

Le coefficient de partage d'une substance entre l'octanol et l'eau K_{ow} est une grandeur physique reliée à sa solubilité relative et sa distribution entre une phase aqueuse et une phase organique. Elle est couramment utilisée pour décrire le transfert de cette substance du biotope vers la biocénose, ainsi que sa bioaccumulation éventuelle. Il rend compte de l'affinité d'une substance pour la fraction lipidique. Le coefficient de partage est souvent exprimé sous la forme logarithme décimal ($\log K_{ow}$). Les PCB sont d'autant plus fortement lipophiles que les coefficients de partage du facteur de partition octanol-eau ($\log K_{ow}$) sont élevés. Les valeurs de $\log K_{ow}$ dépendent essentiellement du degré de chloration des PCB mais à l'intérieur d'un groupe d'isomères ces valeurs peuvent varier.

I.4. Utilisation

Sur les 209 PCB théoriquement possibles, seuls 150 sont synthétisés dans les mélanges industriels (Wells et al., 1988). En effet, certains congénères ont une distribution de substitution en chlore qui n'est pas favorable stériquement. Par exemple le congénère CB116 qui possède cinq atomes de chlore sur le même anneau phényle n'a pas été identifié dans les mélanges techniques (Frame, 1997).

Les mélanges techniques de PCB étaient généralement divisés en trois catégories en fonction de la facilité avec laquelle ces produits peuvent s'échapper dans l'environnement (Marchand, 1985):

- Systèmes clos contrôlables : ils concernaient en général les grands équipements comme les transformateurs et les condensateurs dans lesquels les huiles ou fluides chargés en PCB (huiles Askarel) n'étaient pas en contact avec l'environnement. Les condensateurs Askarels contiennent des PCB purs de type Aroclor 1242, ou des mélanges de PCB avec du trichlorobenzène (75% Aroclor 1254 / 25% trichlorobenzène). La majeure partie des transformateurs Askarels contiennent des mélanges de PCB et de trichlorobenzène, 60% Aroclor 1260 / 40% trichlorobenzène ou 70% Aroclor 1254 / 30% trichlorobenzène (Erickson, 1986 ; Gervason, 1987). Ils contenaient assez de PCB pour justifier la récupération de ceux-ci.
- Systèmes clos non-contrôlables : ces systèmes concernaient les condensateurs de petite taille, les fluides hydrauliques utilisés dans l'industrie minière et les fluides caloporteurs. Les huiles PCB n'étaient pas directement en contact avec l'environnement, mais des fuites étaient possibles et la récupération de PCB n'était pas envisageable d'un point de vue pratique.
- Systèmes ouverts non-contrôlables : ces systèmes correspondaient à des utilisations dispersives, comme les lubrifiants (huiles d'immersion pour microscopes, plaquettes de freins, huiles de coupe et huiles lubrifiantes), les traitements de surfaces (peintures, textiles, papier autocopiant et agents ignifuges), les adhésifs, les plastifiants (mastics pour joints d'étanchéité, polychlorure de vinyle et joints en caoutchouc), les encres (teintures et encres d'impression), les matériaux isolants et les formulations de pesticides. Ces utilisations en système ouvert mettaient les PCB directement en contact avec l'environnement.

I.5. Les sources de contamination

Les PCB déterminés dans l'environnement proviennent incontestablement de l'utilisation de mélanges industriels de PCB ou de formulations commerciales contenant ces mélanges. Les sources de contamination de l'environnement par les PCB sont nombreuses et variées. Parmi les plus importantes on distingue :

- Les sources directes : où les PCB sont en contact direct avec l'environnement comme l'utilisation des systèmes dispersifs, la pollution d'origine accidentelle (fuite, incendie et/ou explosion d'unités contenant des PCB), épandages de boues provenant de stations d'épuration et effluents urbains.
- Les sources indirectes regroupent les apports atmosphériques et les apports fluviaux qui sont des voies d'acheminement des contaminants vers les régions éloignées des zones de rejets ou de stockage.

I.5.1. Les sources directes

L'utilisation de PCB dans les systèmes dispersifs (plastifiants, lubrifiants, encres, etc...) constituait la principale source de contamination jusqu'à leur interdiction.

I.5.1.1. Origines accidentelles

Les fuites et les incendies (ou explosions) d'unités contenant des PCB sont à l'origine des pollutions accidentelles. Plusieurs exemples illustrent parfaitement la contamination par fuite accidentelle :

- En 1968, au Japon, la rupture d'une canalisation a entraîné la contamination d'une huile de riz de fabrication industrielle, entraînant la maladie de Yusho.
- Dans les années 70, aux Etats-Unis, 600 tonnes de PCB ont été répandues dans la rivière et le bassin d'Hudson (Tannabe, 1988).

La contamination de l'environnement provoquée par l'incendie ou l'explosion d'un transformateur est plus délicate. Le problème n'est pas principalement lié aux PCB mais à des composés beaucoup plus toxiques et cancérigènes. En effet, la décomposition thermique des PCB et des trichlorobenzènes conduit respectivement à la production de polychlorodibenzofurannes (PCDF) (Figure I.3a) et de polychlorodibenzodioxines (PCDD) (Figure I.3b) (Fournié et Peyrichou, 1987). Ces composés sont plus cancérigènes et beaucoup plus toxiques que les PCB mêmes (Millischer, 1987).

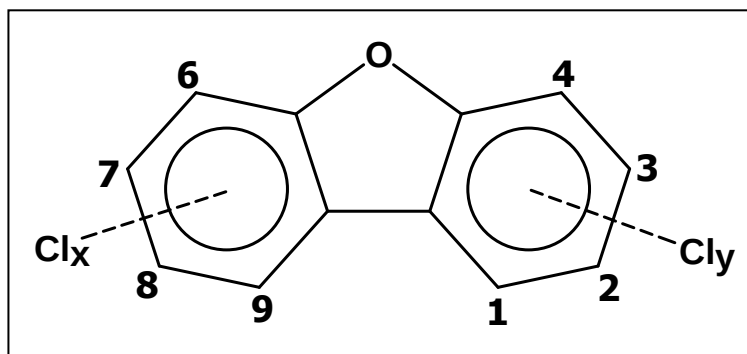


Figure I.3a: Molécule de dibenzofuranne

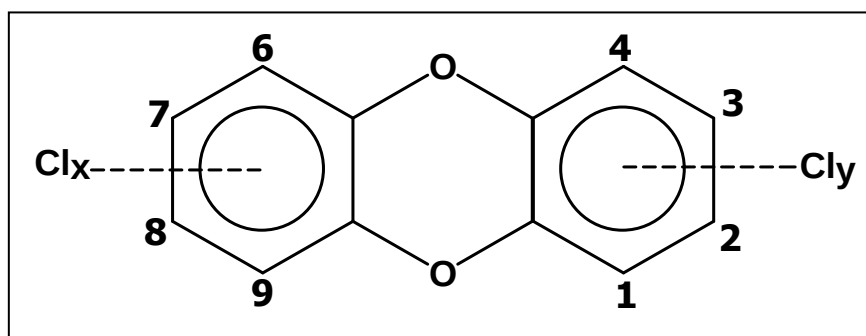


Figure I.3b: Molécule de dibenzodioxine

I.5.1.2. Les boues de station d'épuration

Les boues provenant des stations d'épuration ou des égouts représentent une source significative de pollution. En effet, ces boues ou composts urbains, contiennent des quantités non négligeables de contaminants organiques tels que les pesticides (Jensen et al. 1977), les hydrocarbures aromatiques polycycliques et les PCB (Takada et al., 1994). Des concentrations de PCB de l'ordre de 3mg.kg^{-1} en poids sec ont été déterminées pour la somme de 12 congénères, dans des boues destinées à l'agriculture en Allemagne (Steinwandter, 1992).

En 1981, la masse totale de PCB dans les boues répandues sur les sols agricoles a été estimée à 4800 tonnes (Erickson, 1986). De plus, chaque année d'importantes quantités de composts urbains contaminés (12 à 16 millions de tonnes) sont immergées dans les océans (Takada et al., 1994).

I.5.1.3. les effluents urbains, et les autres rejets

Les effluents urbains (eaux usées) constituaient à la fin des années 80 une source manifeste de contamination en milieu aquatique. En effet, des concentrations en PCB pouvant atteindre le microgramme par litre (ppb) ont été détectées dans les rejets de stations d'épuration : $0.28 \mu\text{g.l}^{-1}$ dans la Seine (Chevreuil et Garnier, 1992), $0.07 \mu\text{g.l}^{-1}$ à Barcelone (Valls et al., 1993) et $0.1\text{-}1 \mu\text{g.l}^{-1}$ aux Etats-Unis (Greaves et al., 1991).

D'autres sources de rejet existent et participent sans doute aux quantités déterminées dans les apports urbains. La circulation automobile par exemple, peut être à l'origine d'une pollution par le biais d'huiles ou même d'essences, illégalement dopées par les PCB (Alcock et al., 1994). Les PCB sont également présents dans les ordures ménagères, notamment dans les condensateurs des appareils électroménagers.

I.5.2. Les sources indirectes

Les sources indirectes sont définies comme les sources des contaminations impliquant le transport des PCB des sites de rejet vers des environnements faiblement contaminés. Parmi les sources indirectes, deux sont importantes et ont été bien établies :

I.5.2.1. les apports atmosphériques

La volatilisation des PCB à partir des fuites des stockages et des incinérateurs, conduit à des quantités importantes de ces composés xénobiotiques dans l'atmosphère (Murphy et al., 1985). Ces PCB sont susceptibles de se redéposer à la surface de la terre, de l'océan et des lacs via la pluie, la neige et les retombées sèches.

La détermination de PCB en Arctique (Travis et Hester, 1991) et en Antarctique (Larsson et al., 1992) a montré le rôle indéniable joué par l'atmosphère dans le transport des contaminants. Travis et Hester (1991) ont estimé à 900 tonnes par an le flux de PCB traversant l'atmosphère des Etats-Unis. Cependant, la contribution de l'atmosphère par rapport à la masse totale de PCB dispersée dans l'environnement semble faible (environ 0.3%) (Tanabe, 1988).

I.5.2.2. Les apports fluviaux

Les apports fluviaux intègrent l'ensemble des apports telluriques correspondants aux effluents urbains et industriels se jetant dans les rivières, les fleuves et les ruissellements des terres.

I.6. Propriétés toxiques des PCB

I.6.1. La toxicité aigue

Les PCB sont faiblement toxiques à court terme. Les doses létales pour 50% des individus (DL50) sont de l'ordre du gramme par kilogramme de poids corporel et dépendent des espèces étudiées et de la voie d'assimilation (Lang, 1992). A de très fortes doses, les PCB peuvent entraîner des dysfonctionnements de différents organes notamment la peau (chloracné), le foie (infections hépatiques), les reins, le système endocrinien et reproductif et dans certains cas provoquent la mort (Erickson, 1986 ; Millischer, 1987 ; Lang, 1992).

L'empoisonnement accidentel à Yusho (Japon) a permis l'identification de ces effets sur les humains.

I.6.2. La toxicité chronique

I.6.2.1. L'induction enzymatique

Les PCB ont plusieurs effets néfastes notamment sur la reproduction (Sager et al., 1991), le comportement (Schantz et al., 1991), et l'immunosuppression (Ville et al., 1995). Les PCB sont des inducteurs enzymatiques puissants des oxygénases à fonction mixte (MFO). Cette induction perturbe tout le système enzymatique et peut avoir des conséquences diverses. Les inducteurs des enzymes sont classés en groupes selon les isoenzymes qu'ils induisent. Deux de ces groupes sont particulièrement intéressants pour les PCB et les composés apparentés. Un représentant du premier groupe est le phénobarbital (PB) et du second, le 3-méthylcholanthrène (3-MC) ces molécules montrent une grande similitude structurale avec les molécules étudiées (Safe et al., 1985).

Les composés de type PB induisent plusieurs isozymes de la famille IIB du cytochrome P-450 (P-450IIB1, P-450IIB2). Les inducteurs de type 3-MC induisent des isozymes de la famille IA du cytochrome P-450 (P-450IA1 et P-450IA2) (Nims et al., 1987 ; De Voogt et al., 1993).

Deux types d'activités catalytiques peuvent être induites par les PCB : l'éthoxyresorufine-O-dééthylase (EROD) et l'arylhydrocarbon hydroxylase (AHH). Les différents PCB présentent des capacités variées à l'induction enzymatique (Tableau I.5).

Tableau I.5 : Facteurs d'équivalence toxique pour quelques PCB (Hanberg et al., 1990)

Composé	Facteur d'équivalence toxique (TEF)	
	EROD	AHH
2,3,7,8-TCDD (dioxine de «Seveso»)	1	1
PCB 77	0,001	0,001
PCB 105	<0,00009	<0,00009
PCB 118	0,000002	0,000002
PCB 126	0,1	0,2
PCB 156	0,0001	0,0002
PCB 157	0,00004	0,00004
PCB 167	0,000002	0,000003
PCB 169	0,005	0,007

Pour évaluer la toxicité d'un mélange de PCB et d'autres composés comme les dioxines et les furannes, un système d'équivalence toxique a été développé (Sawyer et Safe, 1982 ; Kannan et al., 1988). Ce modèle se base sur la toxicité de la 2, 3, 7, 8 - tétrachlorodibenzo-p-dioxine (TCDD) (Figure I.4), à laquelle on attribue un facteur d'équivalence toxique (ou " toxic equivalence factor " TEF) de 1. Les toxicités des autres composés sont évaluées en comparant leur capacité d'induction enzymatique à celle du TCDD, ce qui permet d'établir les valeurs de TEF. La toxicité totale d'un mélange de PCB peut être alors calculée en multipliant les concentrations individuelles des congénères les plus toxiques avec leur facteur de toxicité équivalente respectif (TEF), puis en sommant l'ensemble des nouvelles concentrations relatives à la TCDD ainsi obtenues pour calculer l'équivalence toxique (TEQ) (Larsen et al., 1993).

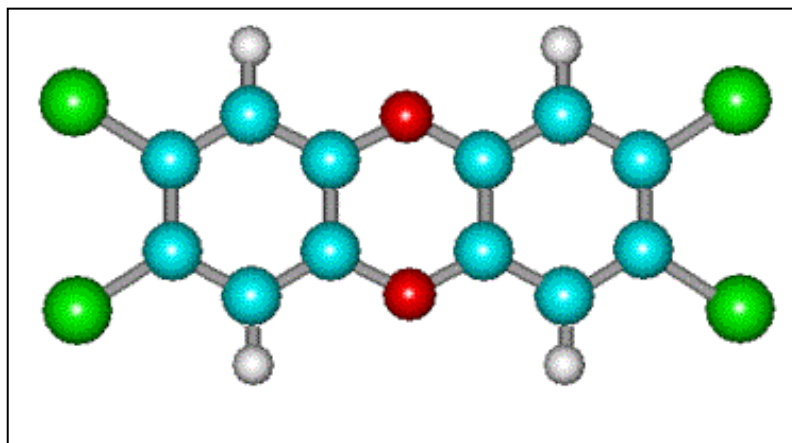


Figure I.4 : Structure de la 2, 3, 7, 8 tétrachlorodibenzo-p-dioxine (TCDD).

I.6.2.2. La relation structure/activité

On peut diviser les PCB en deux catégories qui ont des caractères toxiques très différents :

- Ceux qui ont deux atomes de chlore ou plus dans les positions ortho dits « globulaires ». En raison de l'encombrement des atomes de chlore, ces congénères adoptent ainsi une conformation non coplanaire, les deux cycles étant dans deux plans distincts.
- Ceux qui n'ont qu'un seul chlore au maximum en position ortho. Ils peuvent adopter ainsi une conformation planaire similaire à celle de la dioxine et sont appelés "coplanaires" (ou "dioxine-like"). Les PCB 77, 126 et 169 sont considérés comme les plus toxiques (Kannan et al., 1988 ; Monosson et Stegeman, 1991) et présentent une toxicité similaire aux dioxines.

Les PCB sont des modificateurs du système endocrinien (le système hormonal qui transforme des signaux extérieurs visuels, phéromonaux ou nutritifs en messages chimiques matérialisés par les hormones). Ce système coordonne le développement (maturité sexuelle) et le métabolisme et assure le bon fonctionnement de plusieurs opérations biologiques (Stahlschmidt-Allner et al., 1997). Les processus contrôlés par les hormones se déroulent en général sur de longues périodes et sont irréversibles. C'est le cas par exemple de la différenciation sexuelle. De plus, les hormones agissent à des teneurs très faibles. Plusieurs contaminants dans l'environnement peuvent modifier le système endocrinien (Colborn et al., 1993) et cette modification peut se produire de quatre façons différentes :

- 1- En imitant des hormones naturelles, œstrogènes ou androgènes par fixation du récepteur hormonal, dit activité œstrogénique.
- 2- En bloquant la fixation de l'hormone sur le récepteur, dit anti-œstrogène.
- 3- En altérant la production et la dégradation des hormones naturelles.
- 4- En modifiant la synthèse et la fonction des récepteurs hormonaux.

Les PCB globulaires ont une activité œstrogénique (McKinney et Waller, 1994) alors que les PCB coplanaires ont un effet anti-œstrogène (Navas et Segner, 1998). Les effets possibles des modificateurs endocriniens se situent au niveau de la reproduction, de la fertilité, et du développement sexuel. Quelques études ont mis en évidence un rapport entre la concentration du contaminant et l'effet toxique (Den Besten et al., 1991 ; Bergeron et al., 1994).

I.7. Réglementation

La voie d'exposition de l'homme aux PCB est à 90% d'origine alimentaire (Pompa et al., 2003). Pour cette raison et surtout pour le caractère toxique de ces composés, différentes normes ont été adoptées.

En 1998, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a inclus les 12 PCB "dioxine-like" (PCB-DL) (PCB77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169 et 189) dans la Dose Journalière Admise (DJA) concernant les dioxines et les furannes fixée à 1-4pg TEQ/kg poids corporel/jour. En 2001, le JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives) a fixé une dose mensuelle admissible provisoire (DMAP) pour les dioxines, les furanes et les PCB-DL à 70pg TEQ OMS /kg p.c./mois (soit une DJA de 2.33pg TEQ/kg p.c./j). Pour ces mêmes produits, une dose hebdomadaire tolérable provisoire (DHTP) de 14pg TEQ/kg p.c./semaine a été adoptée en 2001 par la commission européenne.

L'OMS a proposé, en mai 2002, une dose de référence de 20ng/kg p.c./j pour l'ensemble des 209 congénères de PCB basée sur les études de leurs effets neurocomportementaux et immunologiques chez le singe. Exprimée sous la forme d'une dose journalière tolérable, cette dose de référence a été retenue par la Commission européenne en 2001 et par l'AFSSA

(Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments) en 2003. L'AFSSA a proposé en 2003 une DJA de 10ng/kg p.c./j pour la somme des 7 PCB indicateurs (PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180), considérant que dans les aliments ces composés représentent au moins 50% des PCB totaux.

En 2006, La Commission des Communautés Européennes a fixé les teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires. Ainsi, la teneur maximale de la somme des dioxines et des PCB type dioxine exprimée en équivalents toxiques de l'organisation mondiale de la santé (OMS-PCDD/F- PCB-TEQ) a été fixée à 8 picogrammes par gramme de poids à l'état frais dans la chair musculaire de poissons et produits de la pêche et produits dérivés à l'exception des anguilles où la teneur maximale autorisée est de 12 pg/g de poids à l'état frais.

La réglementation algérienne :

- le Décret exécutif N° 93-160 du 10/07/93 réglementant les rejets d'effluents liquides industriels. La valeur limite maximale des PCB est fixée à 0,001 mg/l.
- les arrêtés du 29/10/97 et du 10/10/2001 concernent les règles sanitaires régissant la production et la mise sur le marché des mollusques bivalves.
- décret 2006-141 publié le 19 avril 2006 fixe les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels à 0,005 mg/l pour les substances toxiques bioaccumulables et à 5 mg/l pour les composés organochlorés.

I.8. Biodisponibilité des contaminants organochlorés

Les contaminants organochlorés peuvent exister sous plusieurs formes dans l'environnement. Ils peuvent être à l'état de vapeur ou adsorbés sur les particules atmosphériques ou sédimentaires, dissous dans l'eau ou encore piégés par les colloïdes. Il se produit constamment des échanges entre ces différentes phases. Seule une fraction des contaminants dite « biodisponible » peut réellement entrer en contact avec l'organisme vivant et être ainsi absorbée par lui. Généralement, on s'intéresse particulièrement à cette fraction biodisponible pour évaluer son impact sur le règne vivant.

La définition de la biodisponibilité d'un contaminant est la fraction de ce contaminant qui peut être accumulée par l'organisme. On peut donc quantifier la biodisponibilité en comparant la concentration du contaminant dans l'organisme par rapport à sa concentration dans le milieu environnant. Différents facteurs peuvent ainsi être définis. Le facteur de bioconcentration d'un composé (« bioconcentration factor », BCF) est égal au rapport entre ses concentrations dans l'organisme et dans le milieu environnant (en général l'eau). De la même manière, le facteur de bioaccumulation (« bioaccumulation factor », BAF) est le rapport entre la teneur du contaminant dans l'organisme et dans le sédiment.

$$\text{BCF} = [\text{composé}]_{\text{organisme}} / [\text{composé}]_{\text{eau}}$$

$$\text{BAF} = [\text{composé}]_{\text{organisme}} / [\text{composé}]_{\text{sédiment}}$$

La biodisponibilité d'un contaminant dépend de plusieurs paramètres :

- 1- Caractéristiques relatives aux contaminants
- 2- Caractéristiques du sédiment
- 3- Caractéristiques liées aux organismes
- 4- Caractéristiques de l'environnement.

Les mesures chimiques ne reflètent pas toujours la fraction biodisponible. Par conséquent, ces caractéristiques diverses doivent être considérés.

I.8.1. Caractéristiques chimiques

Les PCB sont peu hydrosolubles avec des valeurs de $\log K_{ow}$ élevées. Ils sont rapidement associés au matériel particulaire dans le milieu marin (Baker et al. 1991). Ils ont ainsi tendance à s'adsorber sur les particules en suspension dans la colonne d'eau et le facteur de partition entre les particules et l'eau est proportionnel au facteur K_{ow} (Bergen et al. 1993). Les contaminants peuvent également être associés à la matière organique qui se trouve dissoute dans la colonne d'eau (Jota et Hassett, 1991 ; Knulst, 1992), cependant le sédiment est un réservoir très important pour la pollution hydrophobe. En 1988, Tanabe a estimé la distribution à travers le globe (Tableau I.6). Selon son étude, les sédiments côtiers représentent à peu près 35% des PCB.

Tableau I.6 : Répartition des PCB (%) dans l'environnement selon Tanabe (1988).

Compartiment	% PCB
Atmosphère	0,3
Terre	1,6
Océan	98,1
- eaux de large	(61,5)
- sédiments côtiers	(34,7)

La biodisponibilité d'un composé dépend de son hydrophobie. En effet, les composés qui sont solubles dans l'eau sont beaucoup plus biodisponibles aux organismes aquatiques que les composés qui sont piégés par les sédiments. Il existe une relation entre le log K_{ow} d'un composé et son BAF. Cette relation atteint une valeur de BAF maximale pour un log K_{ow} d'environ 6 (Pereira et al. 1988). Pour les composés ayant un log K_{ow} faible (<3), la désorption du sédiment est rapide et les composés sont donc biodisponibles. Toutefois ils sont peu accumulés par l'organisme ce qui donne une valeur de BAF peu élevée. Pour les composés avec un log K_{ow} élevé, la désorption du sédiment est lente et même s'il y a une forte accumulation par l'organisme, le composé est très peu disponible et donne aussi une valeur de BAF faible. Harkley et al. (1994) ont mis en évidence la différence d'accumulation entre le benzo[a]pyrène (BaP) et un des hexachlorobiphényles qui possèdent des log K_{ow} très proches. Le caractère hydrophobe n'est donc pas le seul facteur qui influe sur la biodisponibilité d'un composé.

I.8.2. Caractéristiques du sédiment

Pour qu'un composé adsorbé sur le sédiment devienne biodisponible, il est d'abord nécessaire qu'il se désorbe. L'adsorption d'un composé hydrophobe sur le sédiment dépend fortement de la quantité de matière organique présente, quantifiée par le taux de carbone organique total (TOC) (Landrum et Robbins, 1990). Il est donc possible de normaliser les teneurs en contaminants par rapport aux taux de carbone organique. Pourtant, les adsorptions peuvent varier pour des composés qui ont des propriétés hydrophobes comparables comme l'ont montré Harkey et al. (1994) pour le BaP et l'hexachlorobiphényle. D'autres auteurs ont également montré que les teneurs en PCB dans des sédiments

n'étaient pas toujours corrélées avec le taux de carbone organique. En effet, les composés hydrophobes peuvent s'adsorber sur d'autres types de matière comme l'argile (Landrum et Robbins, 1990).

La taille des particules dans le sédiment, ou la granulométrie, a aussi une forte influence sur l'adsorption des contaminants. De nombreuses études ont montré qu'il existe une relation entre la taille des particules et la distribution des congénères de PCB (Piérard et al., 1996 ; Thompson et al., 1996 ; Edgar et al., 2003). Les PCB les plus chlorés étaient préférentiellement associés à la fraction fine du sédiment et les congénères les moins chlorés à la fraction grossière. Piérard et al. (1996) avaient d'autre part reporté que les fractions les plus fines avaient une teneur plus importante en PCB et représentaient 60% de la teneur en PCB du sédiment dans son ensemble.

Un autre facteur qui influence l'adsorption est la durée de l'équilibration du contaminant avec le sédiment. L'augmentation du temps d'équilibration diminue la biodisponibilité des contaminants. Deux hypothèses ont été proposées: soit les contaminants s'adsorbent sur une fraction moins disponible, soit la fraction disponible a été éliminée par des organismes puisqu'elle avait un caractère plus nutritif (Landrum and Robbins, 1990). D'autre part, l'extraction chimique n'est pas sensible à l'âge du sédiment si le solvant d'extraction est approprié (Kelsey et al., 1997).

1.8.3. Caractéristiques biologiques

L'accumulation d'un composé par un organisme dépend de plusieurs facteurs. Les processus biologiques qui jouent sur la bioaccumulation comprennent le comportement de l'organisme, son mode d'alimentation et de respiration, la vitesse d'alimentation et la taille de l'organisme.

Le mode d'alimentation est un facteur très important dans l'accumulation des contaminants associés aux sédiments (Lake et al., 1990). Les organismes benthiques se nourrissent des particules fines contenues dans le sédiment (Lee et al., 1990). Or la contamination est partitionnée de préférence vers les particules les plus fines (Raoux et Garrigues, 1993 ; Piérard et al., 1996 ; Thompson et al., 1996 ; Edgar et al., 2003). Par conséquent la teneur en contaminants sur ces particules ingérées peut être supérieure à la contamination dans le sédiment tout entier. Quant aux organismes filtreurs, ils se nourrissent en filtrant l'eau et sont donc préférentiellement soumis aux contaminants dissous dans l'eau (Zorita et al.,

2007). Les moules concentrent les PCB les moins chlorés directement de l'eau, tandis que les poissons benthiques tel que le rouget *Mullus barbatus*, qui sont plus en contact avec le sédiment accumulent plutôt les PCB les plus chlorés (Porte et Albaiges, 1993).

Le taux de lipides d'un organisme est un facteur influent sur la bioaccumulation. Les organismes aquatiques accumulent plus ou moins de contaminants lipophiles en fonction de leur taux de lipides (Barron, 1990). Or le taux de lipides varie avec la saison, le cycle reproductif et la nature du tissu considéré (Hummel et al., 1990 ; Loiseau et Abarnou, 1994). Après la fraie, La quantité de lipides peut diminuer de moitié (Bruner et al. 1994) ce qui peut induire des différences entre mâles et femelles de la même espèce. Porte et Albaiges (1993) ont remarqué que la concentration de contaminants organiques était maximale au printemps et diminuait en été pour des moules et des poissons benthiques.

La taille de l'organisme peut avoir également un effet sur sa teneur en contaminants. Des concentrations différentes en PCB, dioxines, furannes et métaux lourds ont été observées dans les clams asiatiques *Corbicula fluminea* de tailles différentes (Colombo et al., 1997). Stow et Carpenter (1994) ont suggéré que cette différence en accumulation pourrait s'expliquer par la différence d'âge de l'organisme et donc la durée d'exposition à la contamination.

L'alimentation constitue la voie privilégiée de contamination des niveaux trophiques supérieurs (Boon et Eijgenraam, 1988), y compris pour l'homme (Niimi et Oliver, 1989). Les concentrations de PCB observées pour quelques mammifères marins sont très élevées : Wells et Echarri (1993) ont déterminé des concentrations (somme de 20 PCB) comprises entre 1 et 20 mg.kg⁻¹.

De nombreux auteurs suggèrent que chez les poissons, l'alimentation est la source essentielle pour la bioaccumulation des PCB les plus hydrophobes ($\log K_{ow} > 6$) (Van der Oost et al., 1988 ; Connolly, 1991 ; Loiseau et Abarnou, 1994). Gobas et al. (1993) ont montré que cette biomagnification (accumulation par l'alimentation) est due aux mécanismes d'absorption et de digestion chez les poissons. Cette augmentation en teneurs de contaminants à travers la chaîne trophique peut être le résultat d'autres facteurs comme l'augmentation des teneurs en lipides, la diminution des taux de dépuración, ou l'augmentation des facteurs de bioconcentration (absorption à partir de l'eau) (Leblanc, 1995).

I.8.4. Caractéristiques environnementales

Les caractéristiques de l'environnement peuvent également influencer la bioaccumulation. Les courants ou les vents peuvent augmenter la turbidité de la colonne de l'eau en remettant en suspension des particules du sédiment. Dans ce cas les particules en suspension sont plus abondantes et leur taille est plus importante (Naes et al., 1995). Cette turbidité peut augmenter la biodisponibilité pour les organismes filtreurs vivant dans la colonne d'eau comme les moules. La vitesse d'absorption augmente avec la turbidité de l'eau (Narbonne et al., 1992).

Barron (1990) a suggéré que l'accumulation des contaminants par un organisme dépend des facteurs extérieurs tels que la température, le pH et la salinité de l'eau. En effet ces paramètres peuvent avoir un effet sur le comportement de l'organisme et donc sur la bioaccumulation.

I.9. Biotransformation des polychlorobiphényles

Au contact des organismes vivants, les PCB peuvent subir une métabolisation ou une biodégradation.

I.9.1. Métabolisation

La métabolisation des composés xénobiotiques est un processus de détoxification. Il s'effectue au niveau du foie en transformant les molécules hydrophobes en composés plus solubles et donc, plus facilement excrétables. C'est un processus lent et dépendant de la structure des composés à éliminer. Les principales voies d'élimination sont les voies fécales et urinaires. On peut définir deux étapes dans le processus de métabolisation, la phase I et la phase II (Figure I.5). La phase I est une étape de fonctionnalisation qui correspond à l'addition d'un groupement fonctionnel par exemple un hydroxyle, un oxygène ou un époxyde. Cette réaction est catalysée par les MFO, les enzymes de fonction mixtes et parmi eux les cytochromes P450. La phase II est une réaction de conjugaison avec une large molécule hydrosoluble telle que l'acide glucuronique, ou encore le glutathion.

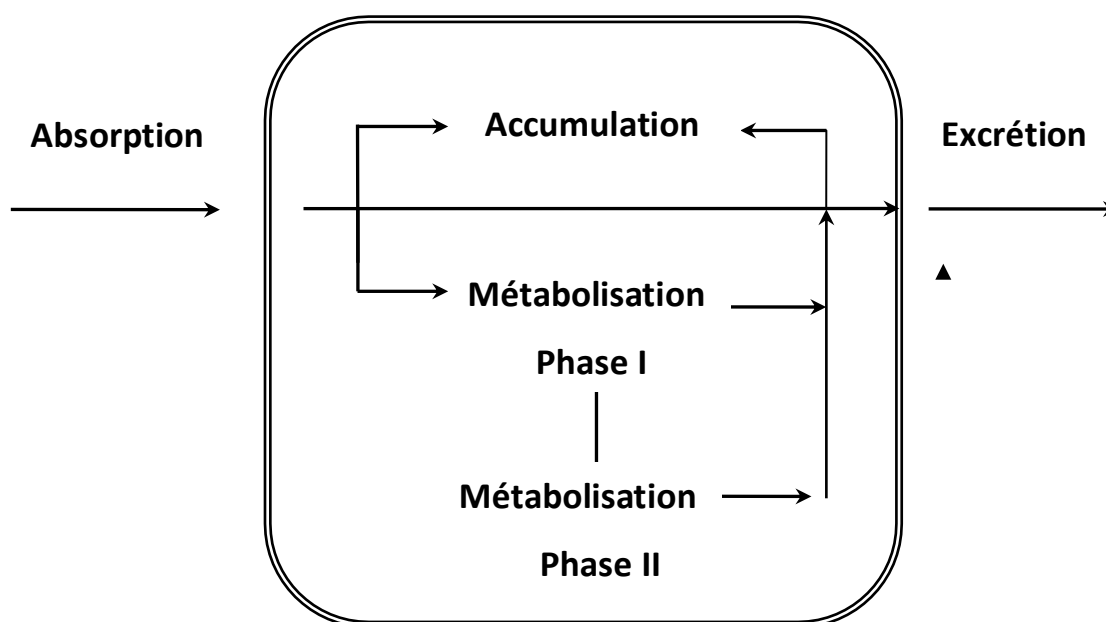


Figure I.5: Schéma des voies de transport d'un composé dans un organisme

(Thompson, 1999)

L'autre voie empruntée par un composé entrant dans l'organisme est l'accumulation. Le composé originel ou ses métabolites peuvent être accumulés dans les tissus lipidiques. C'est un mécanisme de protection pour l'organisme qui élimine temporairement des composés par stockage. La perte des lipides au moment du frai ou de l'allaitement peut constituer une voie d'élimination des composés lipophiles de l'organisme.

La biotransformation des PCB dépend de la structure moléculaire et en particulier de la position relative des atomes de chlore sur le biphenyle (Boon et al., 1992). Les congénères susceptibles d'être facilement métabolisés sont ceux qui possèdent deux atomes d'hydrogène vicinaux de préférence en position méta ou para. L'augmentation du nombre de substitutions par le chlore en position ortho réduit la vitesse de métabolisation. Les PCB moins dégradables s'accumulent fortement dans les organismes du haut de la chaîne trophique (Sanchez et al., 1993). La dégradation de certains congénères de PCB a été observée chez les poissons (Loiseau, 1992 ; Sanchez et al., 1993; Elskus et al., 1994). Des métabolites de PCB ont été identifiés dans des mammifères tels que l'ours polaire, les baleines, les phoques et les loutres (Bergman et al., 1994; Letcher et al., 1998), en particulier les dérivés méthylsulfonés.

1.9.2. Biodégradation

La biodégradation est un processus de métabolisation mettant en œuvre des micro-organismes qui utilisent des composés organiques comme source de carbone. Plusieurs souches bactériennes capables de dégrader les polluants organiques hydrophobes ont été identifiées (Hooper et al., 1990; Nadaling, 1998). Deux voies de biodégradation des PCB sont possibles : la voie aérobie et la voie anaérobie.

I.9.2.1. La voie aérobie

La voie aérobie est un processus de dégradation biologique de la matière organique en présence d'oxygène. Seuls les PCB faiblement chlorés (mono, di et tri substitués) sont biodégradables par cette voie (Hooper et al., 1990 ; Williams et May, 1997) et la dégradation est stéréospécifique (Dercova et al., 1995). Une des voies de dégradation fréquemment proposée pour la plupart des bactéries hétérotrophes aérobies est celle qui transforme un monochlorobiphényle en acide chlorobenzoïque par dioxygénation des positions ortho et méta sur le cycle le moins chloré (Hooper et al., 1990 ; Adriaens et Grbic-Galic, 1994) (Figure I.6).

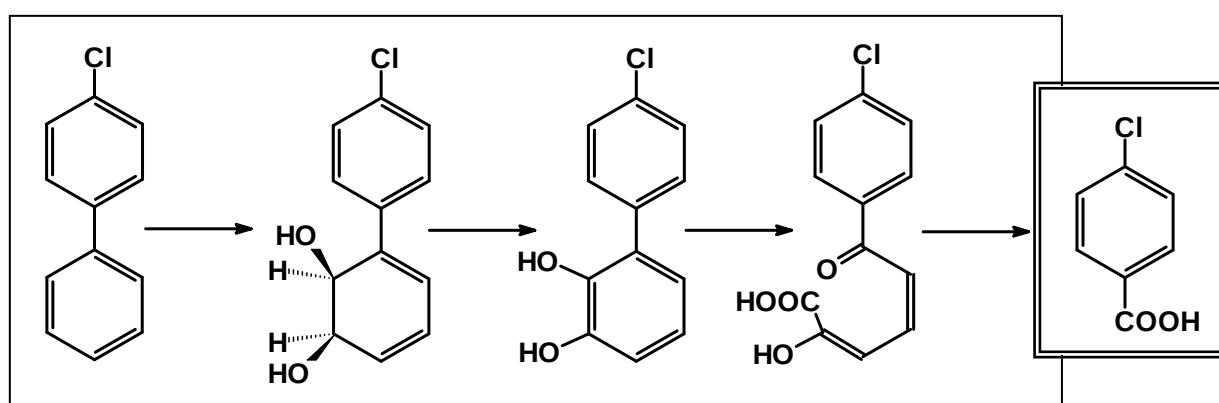


Figure I.6 : Mécanisme standard de la dégradation du 4-chlorobiphényle en acide 4-chlorobenzoïque par des microorganismes hétérotrophes aérobies. (Hooper et al., 1990)

I.9.2.2. La voie anaérobie

La dégradation anaérobie dans le sédiment est un processus de déchloration des PCB en milieu réducteur en présence d'une population microbienne ou bactérienne. Le mécanisme de chloro-réduction est un processus stéréospécifique: la déchloration s'effectue de préférence sur les atomes de chlore situés en positions méta et para sur le biphenyle (Rhee et al., 1993a ; Haluska et al., 1995). Lors du processus de déchloration, des PCB intermédiaires sont successivement formés et les produits finaux sont principalement des congénères possédant des atomes de chlore en position ortho (Abramowicz et al., 1993) (Figure I.7)

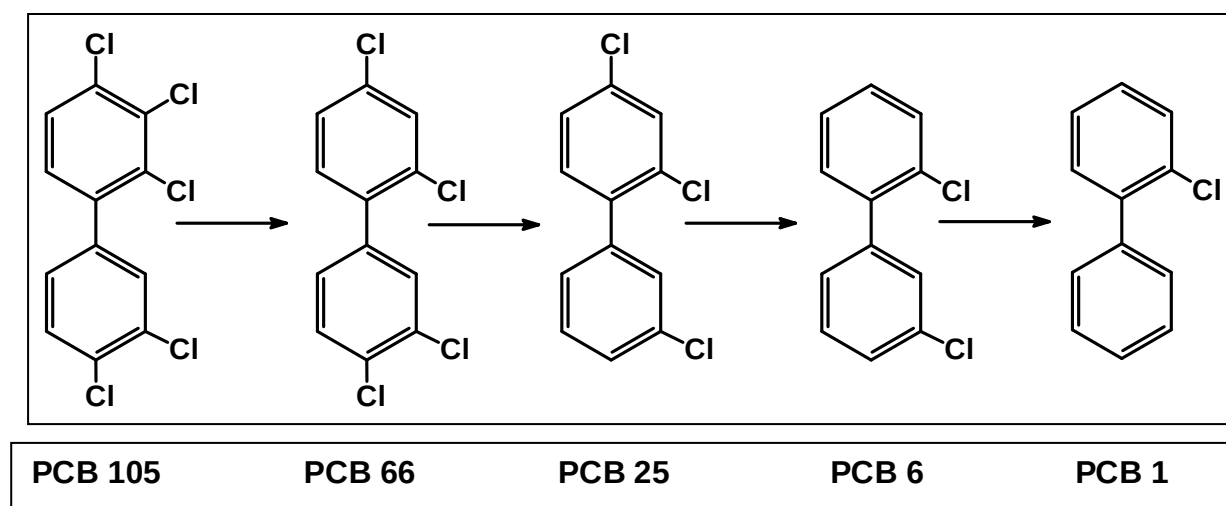


Figure I.7 : Voie de dégradation anaérobie des PCB. (Abramowicz et al., 1993)

Cependant, si des dégradations importantes ont pu être observées en laboratoire, en revanche *in situ*, le nombre de facteurs limitant ce processus est important. En effet, la présence de co-contaminants ou de métaux, inhibe la déchloration (Abramovitz et al., 1993; Sokol et al., 1994). D'autre part, des teneurs en PCB trop faibles (<14ppm) ne favorisent pas le développement des microorganismes réducteurs (Brown et Wagner, 1990 ; Hooper et al., 1990). Les biodégradations *in situ* ont été observées dans des régions extrêmement contaminées et dans la plupart des environnements sédimentaires où la teneur en organochlorés n'est pas suffisante pour induire le développement des bactéries. Néanmoins, ce processus de dégradation semble être une étape importante pour remédier au problème

posé par les PCB puisqu'il favorise l'élimination des congénères fortement chlorés et conduit donc à une diminution de la toxicité du milieu (Rhee et al., 1993b).

L'utilisation d'une technique séquentielle anaérobie et aérobie a confirmé le potentiel de la dégradation in situ des PCB (Anid et al., 1993 ; Abramowicz, 1995).

I.10. Surveillance de l'environnement

Plusieurs programmes de surveillance ont été initiés pour suivre l'évolution de la contamination de l'environnement. Les programmes NST aux Etats-Unis (Farrington, 1983) et le réseau national d'observation (RNO) en France (Claisse et al., 1992) ont utilisé les bivalves et les sédiments des régions côtières pour évaluer le taux de contamination. Ces études utilisent les bivalves comme des organismes dits « sentinelles » ou indicateurs. En Méditerranée, le Plan d'Action Méditerranée lancé par le Programme des Nations Unies pour l'Environnement (UNEP/MAP) a débuté au milieu des années soixante-dix, suivi de MEDPOL et Plan Bleu. Les activités menées dans le cadre de ces programmes ont confirmé que les tendances socio-économiques combinées à la planification et la gestion inadéquates du développement sont à l'origine de la plupart des problèmes environnementaux. Les estimations ont montré que jusqu'à 80% de la pollution marine a été émise par les activités terrestres. Les résultats de ces programmes permettent d'évaluer les tendances spatiales et temporelles des contaminants. Ces programmes ont aussi pour but la protection, d'une part de la santé humaine en estimant l'exposition via la chaîne trophique, et d'autre part des ressources naturelles.

I.10.1. La notion d'organismes sentinelles

La capacité d'une espèce à être un organisme sentinelle dépend de plusieurs facteurs (Widdows et Donkin, 1992) :

- Il faut une large distribution géographique de l'espèce pour pouvoir comparer les résultats d'un site à un autre.
- L'espèce considérée doit être assez tolérante vis-à-vis des conditions environnementales et ne doit pas être trop sensible à la pollution. Dans ce cas, l'organisme peut être facilement transplanté sur un site d'étude intéressant.

- Son mode d'alimentation doit lui permettre d'accumuler les contaminants.
- Une faible capacité à métaboliser les contaminants est essentielle pour assurer l'intégrité des résultats chimiques.
- L'espèce doit avoir une population stable et suffisamment large pour permettre des échantillonnages répétitifs.
- Si l'espèce est comestible, l'analyse des résidus permet d'évaluer l'impact de la pollution sur la chaîne trophique.

Différents organismes sont employés selon le compartiment de l'environnement étudié. Dans les études sur le milieu marin, les moules et les huîtres ont souvent été utilisés (Farrington, 1983 ; Claisse et al., 1992). Ces bivalves se nourrissent en filtrant l'eau et ont des facteurs de bioconcentration pour certains composés de l'ordre de 10^2 à 10^5 (Widdows et Donkin, 1992), ce qui rend la détermination d'autant plus facile. L'espèce *Mytilus edulis*, ou la moule bleue, est largement distribuée sur les côtes de la méditerranée, sur les côtes d'Europe et sur la côte est des Etats-Unis. Ces moules remplissent toutes les conditions spécifiées précédemment et leur comportement vis à vis des polluants organiques a été largement étudié (Chouikhi, 1989 ; Bergen et al., 1993 ; Baumard et al., 1998 ; Baumard et al., 1999 ; Taleb et al., 2007). Dans les eaux douces, une autre espèce de bivalve a été employée comme organisme sentinelle, à savoir la *Corbicula fluminea* (Colombo et al., 1995 ; Colombo et al., 1997 ; Mora, 1998).

Certains auteurs suggèrent l'emploi de végétaux comme bioindicateurs passifs de la contamination atmosphérique: mousses (Himberg et Pakarinen, 1994), herbes (Tolls et McLahan, 1994), lichens, feuilles (Morosini et al., 1993), écorce d'arbres (Hermanson et Hites, 1990) et aiguilles de pin (Kylin et al., 1994). La détermination des concentrations de PCB sur ces végétaux permet ainsi d'estimer la déposition atmosphérique et de comparer les niveaux de contamination de l'air pour différents milieux continentaux.

I.10.2. La notion de marqueur biochimique

L'évaluation de l'impact d'une pollution sur l'environnement peut se faire à l'aide d'indices moléculaires et cellulaires d'un effet biologique, dits « biomarqueurs ». Ces biomarqueurs sont des molécules biologiques telles que les enzymes qui sont induites par la présence d'un composé polluant. Ils peuvent être spécifiques à un contaminant particulier ou refléter la

présence d'une pollution plus générale. Ils sont souvent beaucoup plus sensibles que les dosages chimiques, et ont un temps de réponse rapide de quelques heures à quelques semaines (Lafaurie et al., 1992). Les biomarqueurs sont des indicateurs précoces. Ils permettent d'évaluer le risque écotoxicologique de la contamination, c'est-à-dire de savoir si la contamination a un réel effet néfaste sur le milieu. Les avantages de cette approche par rapport à l'analyse chimique sont le plus faible coût, la rapidité d'analyse, la sensibilité de la méthode et l'évaluation réelle de l'exposition et des effets des contaminants. Les biomarqueurs les plus courants pour les contaminants organiques sont résumés dans le tableau I.7.

Tableau I.7 : Description de quelques biomarqueurs chimiques. EROD = éthoxyresorufine-O-dééthylase, CYP 450 = cytochrome P 450, BPH = benzo(a)pyrène hydroxylase, GST = glutathion-S-transférase, GSH = glutathion, MDA = malonedialdéhyde.

Type de Biomarqueurs	Contaminant
Activité de Métabolisation - Phase I- EROD , CYP 450, BPH - Phase II- GST	HAP, PCB, Pesticides HAP, PCB, Pesticides
Marqueurs de stress oxydatif GSH, Catalase, MDA	Métaux

Cependant, avant d'appliquer ces biomarqueurs il faut établir une relation du type dose-effet pour les différents contaminants.

MATERIELS ET METHODES

CHAPITRE II: Matériels et méthodes

II.1 Sites de prélèvement et techniques d'échantillonnage

II.1.1. Localisation géographique des sites de prélèvement

Deux zones de prélèvement ont été choisies pour cette étude, Tamentfoust (ex. La Pérouse) et Aïn Chrob (ex. Surcouf). Tamentfoust est une station balnéaire située à l'Est de la Baie d'Alger (36° 48' N, 03° 15 E) (Figure II.1). Elle fait partie de la commune d'El-Marsa située à 25km à l'Est de la capitale Alger. Cette commune s'étend sur 396 hectares avec plus de 42% de terres agricoles. La population d'El-Marsa est estimée à 12000 habitants.

En plus du port de pêche, il existe dans la ville antique de Tamentfoust des ruines romaines, une école de voile et l'académie navale connue comme la plus grande du continent. La mer de Tamentfoust est un espace semi-fermé influencé par les courants de trois cours d'eau (Oued El-Hamiz, Oued Reghaïa et Oued El-Harrach), le dernier draine des eaux usées domestiques et industrielles (8% seulement des eaux usées déversées dans la baie d'Alger sont traitées) (PAC, 2005). Les algues dans cette région sont dégradées et dans un état de régression (Semroud, 1993).

Aïn Chrob (ex. Surcouf) est une ville côtière de la commune de Ain-Taya située à 30 km à l'Est d'Alger (Figure II.1). Cette commune est à vocation agricole (65% de son territoire) et touristique puisqu'elle possède 8 km de plage. La plage de Aïn Chrob s'étend sur 600 mètres.

II.1.2. Echantillonnage

Six missions de prélèvement des sédiments et des eaux ont eu lieu de Juillet à Septembre 2002 dans le port et les plages de Tamentfoust. Les prélèvements ont été réalisés par les

plongeurs du club « RECIFS » dans 5 stations : Le port (Station 1), 2 stations situées à droite (Stations 2 et 3) et 2 stations situées à gauche (Stations 4 et 5) du port (Figure II.1).

Les trente échantillons de sédiments ont été collectés à différentes profondeurs : 2.5 mètres dans le port, 3 mètres dans les stations 2 et 5 et 10 mètres dans les stations 3 et 4 à l'aide de tubes en PCV de 25 cm de longueur et 5 cm de diamètre. Ils ont été transférés dans des barquettes en aluminium. Une fois fermées, ces barquettes ont été congelées à -20°C et les échantillons ont été conservés dans ces conditions.

Les eaux marines (60 échantillons) ont été prélevées en surface et au fond (juste au dessus des sédiments) dans des bouteilles en verre sombre d'une capacité de deux litres. Les bouteilles ont été soigneusement nettoyées au préalable avec des détergents, puis rincées à l'eau pure, chauffées toute une nuit et fermées par des bouchons en Téflon. La température des eaux marines était comprise entre 21 et 32 °C durant la période de prélèvement avec 1 à 2 degrés de différence entre la surface et la profondeur. Le pH de l'eau a varié entre 6,8 et 8,6.

Le dichlorométhane (120 ml) a été utilisé comme solvant d'extraction et a été ajouté à l'échantillon d'eau immédiatement après le prélèvement (dans les locaux du club RECIFS).

Les moules (*Mytilus galloprovincialis*) ont été collectées sur les rochers du port de Tamentfoust et à Aïn Chrob (7 km à l'Est de Tamentfoust) en septembre 2007 (Figure II.1). A Aïn Chrob, les moules ont été prélevées à 300 m du rivage et à 23 m de profondeur. Les moules prélevées au port de Tamentfoust (20 individus) mesuraient de 2 à 4 cm alors que celles provenant de Aïn Chrob mesuraient de 5 à 10 cm et ont été regroupées en trois classes en fonction de leurs tailles : S1 (< 7 cm, 9 individus) ; S2 (7 à 8 cm, 18 individus) ; S3 (> 8 cm, 8 individus).



Figure II.1 : Localisation de la zone d'étude et des Stations d'échantillonnage.

II.2. Préparation des échantillons avant l'analyse

II.2.1. Lyophilisation des échantillons

Les échantillons de sédiment et de moules ont tous été lyophilisés avant l'analyse. La lyophilisation a été réalisée à l'Institut National d'Agronomie à l'aide d'un appareil lyophilisateur (B.Braun, Biothech International). Les sédiments secs ont été tamisés à 2mm afin d'éliminer les débris végétaux et les morceaux de coquillage pour obtenir un mélange homogène. Le pourcentage en eau (W%) des échantillons biologiques a été calculé par la formule:

$$W = 100 \times [1 - \text{poids (TS)} / \text{poids (TF)}]$$

où TF désigne le tissu frais et TS le tissu sec. Les échantillons de moules, une fois secs, ont été broyés avec un mini-hachoir culinaire pour obtenir un mélange homogène. Les échantillons de sédiment et de moules ont ensuite été transférés dans des flacons de stockage en verre ambré hermétiques et conservés à l'abri de la lumière.

II.2.2. Détermination granulométrique des sédiments

Afin de mieux comprendre les mécanismes d'association des PCB avec la matrice sédimentaire, la détermination granulométrique a été entreprise. Les analyses ont été effectuées par diffraction laser à l'Université de Bordeaux 1.

II.2.3. détermination du carbone total particulaire (CTP)

La mesure du carbone total particulaire (CTP) est effectuée à l'aide d'un COT-mètre 5000A de SHIMADZU (SSM 5000). Le CT est obtenu par oxydation et combustion d'une quantité connue d'échantillon de sédiments finement broyée sous flux d'oxygène à 900° C. La quantité de CO₂ ainsi dégagé est mesurée par absorption infrarouge. Le carbone total représente la somme du carbone organique et du carbone inorganique. L'hydrogenophthalate de potassium représente le standard utilisé (Shimadzu , 47 % de C) pour l'établissement de la courbe étalon (Figure II.2).

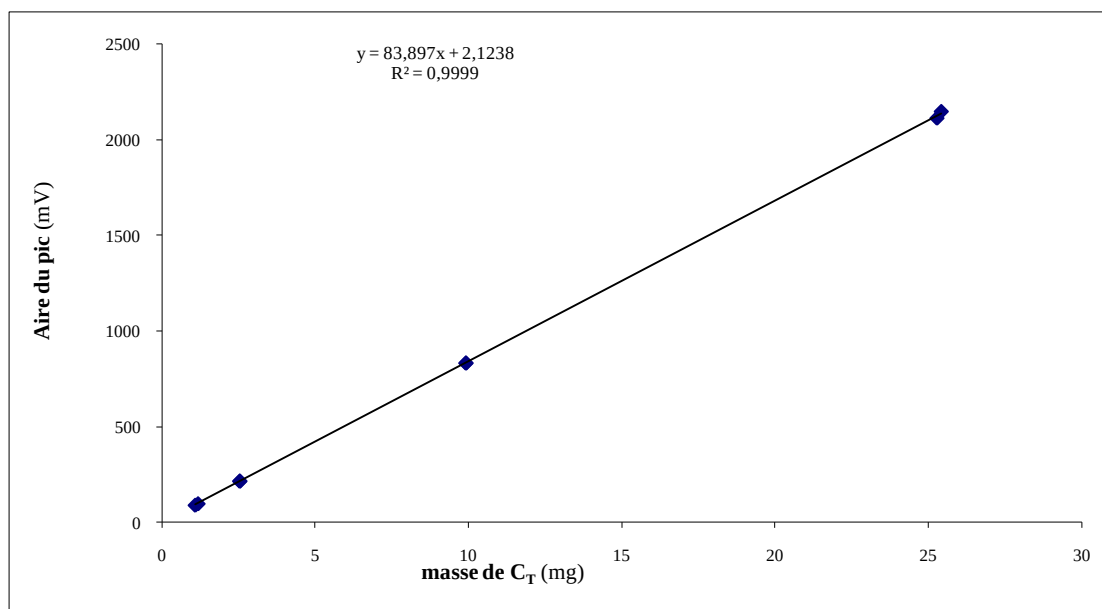


Figure II.2 : Courbe étalon du carbone total par utilisation de l'hydrogenophthalate de potassium (47 % de C).

II.2.4 Détermination du taux de lipides

Les contaminants organiques étudiés ont un caractère lipophile et ils peuvent être conservés dans les tissus lipidiques des organismes. Pour comparer différents organismes entre eux, il est intéressant de normaliser les concentrations en contaminants par leur teneur en lipides.

Les teneurs en lipides des échantillons de moules ont été déterminées selon le protocole opératoire suivant : 0.1 g de tissu sec a été extrait avec 20 mL de dichlorométhane en utilisant un champ micro-ondes (10 mn, 20 W). L'extrait est filtré et amené à sec et la teneur en lipides est déterminée par gravimétrie.

II.3. Le traitement des échantillons

II.3.1. L'extraction

II.3.1.1. Protocole d'extraction des matrices liquides

L'extraction liquide/liquide est un procédé physico-chimique qui permet la récupération d'un composé en utilisant les différences de solubilités entre différents liquides. Cette

méthode permet d'extraire les composés organiques d'une matrice aqueuse vers un solvant organique non miscible avec l'eau par agitation (Bazzanti et al., 1997).

Dans le cas de cette étude, les échantillons d'eau ont été prélevés dans des bouteilles de deux litres de couleur foncée, nettoyées au préalable avec des détergents, puis rincées avec de l'eau pure, chauffées toute une nuit et fermées par des bouchons en PTFE. Le dichlorométhane a été utilisé comme solvant d'extraction. Ainsi, 120 mL ont été ajoutés dans chaque bouteille immédiatement après le prélèvement (dans les locaux du Club Récifs situé au port de Tamentfoust). Au laboratoire, chaque échantillon d'eau est agité pendant deux heures, transvasé ensuite dans une ampoule à décanter. La phase organique est récupérée, et le volume d'eau est extrait encore avec deux fois 120 ml de dichlorométhane. Les extraits organiques sont regroupés, puis la phase organique est séchée sur du Na_2SO_4 anhydre. L'extrait ainsi obtenu est concentré à l'aide d'un évaporateur rotatif jusqu'à un volume d'environ 5mL. Les échantillons ont été ensuite reconcentrés sous jet d'azote en vue de leur analyse chromatographique.

Avant l'injection dans le chromatographe gazeux, les extraits secs sont repris dans 1mL d'isooctane. Après agitation au vortex, les étalons internes sont ajoutés aux extraits. La purification des échantillons a été réalisée dans des micro-colonnes remplies de silice. Les extraits déposés en tête de colonne sont élués avec 3x5mL d'un mélange pentane/dichlorométhane (90 :10 v/v) (Thompson 1999). L'éluat est reconcentré et repris dans l'isooctane. La solution seringue (OCN) est ajoutée avant l'injection en GC-ECD.

II.3.1.2. Protocole d'extraction des matrices solides

Les protocoles analytiques qui ont été appliqués pendant cette étude aux matrices solides ont fait appel à l'extraction assistée par micro-ondes focalisées (MOF). Cette méthode a été largement décrite ailleurs (Budzinski et al., 1996 ; Letellier, 1999 ; Thompson et Budzinski, 2000). Le principe est l'extraction des composés recherchés d'une matrice solide sous un champ de micro-ondes dans un solvant organique. Un solvant polaire est nécessaire pour adsorber des micro-ondes et pour générer de la chaleur. Cette chaleur est instantanée, il n'y a pas d'inertie du système. L'extraction procède à pression atmosphérique, et donc sécurise le système. D'autres méthodes d'extraction par micro-ondes en système clos ont été décrites par de nombreux auteurs (Pastor et al., 1997 ; Cencic Kodba et Marsel, 1999) ainsi

qu'à haute température (Tapie, 2006) pour leurs efficacités à extraire des contaminants organiques.

Les avantages de l'extraction assistée par micro-ondes sont la diminution de la durée de l'extraction (dix minutes suffisent pour un bon rendement) et le faible volume de solvant nécessaire (40 mL) comparé à des méthodes classiques comme l'extraction Soxhlet. L'appareillage micro-ondes utilisé permet l'extraction simultanée de quatre échantillons (Magidigest 350 PROLABO multi-puits). Le schéma de l'appareil mono-puits également utilisé est présenté en Figure II.3.

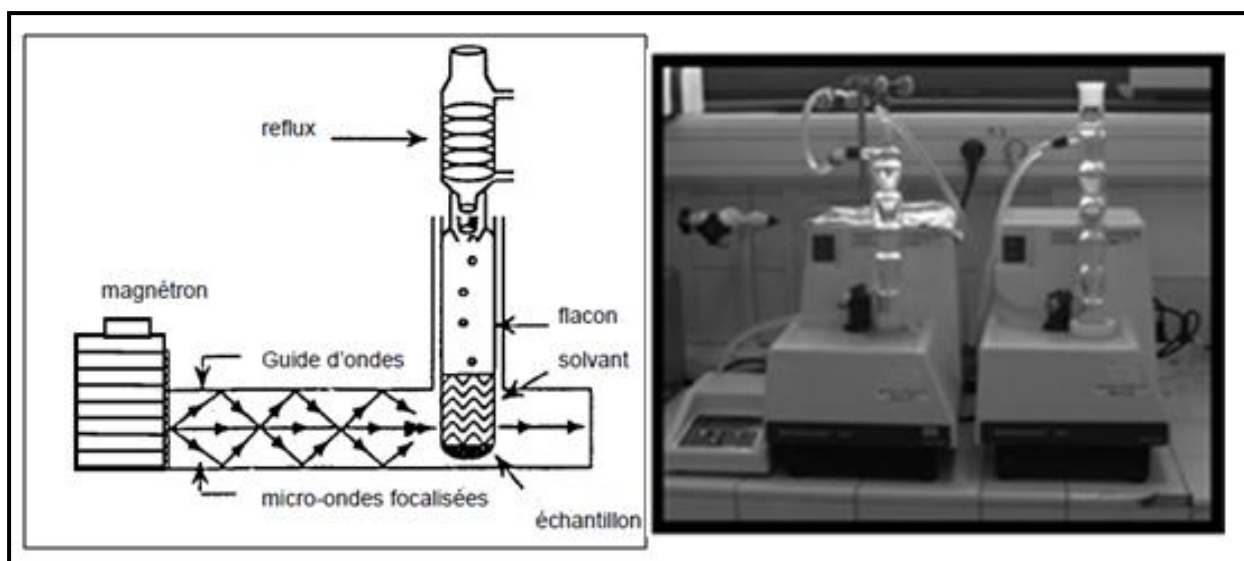


Figure II.3 : Schéma et photographie de l'appareillage d'extraction par micro-ondes.

La matrice lyophilisée est pesée dans le *matras* (tube d'extraction) (Figure II.4). Les étalons internes sont ajoutés à la matrice, puis le dichlorométhane par gravimétrie. La puissance et le temps sont programmés (Tableau II.1). Après quelques minutes de refroidissement, l'extrait est filtré sur du coton nettoyé au préalable avec du dichlorométhane.

Tableau II.1 : Conditions de l'extraction assistée par micro-ondes (puissance et temps).

Matrice	Sédiment	Moule
Poids de la matrice	5 g	0,5 g
Volume des étalons internes	100 µL	50 µL (Surcouf) 100 µL (port de Tamentfoust)
Volume de l'OCN	20 µL	20 µL
Volume de CH₂Cl₂	40 mL	40 mL
Puissance	15 W	30 W
Temps	10 mn	15 mn

II.3.2. La purification

Un grand nombre de composés organiques sont co-extraits avec les PCB (HAP, pesticides, macromolécules, lipides, pigments...). L'élimination de ces composés est indispensable pour éviter toute interférence lors de l'analyse, pour cela il faut purifier l'extrait avant l'étape d'analyse.

II.3.2.1. Purification des extraits de sédiments

II.3.2.1.a. Purification chimique avec l'acide sulfurique concentré

Le protocole appliqué peut être décrit de la façon suivante :

L'extrait dans le dichlorométhane (40 mL) filtré dans une ampoule à décanter est agité pendant environ deux minutes avec un volume de 10 mL d'acide sulfurique concentré (Prolabo, pureté 95-97%). Après séparation des deux phases, la phase acide est retirée et l'opération est renouvelée jusqu'à ce que la phase acide devienne incolore. Un minimum de cinq ajouts est généralement nécessaire.

Plusieurs lavages de la phase organique à l'eau sont ensuite pratiqués après le traitement acide afin d'enlever les résidus acides (jusqu'à ce que le pH de la phase aqueuse

soit neutre). Ce lavage permet aussi d'éliminer les composés polaires produits lors du traitement, qui n'auraient pas été complètement dissous et retirés dans la phase acide. La phase organique est finalement séchée sur sulfate de sodium (Na_2SO_4 , Prolabo) et le volume est réduit à l'aide d'un évaporateur rotatif à 45°C et à pression ambiante jusqu'à 5 mL. L'évaporation est ensuite poursuivie sous jet d'azote jusqu'à 0,5mL.

II.3.2.1.b. Purification sur colonne de silice

La désulfuration est couplée à l'étape de purification. Le soufre, présent dans les sédiments sous différentes formes, provoque des interférences importantes et empêche l'analyse de nombreux PCB par GC-ECD. L'extrait doit donc être désulfuré avant l'analyse. La réaction de désulfuration est :



Le cuivre en poudre (2 g) (Aldrich, Strasbourg, France; pureté 95.5 %) est placé dans une micro-colonne. La silice (2 g) (0,063-0,2 mm, Merck, Darmstadt, Allemagne) est rajoutée au dessus. L'extrait une fois reconcentré (0,5 mL) est déposé en tête de colonne, puis élué avec 3x5 mL d'un mélange pentane/dichlorométhane (90:10, v/v). Cette étape permet une purification sur silice et une désulfuration sur le cuivre. L'éluat est récupéré, reconcentré et repris dans l'isooctane. En fin de manipulation, l'otachloronaphtalène (OCN) est ajouté comme étalon afin de calculer pour chaque échantillon, le rendement d'extraction et de valider ainsi chaque mesure. L'échantillon est ensuite injecté en chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons (GC-ECD) pour l'analyse des PCB. Le protocole de préparation de l'échantillon de sédiment est résumé dans la figure II.4.

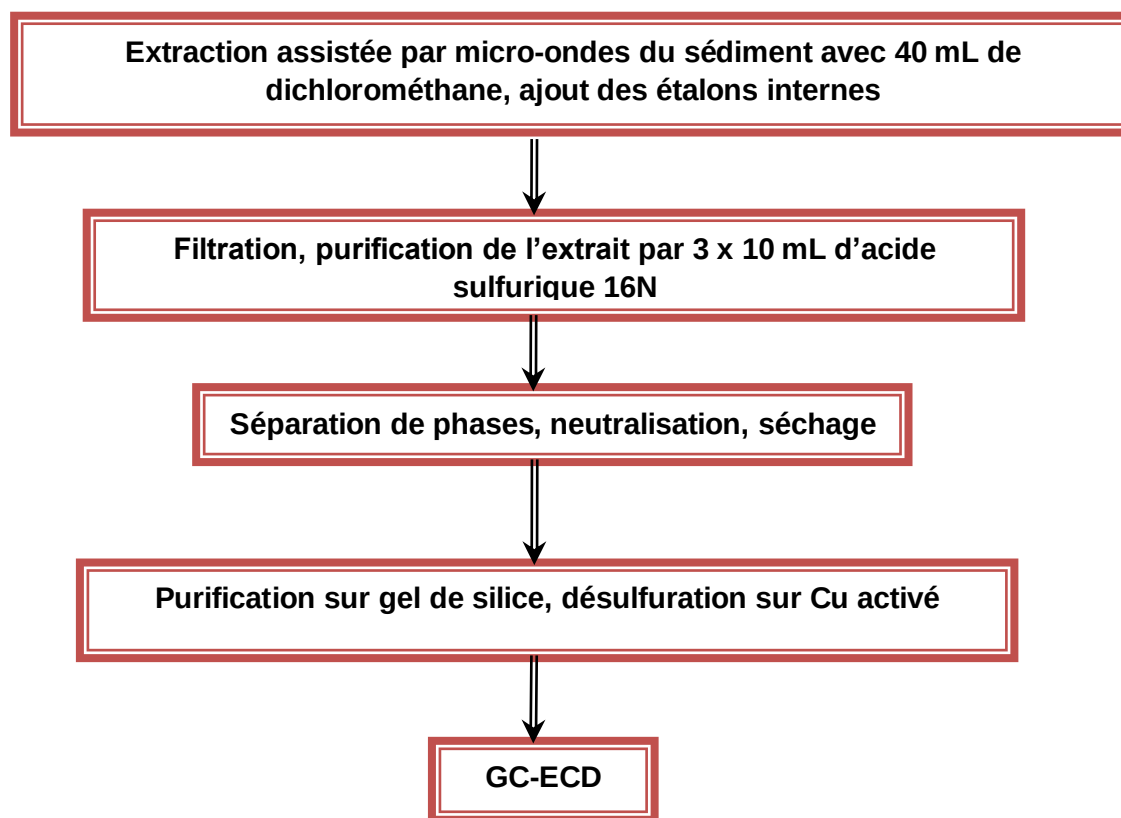


Figure II.4: Protocole d'analyse des PCB dans les matrices sédimentaires.

II.3.2.2. Purification des extraits de moules et des eaux sur colonne de silice acidifiée

La purification se fait par chromatographie d'adsorption sur colonne de silice acidifiée de la même façon qu'en II.3.2.1.b. (Figure II.5).

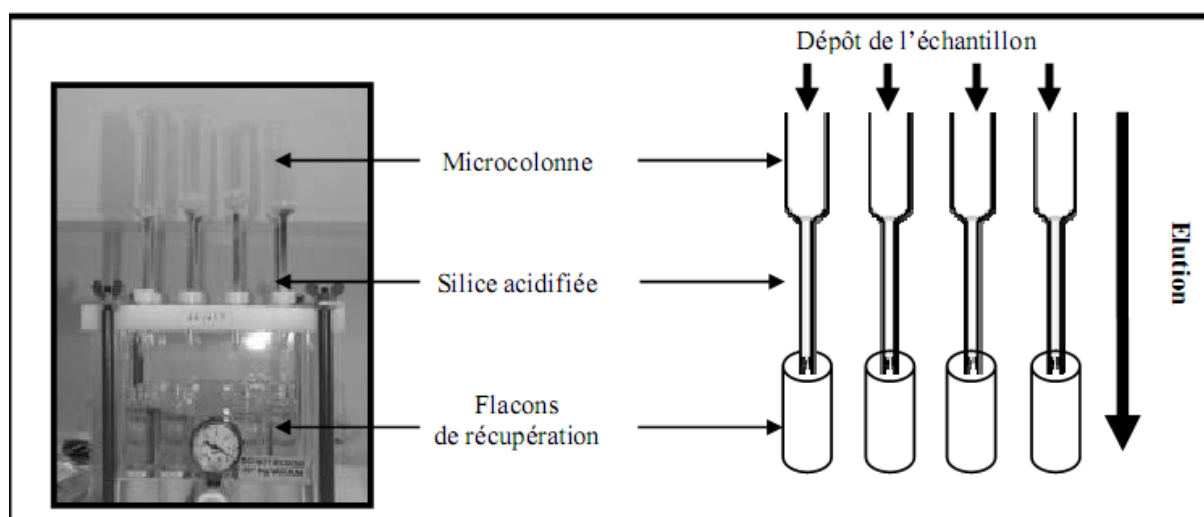


Figure II.5 : Purification par micro-colonnes de silice acidifiée

II.3.3. Protocoles de nettoyage du matériel utilisé

Les protocoles mis en œuvre permettent de détecter des contaminants à l'état de trace dans les différentes matrices; leur mise en œuvre nécessite beaucoup de rigueur et des précautions particulières à toutes les étapes d'exécution. Le nettoyage de la verrerie et du matériel utilisé est également une étape importante du protocole, cela permet de maintenir un niveau de contamination ambiant minimal. Ainsi après chaque utilisation, la vaisselle est pré-nettoyée, puis elle est lavée automatiquement à l'aide d'un lave vaisselle (détergent : TFD 7 et agent de rinçage : Neutrax PF fournis par Franklab S.A., St Quentin-en-Yveline, France). Elle est ensuite calcinée à 450°C pendant 6 heures afin d'éliminer les traces de résidus organiques. La vaisselle est protégée par du papier aluminium et stockée dans des placards adaptés pour éviter toute éventuelle contamination.

II.4. Analyse des PCB

II.4.1 Chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur à capture d'électrons (GC-ECD)

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode de séparation qui consiste en une série d'équilibres entre la phase mobile et la phase stationnaire à l'intérieur d'une colonne chromatographique (Tranchant, 1995). Cette technique permet de séparer des composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage. L'analyse des mélanges dont les constituants diffèrent par leur volatilité et/ou leur polarité est donc possible. Les composés sont inégalement retenus par la colonne chromatographique, le temps de rétention caractérise qualitativement chaque constituant de la substance analysée. La phase mobile est un gaz inerte par rapport aux substances analysées avec une faible viscosité. La phase stationnaire est constituée d'un polymère greffé sur la paroi interne d'une colonne capillaire en silice fondue.

La GC-ECD consiste en un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur sélectif dit à capture d'électrons. Le principe de fonctionnement de ce détecteur est le suivant : Une source radioactive de ^{63}Ni émet en permanence des particules β^- (électrons). Quand les particules rencontrent une molécule d'azote (gaz auxiliaire), un électron est libéré selon la réaction :



L'établissement d'un flux d'azote continu produit donc un nuage d'électrons libres. Ces électrons sont captés par une électrode positive, qui convertit le courant électrique résultant en un signal. Quand une molécule ayant une forte affinité électronique est éluée, elle sort de la colonne capillaire et entre dans le détecteur, elle capte également des électrons libres. Le signal de base est modifié et donne un pic chromatographique. Ce détecteur est très sensible, particulièrement pour les molécules polychlorées. La méthode d'identification des pics consiste à comparer les temps de rétention des composés séparés avec ceux des produits étalons.

Cette technique est couramment utilisée pour l'analyse des composés chlorés tels que les PCB (mais aussi les pesticides, dioxines, PCDF...) présents à l'état de trace dans l'environnement. Les conditions utilisées sont résumées dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Conditions expérimentales pour l'analyse par GC-ECD

Chromatographe	HP 5890 série II (Palo Alto, CA, USA)
Colonne	HP-5 MS, 5% phényl-méthylpolysiloxane de 60m de longueur, 0,25mm de diamètre interne, et 0,25µm d'épaisseur de phase (Agilent Technology, USA)
Gaz vecteur	Hélium, débit 1mL/ mn
Injecteur	280°C, Injection en mode sans division (splitless)
Programmation de température	2 mn à 60°C 6°C/mn jusqu'à 120°C (5 mn) 2°C/mn Jusqu'à 280°C (20 mn)
Détecteur	ECD, source ⁶³ Ni à 290°C

II.4.2. Principe de l'étalonnage interne

Toutes les analyses effectuées dans cette étude ont été basées sur le principe de l'étalonnage interne. Cette méthode de calcul peut être résumée par la formule suivante qui relie la quantité injectée d'un composé i (M_i) à l'aire de son pic chromatographique (A_i) : $M_i = k_i \times A_i$ où k_i est le facteur de réponse du composé i . Il est nécessaire de définir pour chaque composé i un facteur de réponse pour pouvoir déterminer la quantité du composé présente. Ce facteur peut être déterminé relativement à un étalon interne $M_e = k_e \times A_e$, ce qui conduit à la formule suivante : $M_i/M_e = K_i \times A_i/A_e$ où $K_i = k_i/k_e$.

Le facteur de réponse relatif à l'étalon interne est déterminé par l'analyse d'une solution de référence qui contient chaque composé recherché et l'étalon. On peut se servir de cette équation pour calculer la quantité inconnue d'un composé dans un échantillon dans lequel on a ajouté une quantité connue d'étalon interne.

II.4.3. Intérêt du choix des étalons internes

Le choix de l'étalon interne repose sur les facteurs suivants :

- il doit pouvoir subir les mêmes étapes de préparation d'échantillon que les composés recherchés.
- Il doit avoir des propriétés physico-chimiques similaires aux composés recherchés.
- Il doit avoir une réponse chromatographique similaire aux composés recherchés, sans coélution.
- Il ne doit pas être déjà présent dans l'échantillon.

Dans cette étude, les étalons internes utilisés pour la calibration des PCB sont quatre congénères de PCB qui sont absents des mélanges techniques : PCB 30, 103, 155 et 198. Pour définir quel étalon utiliser pour chaque congénère, une solution standard SRM 2262 a été enrichie avec tous les étalons. En calculant la concentration des congénères par rapport à chaque étalon interne, on peut identifier quel étalon est le mieux adapté pour la quantification de chaque congénère (Thompson, 1999). Ainsi, le PCB 30 est l'étalon le mieux adapté pour les PCB moins chlorés, comme le PCB 198 donne les meilleurs résultats pour les PCB les plus chlorés.

Dans plusieurs études, d'autres auteurs ont proposé d'utiliser autre étalon interne qui est l'octachloronaphtalène ou OCN (Bergen et al., 1993 ; Pierard, 1995 ; Budzinski et al., 2000 ; Thompson et al., 2002). Cet étalon est l'avant dernier composé élué sur la colonne capillaire utilisée, il est utile surtout comme référence de temps de rétention. L'OCN a été ajouté à notre échantillon juste avant l'analyse d'une part pour calibrer les temps de rétention, également pour quantifier le taux de récupération des étalons internes, mais aussi pour permettre la comparaison avec d'autres études.

II.4.4. Les PCB analysés

Dans le Tableau II.3 sont détaillés les PCB étudiés et les étalons utilisés pour chaque congénère. Vingt-sept PCB ont été analysés. Ceux-ci ont été choisis pour leur fréquence dans les échantillons environnementaux et également parce qu'ils sont classés polluants prioritaires dans les normes internationales. Le Bureau Communautaire de Référence de la Commission Européenne (BCR-CE) a proposé en 1982 sept congénères prioritaires : PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180. Cinq autres congénères ont été ajoutés ensuite en raison de leur caractère toxique avéré : PCB 105, 128, 156, 170 et 149 (Wells et al., 1993a ; Wells et al., 1993b).

Toutefois, ces listes ne comprennent pas les PCB les plus toxiques, les congénères non-ortho-substitués tels que les PCB 77, 126 et 169.

Tableau II.3 : Liste des PCB étudiés et de leurs étalons internes correspondants.

Nomenclature IUPAC	Substitution en Cl	Etalon interne Correspondant
PCB 8	2,4'-dichlorobiphenyl	PCB30
PCB 18	2,2',5-trichlorobiphenyl	PCB30
PCB 29	2,4,5-trichlorobiphenyl	PCB30
PCB 28	2,4,4'-trichlorobiphenyl	PCB30
PCB 50	2,2',4,6-tetrachlorobiphenyl	PCB30
PCB 52	2,2',5,5'- tetrachlorobiphenyl	PCB103
PCB 104	2,2',4,6,6'-pentachlorobiphenyl	PCB103
PCB 44	2,2',3,5'-tetrachlorobiphenyl	PCB103
PCB 66	2,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl	PCB155
PCB 101	2,2',4,5,5'-pentachlorobiphenyl	PCB155
PCB 87	2,2',3,4,5'-pentachlorobiphenyl	PCB155
PCB 77	3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl	PCB155
PCB 154	2,2',4,4',5,6-hexachlorobiphenyl	PCB155
PCB 118	2,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl	PCB198
PCB 188	2,2',3,4',5,6,6'-heptachlorobiphenyl	PCB198
PCB 153	2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl	PCB198
PCB 105	2,3,3',4,4'-pentachlorobiphenyl	PCB198
PCB 138	2,2',3,4,4',5,6-hexachlorobiphenyl	PCB198
PCB 126	3,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl	PCB198
PCB 187	2,2',3,4',5,5',6-heptachlorobiphenyl	PCB198
PCB 128	2,2',3,3',4,4'-hexachlorobiphenyl	PCB198
PCB 200	2,2',3,3',4,5,6,6'-octachlorobiphenyl	PCB198
PCB 180	2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphenyl	PCB198
PCB 170	2,2',3,3',4,4',5-heptachlorobiphenyl	PCB198
PCB 195	2,2',3,3',4,4',5,6-octachlorobiphenyl	PCB198
PCB 206	2,2',3,3',4,4',5,5',6-nonachlorobiphenyl	PCB198
PCB 209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-decachlorobiphenyl	PCB198

II.5. Qualité de la mesure

II.5.1. Le blanc de manipulation

Dans le but d'assurer la qualité des analyses de traces il est nécessaire d'effectuer des mesures sur les témoins du protocole pour vérifier l'absence de contaminants et la propreté des appareillages et de la verrerie. Ceci consiste à appliquer le même traitement que pour les échantillons, mais à blanc, sans ajout de matrice (sédiment, moule, eau). L'ensemble de ces vérifications n'a pas mis en évidence de problème important de contamination au cours

du protocole susceptible d'entacher la mesure des contaminants recherchés. En effet, des blancs analytiques ont été systématiquement mesurés tous les 5 échantillons. Ils contenaient au maximum 10% de la quantité de substances présentes dans les échantillons.

II.5.2. Les coefficients de réponse

Deux solutions composées chacune d'un mélange d'une solution certifiée de PCB (Standard Reference Material, SRM 2262 « PolyChlorinated Biphenyls in Isooctane », NIST, Gaithersburg MD, USA) et d'une solution de composés étalons sont injectées avant et après chaque série d'analyse pour vérifier la reproductibilité et la précision de la quantification. La première solution appelée « Ki » est utilisée comme solution de référence et permet de calculer les coefficients de réponse des différents composés par rapport à leur étalon interne.

Les concentrations des composés étalons de la deuxième solution appelée « Ci » sont calculées à l'aide des coefficients de réponse et comparées aux valeurs théoriques. Ces solutions sont conservées au congélateur entre chaque utilisation. Les solutions d'étalonnage sont refaites fréquemment pour assurer un dosage précis. En effet, Letellier (1998) a constaté qu'après 5 semaines d'utilisation, la différence des coefficients de réponse est significative. Cette évolution serait expliquée essentiellement par l'adsorption des composés sur les parois et la dégradation à la lumière. Un exemple de pourcentages de quantification obtenus lors de ce contrôle qualité est présenté dans le tableau II.4. Le pourcentage de recouvrement pour ce type de validation varie de 90% à 110%.

Les limites de détection obtenues par ces protocoles de préparation et d'analyse en GC-ECD sont de l'ordre de 0,01 ng.

Tableau II.4 : pourcentages de quantification obtenus classiquement en injectant une solution de référence (K_i) et une solution pseudo-inconnue (C_i).

Composés analysés	Aire du pic correspondant	Coefficient de réponse	Etalon interne	Masse étalon interne (ng)	Masse calculée (ng)	Masse réelle (ng)	% recouvrement (%)
PCB 8	649 049	2,40	PCB 30	451	316	309	102
PCB 30	2 229 340	1,00	PCB 30	451	451	451	100
PCB 18	710 571	2,10	PCB 30	451	303	289	105
PCB 29	1 432 240	1,04	PCB 30	451	303	280	108
PCB 50+28	2 778 670	1,08	PCB 30	451	610	585	104
PCB 52	1 095 710	1,21	PCB 103	411	304	287	106
PCB 104	1 029 260	1,29	PCB 103	411	305	296	103
PCB 44	1 504 020	0,88	PCB 103	411	302	288	105
PCB 103	1 793 340	1,00	PCB 103	411	411	411	100
PCB 66	1 909 100	0,69	PCB 103	411	302	290	104
PCB 155	1 763 880	1,00	PCB 155	408	408	408	100
PCB 101	1 548 340	0,84	PCB 155	408	299	290	103
PCB 87	2 415 380	0,55	PCB 155	408	305	293	104
PCB 154+77	2 706 350	0,97	PCB 155	408	604	592	102
PCB 118	2 092 110	1,38	PCB 198	429	304	284	107
PCB 188	1 789 810	1,62	PCB 198	429	305	280	109
PCB 153	1 884 820	1,51	PCB 198	429	300	270	111
PCB 105	3 048 650	0,94	PCB 198	429	300	278	108
PCB 138	2 440 970	1,16	PCB 198	429	298	271	110
PCB 126	1 729 990	1,68	PCB 198	429	306	286	107
PCB 187	2 099 660	1,36	PCB 198	429	301	269	112
PCB 128	3 029 210	0,95	PCB 198	429	303	281	108
PCB 200	2 126 640	1,36	PCB 198	429	305	280	109
PCB 180	2 442 950	1,18	PCB 198	429	303	275	110
PCB 170	3 194 330	0,89	PCB 198	429	301	279	108
PCB 198	4 073 930	1,00	PCB 198	429	429	429	100
PCB 195	3 307 490	0,87	PCB 198	429	302	285	106
PCB 206	3 043 540	0,92	PCB 198	429	294	272	123
OCN	2 467 190	1,57	PCB 198	429	409	393	104
PCB 209	2 712 160	1,06	PCB 198	429	303	278	109

RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE III : Analyse des sédiments

III.1. Les teneurs en carbone total particulaire dans les sédiments

III.1.1. Résultats

Le carbone total particulaire, CTP (adsorbés sur les particules des sédiments) est constitué de carbone organique et de carbone inorganique. N'ayant pas pu mesurer la teneur en carbone organique afin de déterminer la fraction organique (matière organique), nous interpréterons les valeurs du CTP sachant que, selon des résultats enregistrés au niveau des sédiments du Bassin d'Arcachon (Pierard, 1995 ; Letellier, 1998), le carbone organique particulaire peut représenter plus de 90 % du carbone total particulaire. Ainsi, le carbone organique est surreprésenté par rapport au carbone inorganique.

La teneur des sédiments en carbone total particulaire varie en fonction du temps et des stations entre des valeurs allant de 1.45 % 10,47 %. Les plus fortes valeurs sont observées au niveau de la station 3 (10 m de profondeur) et les plus faibles au niveau de la station 1 (port de Tamentfoust, 2.5 m de profondeur) et de la station 2 (3 m de profondeur).

Dans l'ensemble, les teneurs ne varient pas beaucoup selon la saison (tableau III.1).

Tableau III.1 : Valeurs des teneurs en carbone total particulaire dans les sédiments des 5 stations durant la période étudiée.

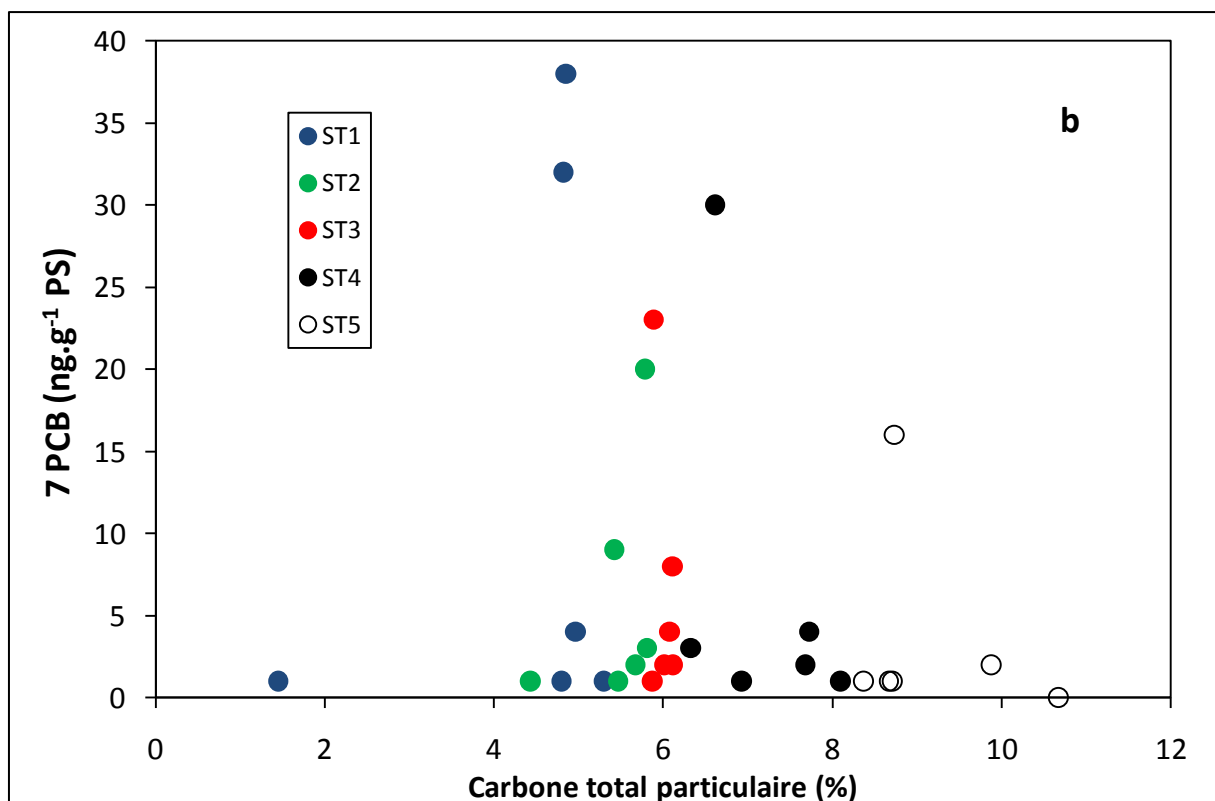
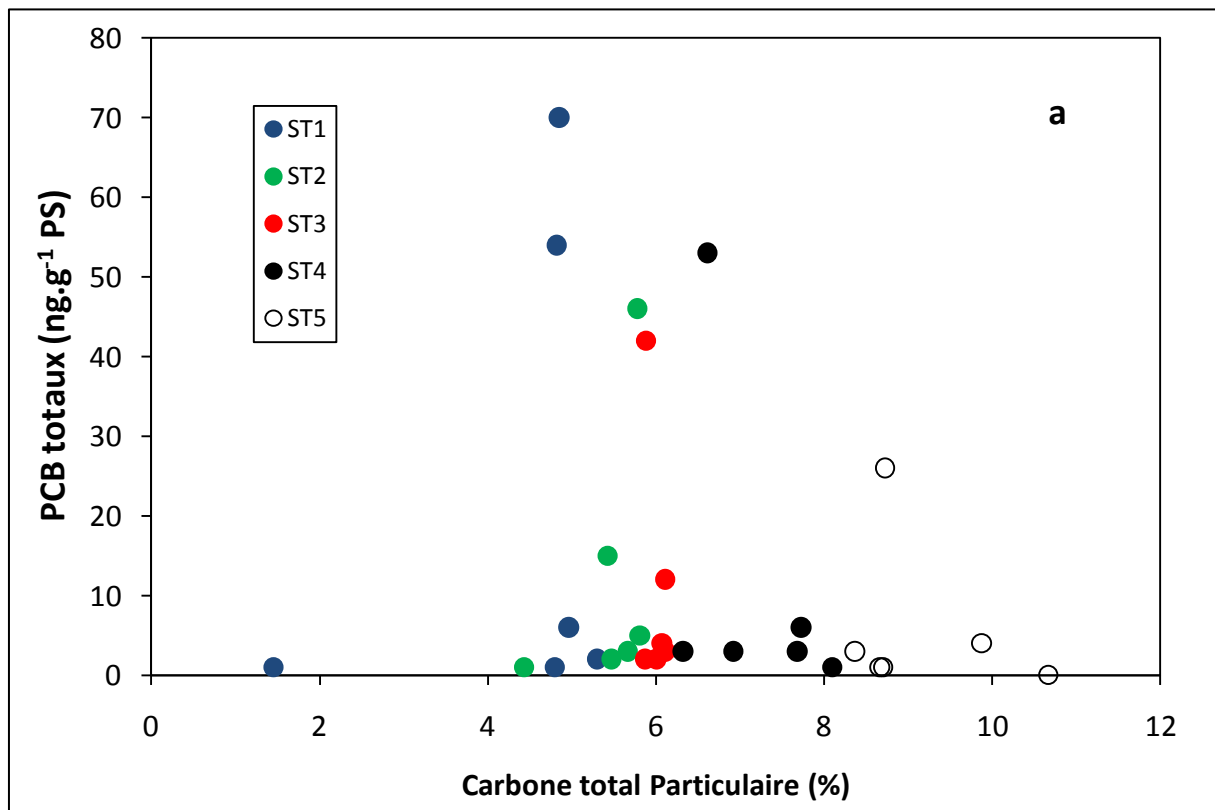
	1 ^{er} jour	15 ^{ème} jour	30 ^{ème} jour	45 ^{ème} jour	60 ^{ème} jour	80 ^{ème} jour
St1	5,42	5,78	4,82	6,61	4,85	5,88
St2	5,87	4,96	4,43	4,80	5,81	1,45
St3	8,37	8,71	8,10	8,73	8,67	10,67
St4	6,11	7,73	6,11	6,01	5,47	6,32
St5	6,07	5,30	9,88	5,67	7,68	6,92

III.1.2. Interprétation

La matière organique provient du transfert des débris animaux et végétaux de la colonne d'eau vers les sédiments. Elle a une origine continentale et marine. Ainsi, sa teneur sera plus grande dans les stations plus proches de la côte ou plus profondes (Geffard, 2001). Nos résultats montrent que la teneur en CTP, et par extrapolation de la matière organique, est plus importante dans les sédiments à 10 m (St3) et plus faible dans les stations moins profondes (St1 et St2, 2.5 et 3 m). Dans les stations St4 et St5, cette teneur est intermédiaire et doit obéir aussi bien à la proximité de la côte et que de la profondeur.

Selon son état sous forme soluble ou immobilisée dans le sédiment, la matière organique va participer à la mobilité des PCB ou les maintenir dans le sédiment. La matière organique est une composante essentielle du sédiment en raison de son rôle trophique vis-à-vis du compartiment microbien et de son rôle d'adsorption des contaminants. Elle est donc importante dans le contrôle de la biodisponibilité des polluants et, en particulier des PCB (Geffard, 2001). La matière organique est classée selon sa taille et son état physique en Carbone Organique Particulaire(COP), Colloïdal(COC) et Dissous(COD). Cette matière offre l'intérêt de posséder à la fois des sites hydrophiles et hydrophobes qui lui permettent de s'adsorber à la surface de particules minérales et de complexer, dans les phases aqueuses et particulaires, des contaminants organiques hydrophobes.

Cependant, nos résultats ne montrent aucune corrélation entre le CTP et la teneur des sédiments en PCB totaux ou les 7 PCB prioritaires (figure III.1a,b). Cette observation va dans le même sens que la conclusion à laquelle ont abouti Raoux and Garrigues (1993), Pierard (1995) et Thompson (1999) qui soulignent que la teneur en PCB totaux dans les sédiments ne peut être expliquée seulement par leur affinité pour la matière organique.



Figures III.1 : Teneurs des sédiments en PCB totaux (a) et des 7 PCB (b) prioritaires en fonction de leurs teneurs en carbone total particulaire

III.2. Les teneurs des sédiments en PCB

Les sédiments présentent l'avantage d'intégrer toute modification qualitative ou quantitative concernant la colonne d'eau correspondante. Dans l'environnement aquatique, la plupart des composés à l'état de trace est transférée d'abord de la phase aqueuse par adsorption vers les matières en suspension qui se déposent ensuite; les sédiments représentent alors la destination finale de la majeure partie des polluants. La sédimentation dans les régions côtières est cependant un processus complexe influencé par les conditions hydrodynamiques locales.

Dans ce chapitre, nous avons étudié qualitativement et quantitativement le niveau de la pollution par les PCB des sédiments marins de la région de Tamentfoust située à l'Est d'Alger.

III.2.1. Résultats

Les concentrations des PCB dans les échantillons de sédiments recueillis au cours de différentes campagnes de prélèvement sont reportées :

- ☆ dans le Tableau III.2 pour la station 1,
- ☆ dans le Tableau III.3 pour les stations 2 et 5,
- ☆ dans le Tableau III.4 pour les stations 3 et 4.

Toutes les concentrations sont exprimées en nano grammes par gramme de poids sec de sédiment ($\text{ng.g}^{-1} \text{ps}$). Chaque résultat représente la moyenne de trois mesures différentes.

Tableau III.2 : Concentrations des PCB en ng.g⁻¹ en poids sec de sédiment dans les échantillons collectés dans la Station 1 (Port de Tamentfoust, à 2.5 m de profondeur).

Jours	1er jour	15jours	30 jours	45 jours	60 jours	85 jours
PCB 8	nd	nd	nd	nd	Nd	nd
PCB 18	0,11	0,01	0,20	0,17	0,01	0,17
PCB 29	0,25	0,01	0,01	0,17	0,01	0,01
PCB 50+28	0,01	0,01	0,30	0,01	0,37	0,50
PCB 52	0,33	3,21	1,72	3,33	2,68	1,22
PCB 104	0,01	0,01	0,01	nd	0,21	0,01
PCB 44	0,19	1,03	0,44	1,29	0,67	0,36
PCB 66	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB 101	1,15	4,20	4,24	6,77	5,81	3,41
PCB 87	1,28	1,62	3,74	2,87	3,84	4,83
PCB 154+77	1,35	6,54	5,53	10,63	7,95	4,89
PCB 118	0,99	4,65	3,75	7,32	5,37	3,16
PCB 188	nd	nd	nd	nd	Nd	nd
PCB 153	2,67	3,25	8,67	4,84	10,56	4,01
PCB 105	0,01	0,01	1,41	4,55	0,01	0,01
PCB 138	2,23	1,32	8,30	6,63	11,69	6,32
PCB 126	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB 187	0,90	4 ,48	3,08	0,71	6,37	3,23
PCB 128	0,43	3,68	1,63	1,74	4,81	1,57
PCB 200	0,01	0,01	0,44	nd	1,61	0,30
PCB 180	1,62	4,12	5,32	1,29	1,83	4,76
PCB 170	0,90	3,92	2,67	0,74	5,59	3,11
PCB 195	0,13	1,27	0,41	nd	0,50	0,37
PCB 206	0,06	0,40	0,20	nd	0,63	0,15
PCB 209	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ΣPCB	15	46	54	53	70	42
Σ7PCB	9	20	32	30	38	23

nd : non détecté

ΣPCB : concentration totale des PCB dans les sédiments

Σ7PCB : concentration des 7 PCB prioritaires (PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180)

Tableau III.3 : Concentrations des PCB en ng.g⁻¹ en poids sec de sédiments dans les échantillons collectés dans les stations 2 et 5 (à 3 m de profondeur).

Jours	1er jour		15 jours		30 jours		45 jours		60 jours		85 jours	
Stations	2	5	2	5	2	5	2	5	2	5	2	5
PCB8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB 18	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB 29	0,31	0,01	0,01	0,01	0,01	0,50	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
PCB 50+28	0,01	0,10	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,07	0,01	0,06
PCB 52	0,09	0,33	0,03	0,02	0,01	0,09	0,06	0,14	0,47	0,49	0,05	0,10
PCB 104	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,08
PCB 44	0,01	0,07	0,15	0,01	0,01	0,01	0,01	0,06	0,12	0,10	0,03	0,10
PCB 66	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB 101	0,37	0,30	0,96	0,04	0,06	0,14	0,16	0,28	0,73	0,49	0,12	0,26
PCB 87	0,26	0,03	0,54	0,30	0,04	0,23	0,05	0,20	0,32	0,25	0,04	0,16
PCB 154+77	0,01	0,01	0,45	0,01	0,01	0,08	0,23	0,30	0,73	0,54	0,38	0,21
PCB 118	0,04	0,66	0,66	0,01	0,01	0,01	0,04	0,12	0,28	0,01	0,07	0,01
PCB 188	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB 153	0,34	0,92	0,91	0,37	0,19	0,60	0,21	0,52	0,73	0,43	0,11	0,52
PCB 105	0,19	0,15	0,70	0,04	0,06	0,63	0,01	0,21	0,20	0,01	0,14	0,01
PCB 138	0,29	0,90	0,87	0,33	0,13	0,49	0,18	0,32	0,75	0,29	0,18	0,32
PCB 126	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB 187	0,10	0,44	0,31	0,23	0,09	0,27	0,10	0,18	0,25	0,16	0,03	0,17
PCB 128	0,07	0,01	0,23	0,01	0,01	0,07	0,06	0,01	0,16	0,02	0,07	0,08
PCB 200	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB 180	0,10	0,33	0,31	0,34	0,20	0,34	0,16	0,27	0,33	0,27	0,10	0,24
PCB 170	0,05	0,09	0,33	0,18	0,10	0,30	0,11	0,17	0,28	0,11	0,09	0,20
PCB 195	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB 206	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB 209	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ΣPCB	2	4	6	2	1	4	1	3	5	3	1	3
Σ7PCB	1	4	4	1	1	2	1	2	3	2	1	1

nd: non détecté

Tableau III.4 : Concentrations des PCB en ng.g^{-1} en poids sec de sédiments dans les échantillons collectés dans les stations 3 et 4 (à 10 m de profondeur).

Jours	1er jour		15 jours		30 jours		45 jours		60 jours		85 jours	
Stations	3	4	3	4	3	4	3	4	3	4	3	4
PCB 8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB 18	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB 29	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB 50+28	0,26	0,32	0,05	0,01	0,01	0,20	0,38	0,03	0,01	0,01	0,01	0,72
PCB 52	0,18	0,21	0,01	0,28	0,06	0,54	1,09	0,35	0,10	0,21	0,01	0,32
PCB 104	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB 44	0,01	0,01	0,01	0,06	0,01	0,08	0,27	0,04	0,01	0,03	0,01	0,05
PCB 66	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB 101	0,01	0,01	0,03	0,71	0,10	0,92	2,01	0,28	0,19	0,27	0,01	0,34
PCB 87	0,16	0,01	0,11	0,69	0,07	1,03	2,41	0,08	0,13	0,19	0,01	0,10
PCB 154+77	1,64	0,57	0,06	1,00	0,01	1,06	2,83	0,30	0,09	0,31	0,07	0,01
PCB 118	0,01	0,11	0,11	0,82	0,03	0,72	1,77	0,04	0,01	0,01	0,01	0,01
PCB 188	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB 153	0,30	0,43	0,29	0,85	0,30	2,46	4,63	0,43	0,24	0,43	0,01	0,50
PCB 105	0,01	0,14	0,02	0,60	0,10	0,01	0,01	0,22	0,01	0,01	0,01	0,05
PCB 138	0,43	0,85	0,05	0,62	0,07	2,15	3,98	0,19	0,11	0,25	0,02	0,34
PCB 126	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB 187	0,16	0,15	0,07	0,18	0,08	1,24	1,90	0,14	0,07	0,14	0,05	0,12
PCB 128	0,01	0,01	0,05	0,14	0,06	0,37	0,77	0,01	0,01	0,01	0,03	0,25
PCB 200	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB 180	0,14	0,05	0,19	0,27	0,10	0,96	2,51	0,20	0,15	0,23	0,04	0,28
PCB 170	0,01	0,01	0,21	0,17	0,06	0,54	1,34	0,14	0,04	0,12	0,02	0,11
PCB 195	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB 206	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB 209	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ΣPCB	3	3	1	6	1	12	26	2	1	2	0	3
Σ7 PCB	1	2	1	4	1	8	16	2	1	1	0	3

nd: non détecté

Sur les vingt sept congénères de PCB étudiés, vingt au maximum ont été détectés dans le port, seize dans les stations 2 et 5 et quatorze dans les stations 3 et 4. Deux chromatogrammes des extraits de PCB obtenus le 30^{ème} jour sont donnés en exemples dans la figure III.2.

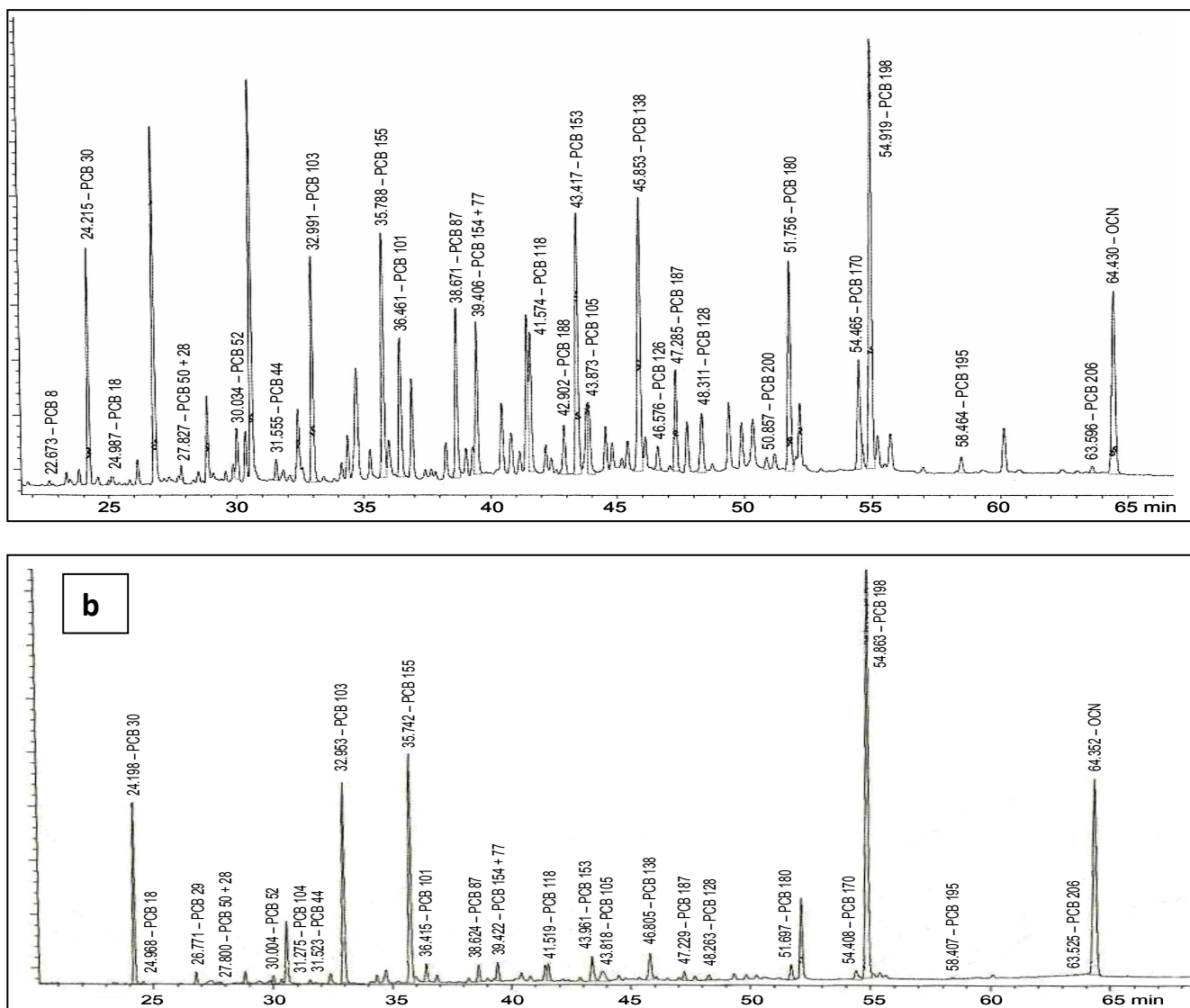


Figure III.2 : Chromatogrammes des extraits de PCB obtenus au 30^{ème} jour à partir des sédiments : **a-** dans la station 1 ; **b-** dans la station 5.

Les congénères PCB 8, PCB66, PCB126, PCB188, et PCB209 n'ont pas été détectés dans tous les échantillons. Les teneurs individuelles de PCB dans les échantillons du port sont élevées pour les congénères substitués avec 5, 6 et 7 atomes de chlore (Tableau III.2). Dans la même station, la valeur de la teneur du PCB138 est maximale au 60^{ème} jour (12 ng.g⁻¹). Cet extrait correspond à l'échantillon le plus contaminé; la somme des teneurs de PCB qu'il contient est égale à 70 ng.g⁻¹.

Nous nous sommes également intéressés aux 7 congénères prioritaires connus pour leur persistance particulière dans les échantillons environnementaux : PCB 28, 52, 101, 118, 138,

153 et 180. Le somme des concentrations des sept PCB prioritaires ($\sum 7$ PCB) varie entre 0.11 et 38 ng.g^{-1} (figure III.3). Elle représente 50% à 62% des PCB totaux dans la station 1 (le port) et 50 % à 100 % dans les autres stations.

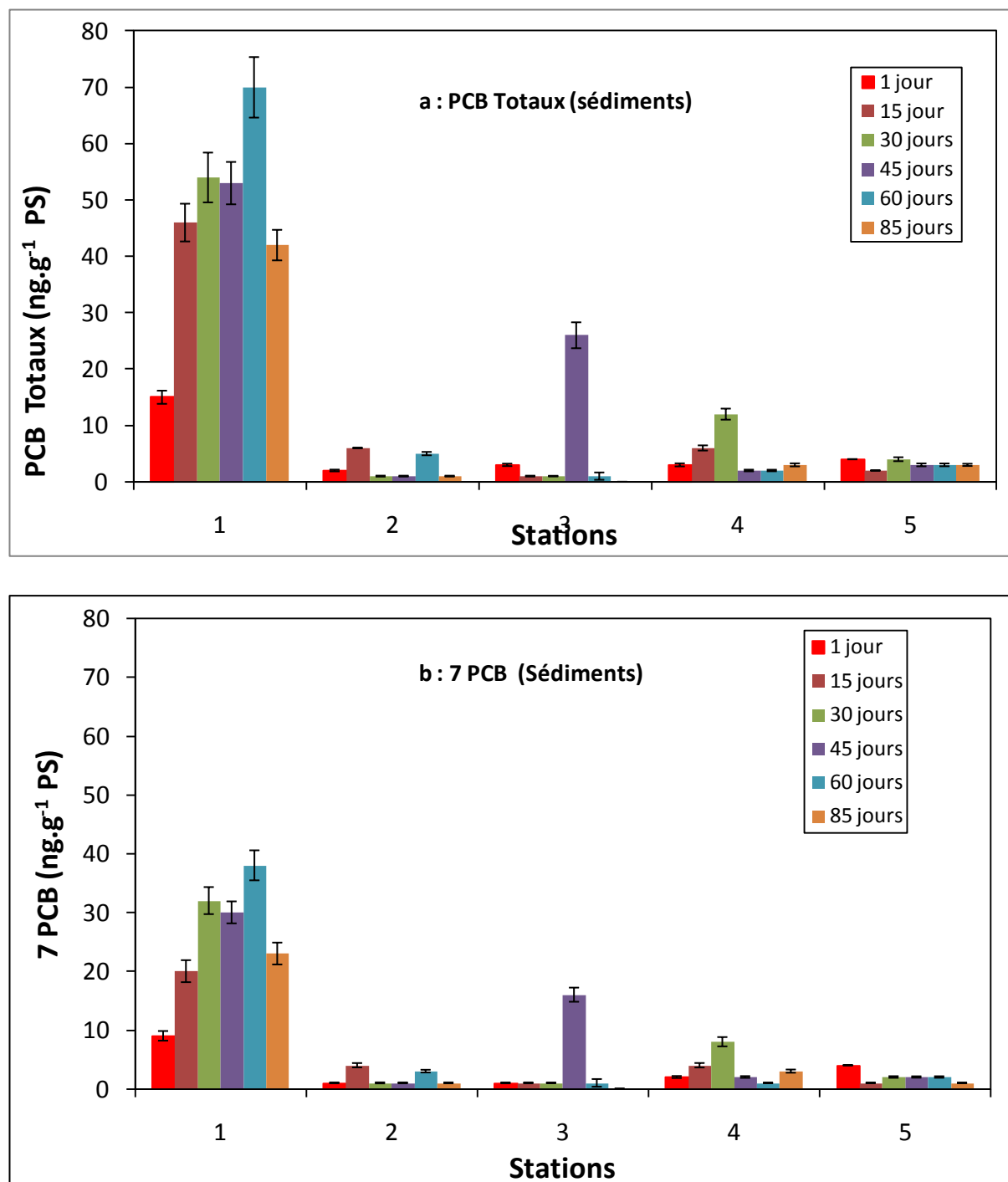


Figure III.3: Teneurs en PCB totaux (a) et en PCB prioritaires (b) dans les sédiments des 5 stations à différentes dates.

Parmi les échantillons de sédiments étudiés, les douze collectés dans les stations situées à l'est du port sont grossiers (stations 2 et 3). Quant aux autres échantillons de sédiments, au nombre de dix-huit, la granulométrie de leurs particules a pu être déterminée par diffraction laser. Ainsi, les tailles des sédiments prélevés dans les stations quatre et cinq sont de 63% à 98% égales à 650 μ m, alors que les sédiments provenant du port (station 1) sont fins avec des tailles particules égales à 125 μ m.

III.2.2. Interprétation

La somme des concentrations des congénères PCB (Σ PCB) dans les échantillons de sédiments marins collectés dans le bassin de Tamentfoust varie de 0 à 70 ng.g⁻¹ (Tableaux III.2, III.3 et III.4). On constate que le niveau de contamination dans le port de Tamentfoust durant la période étudiée est beaucoup plus élevé (15-70 ng.g⁻¹) que dans les autres stations situées de part et d'autre du port (1-26 ng.g⁻¹) ainsi qu'il apparaît dans la Figure III.4.a. Les teneurs en PCB totaux dans les extraits des échantillons prélevés dans le port (station 1) augmentent de juillet à fin septembre (du 1^{er} jour au 60^{ème} jour) et diminuent en octobre. Cela peut être expliqué par le fait que, en plus des apports continentaux provenant d'oued El-Harrach et du port d'Alger essentiellement, Tamentfoust en tant que port touristique connaît des activités importantes en période estivale. En effet, Chouikhi et al. (1989) ont rapporté des teneurs de PCB particulièrement élevées dans le port d'Alger. Dans les stations situées en dehors du port, les concentrations varient de 0.31 à 6 ng.g⁻¹, à l'exception des échantillons collectés dans les stations 3 au 30^{ème} jour et 4 au 45^{ème} jour de prélèvement où des valeurs notablement plus élevées sont obtenues (26ng.g⁻¹ et 12 ng.g⁻¹ respectivement). Cela pourrait s'expliquer par un déversement accidentel. En 1977, une teneur de 323 ng.g⁻¹ en Aroclor a été enregistrée dans les sédiments marins prélevés à 10 km au large de la ville d'Alger (Cousteau, 1979). Par rapport à cette donnée de référence, les résultats obtenus dans ce travail montrent une persistance des PCB dans l'environnement marin algérois. Néanmoins, une diminution importante en trente ans est observée, elle est probablement liée à l'interdiction de l'utilisation de ces composés.

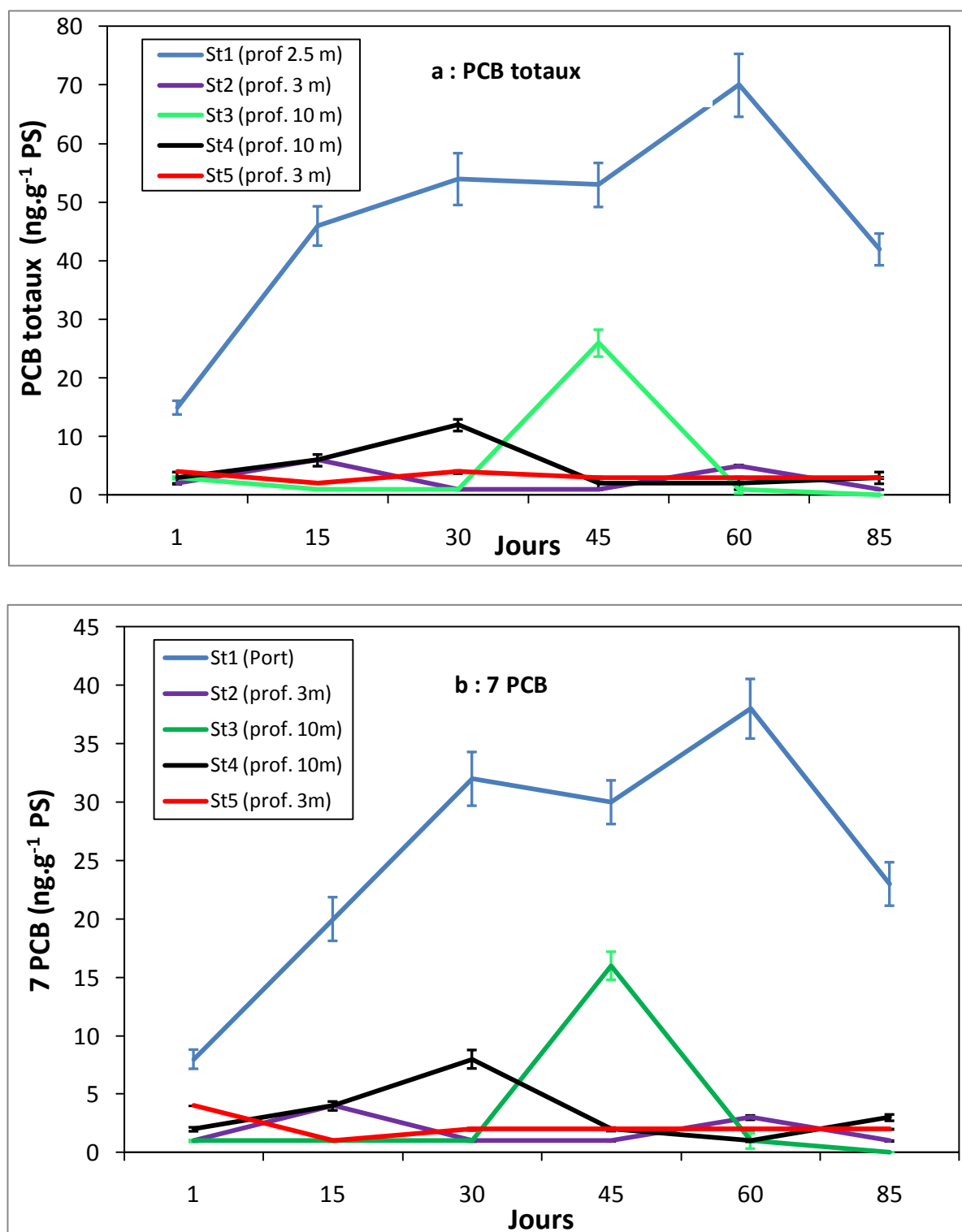


Figure III.4 : Evolution temporelle des concentrations de PCB totaux **(a)** et des 7 PCB prioritaires **(b)** dans les sédiments aux profondeurs de 2.5m (Port), 3 m et 10 m.

Dans le Tableau III.5, les résultats obtenus dans ce travail sont comparés aux données obtenues ces dernières années dans les différentes régions du littoral de la Méditerranée. Ils sont du même ordre dans certains cas et beaucoup plus faibles que dans d'autres sites

côtiers. En effet, il est à noter que dans certains cas les niveaux de contamination atteignent des valeurs extrêmement élevées : 1559.3 ng.g⁻¹ à Marseille (Wafo *et al.*, 2006), 1210 ng.g⁻¹ à Alexandrie (Barakat *et al.*, 2002) et 889 ng.g⁻¹ à Naples (Sprovieri *et al.*, 2007).

Tableau III.5: Comparaison des niveaux de PCB dans les sédiments dans différentes régions côtières de la Méditerranée

Régions	ng.g ⁻¹ ps	Référence
Tamentfoust , Littoral Algérien	0,31-70	Ce travail (Fouial-Djebbar <i>et al.</i> , 2010a)
Littoral Algérien	9	<i>Elder et Villeneuve, 1975</i>
Littoral Algérien	7-323	<i>Cousteau, 1979</i>
Rivière Arrone , Italie	10-200	<i>Bazzanti et al., 1997</i>
Sousse, Littoral Tunisien	40	<i>Pavoni et al., 2000</i>
Port d’Alexandrie, Egypte ^a	0,9-1210	<i>Barakat et al., 2002</i>
Lac Temsah, Canal de Suez, Egypte ^b	0,039-43,201	<i>Tundo et al., 2004</i>
Port de Bagnoli, Golf de Naples, Italie	4-100	<i>Romano et al., 2004</i>
Port de Keratsini, Golf de Saronikos, Grèce	47,8-351,8	<i>Galanopoulou et al., 2005</i>
Cortiou, Marseille, France	12,68-1559,3	<i>Wafo et al., 2006</i>
Port de Naples, Italie ^c	1-889	<i>Sprovieri et al., 2007</i>
Littoral d’Alexandrie, Egypte	0,79-64,9	<i>Said, 2007</i>
Littoral de Barcelone, Espagne	2,33-44	<i>Castells et al., 2008</i>

a: sédiments de surface, b: concentration du PCB118, c: somme de 38 congénère

Il est à noter d'autre part que nos résultats n'atteignent pas le seuil des valeurs fixées par certains gouvernements pour caractériser le niveau de pollution des sédiments. A titre d'exemple, les niveaux de référence à prendre en compte lors d'une analyse de sédiments marins ou estuariens en milieu naturel ou portuaire en France sont donnés dans le tableau III.6 (Brunet, 2007).

Tableau III.6 : Niveaux relatifs aux PCB (en ng.g^{-1} de sédiment sec analysé sur la fraction inférieure à 2 mm)

PCB	Niveau n° 1	Niveau n° 2
PCB totaux	500	1000
PCB congénère 28	25	50
PCB congénère 52	25	50
PCB congénère 101	50	100
PCB congénère 118	25	50
PCB congénère 138	50	100
PCB congénère 153	50	100
PCB congénère 180	25	50

Au Canada, les teneurs produisant un effet probable (CEP) établies pour les PCB totaux et le mélange Aroclor 1254 dans les sédiments marins et estuariens sont respectivement estimées à $189 \mu\text{g.kg}^{-1}$ ps et $709 \mu\text{g.kg}^{-1}$ ps (Rapport RPQS).

III.3. La composition des PCB dans les sédiments

L'étude des profils obtenus à partir des chromatogrammes ou des tableaux montre que la composition des différents extraits est similaire durant toute la période étudiée avec une

légère fluctuation dans le contenu des PCB totaux. Une exception notable est observée pour les échantillons collectés dans les stations 3 au 30^{ème} jour (mois d'août) et 4 au 45^{ème} jour (mois de septembre) pour lesquelles des valeurs relativement plus élevées sont obtenues (26 ng.g⁻¹ et 12 ng.g⁻¹ respectivement) (Figure III.5). La similarité du profil des PCB obtenu pour l'ensemble des extraits nous permet d'émettre l'hypothèse que la pollution des stations 2, 3, 4 et 5 proviendrait probablement du port. Les congénères PCB constituant ce profil varient du trichloro- au nonachlorobiphényle dans les extraits des échantillons prélevés dans le port et du trichloro- au heptachlorobiphényle dans les extraits des échantillons provenant des autres stations. Les contaminants les plus concentrés sont les PCB153, 138, 187 et 180 qui sont également soit hexa ou hepta-substitués. Cette composition des PCB individuels dans les sédiments est très proche de celle des mélanges industriels, ce point ayant été rapporté précédemment par certains auteurs (Schultz *et al.*, 1989 ; Bazzanti *et al.*, 1997). En effet, il est admis que la répartition des congénères de PCB dans les sédiments reste similaire à celle des mélanges industriels dont ils sont originaires à moins qu'ils n'aient subi des modifications par dégradation bactérienne (Brown and Wager, 1990).

Comparés à la matrice de référence, les PCB légers tels que le PCB8 dans la station 1, les PCB8 et 18 dans les stations 2 et 5 et les PCB 8, 18 et 29 dans les stations 3 et 4 n'ont pas été détectés. Ceci pourrait probablement être expliqué par leur volatilisation durant le stockage et durant la procédure de traitement pré-analytique. En effet, il a été bien établi que les congénères les moins chlorés sont plus volatils que les plus chlorés (Thompson *et al.*, 2002). En outre, les PCB ayant un nombre d'atomes de chlore élevé sont plus stables dans l'environnement marin car ils subissent moins facilement l'oxydation enzymatique provoquée par les bactéries (Abramowicz *et al.*, 1993). De plus, vu leur faible solubilité dans l'eau, les PCB hautement chlorés sont préférentiellement associés aux sédiments (Mangani *et al.*, 1991). D'un autre côté, les congénères PCB195, PCB200 (octachloro-substitués) et PCB206 (nonachlorosubstitué) n'ont été détectés que dans le port. Ceci pourrait être lié à l'influence des différentes fractions granulométriques des sédiments dans l'adsorption et la désorption des PCB tel qu'il a été signalé par plusieurs auteurs (Thompson *et al.* 1996, Edgar *et al.*, 2003). Selon Pierard *et al.* (1996), les PCB fortement chlorés sont associés préférentiellement avec les particules sédimentaires les plus fines qui ont une plus grande

surface spécifique tandis que les congénères les moins chlorés s'adsorbent plus sur les sédiments grossiers. Ces remarques sont en accord avec les données granulométriques, les particules des échantillons de sédiments prélevés dans le port sont plus fines ($<125\ \mu\text{m}$) que celles des sédiments pris dans les autres stations.

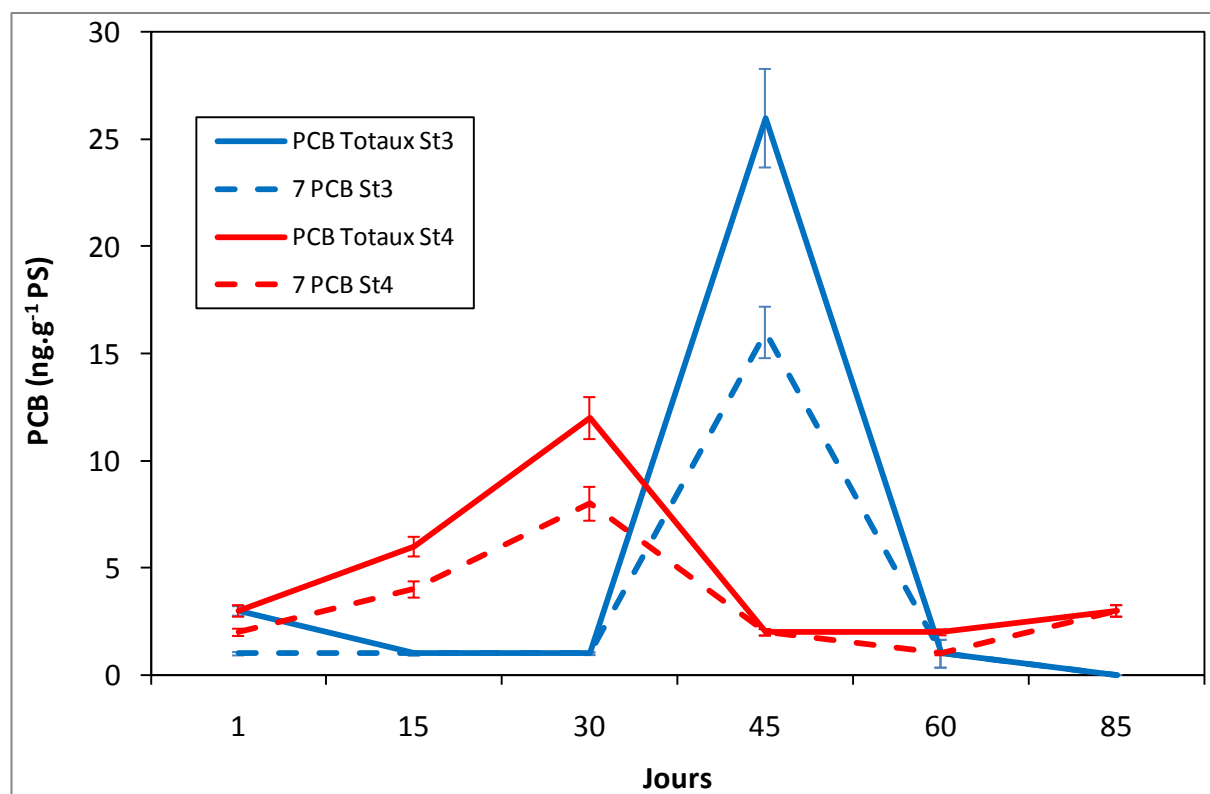


Figure III.5 : Evolution temporelle des teneurs des sédiments en PCB totaux et prioritaires à 10 m de profondeur.

CHAPITRE IV : Analyse des PCB dans les eaux marines

IV.1. Les concentrations des PCB dans l'eau de mer

IV.1.1. Résultats

L'analyse des PCB dissous dans l'eau est très difficile du fait de leur très faible concentration due à la nature hydrophobe de ces composés. Les eaux de mer que nous avons analysées n'ont pas été filtrées au préalable, aussi les résultats représentent les PCB dissous dits "libres" ainsi que les PCB dissous associés à la fraction composée par la matière organique dissoute.

Les concentrations des PCB dans les échantillons d'eaux marines prélevées dans la région de Tamentfoust sont données dans les Tableaux IV.1, IV.2, IV.3, IV.4 et IV.5. Toutes ces concentrations sont données en nano grammes par litre (ng.l^{-1}), chaque valeur représente la moyenne de trois analyses successives pour chaque échantillon. La quantité totale de PCB détectés parmi les 27 congénères étudiés varie de 4 à 18.8 ng.l^{-1} dans les eaux de surface et de 4.4 à 16.6 ng.l^{-1} dans les eaux du fond.

Les concentrations des PCB totaux étaient maximales à la fin du mois d'Août (30^{ème} jour). Dans la station 1, la valeur la plus élevée (16.6 ng.l^{-1}) a été trouvée à l'intérieur du port alors que pour les autres stations, les concentrations des PCB totaux ont été plus élevées dans les eaux de surface : station 2 (15.2 ng.l^{-1}), station 3 (16 ng.l^{-1}), station 4 (18.8 ng.l^{-1}), station 5 (14.6 ng.l^{-1}). Par la suite, ces valeurs décroissent à la fin octobre (Figure IV.1). Une évolution semblable a été trouvée dans la Mer Méditerranée occidentale, où les valeurs les plus élevées ont été observées pendant la période sèche de mai à août, tandis que la concentration des PCB dans la phase aqueuse a diminué en octobre (Gómez- Gutiérrez *et al.*, 2006).

Tableau IV.1: Concentrations (ng.l⁻¹) des PCB dans l'eau de mer de surface (**S**) et à 2.5 m de fond (**F**)

pour les échantillons prélevés dans la station 1 (Port de Tamentfoust).

Jours	1 ^{er} jour		15 ^{ème} jour		30 ^{ème} jour		45 ^{ème} jour		60 ^{ème} jour		85 ^{ème} jour	
	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F
PCB 29	0,7±0,02	0,4±0,01	0,8±0,06	0,5±0,03	0,7±0,03	0,7±0,05	0,5±0,05	0,6±0,05	0,4±0,03	0,7±0,04	0,3±0,02	0,5±0,03
PCB 52	0,5±0,03	0,4±0,03	0,6±0,02	0,6±0,04	0,5±0,02	0,7±0,04	0,5±0,03	0,6±0,02	0,4±0,02	0,5±0,03	0,4±0,02	0,4±0,02
PCB 66	0,5±0,01	0,7±0,05	0,5±0,03	0,6±0,03	0,6±0,06	1,0±0,05	0,8±0,06	0,5±0,03	1,0±0,11	0,9±0,06	0,6±0,05	0,5±0,04
PCB101	0,6±0,05	0,5±0,03	0,5±0,06	0,7±0,05	0,8±0,05	1,2±0,10	0,7±0,03	1,0±0,08	0,4±0,02	0,6±0,04	0,3±0,03	0,8±0,07
PCB 87	0,4±0,02	0,4±0,01	0,2±0,02	0,5±0,02	0,4±0,03	0,5±0,02	0,6±0,04	0,9±0,07	0,3±0,01	0,9±0,05	0,6±0,04	0,5±0,05
PCB 154+77	0,9±0,07	0,5±0,03	0,7±0,04	0,7±0,05	0,8±0,03	1,2±0,07	1,4±0,10	1,2±0,08	1,2±0,10	1,0±0,07	0,9±0,06	0,7±0,06
PCB118	0,6±0,03	0,2±0,02	0,4±0,03	0,6±0,04	0,8±0,05	1,4±0,01	1,0±0,07	0,6±0,05	0,8±0,05	0,5±0,03	0,6±0,04	0,4±0,02
PCB153	1,6±0,11	1,4±0,12	1,8±0,15	1,5±0,13	1,9±0,13	2,8±0,23	1,7±0,13	2,0±0,17	1,6±0,09	1,5±0,12	1,2±0,10	1,0±0,08
PCB138	1,2±0,07	1,1±0,08	1,1±0,07	1,8±0,12	1,3±0,11	2,6±0,18	0,7±0,05	1,9±0,15	1,0±0,07	1,4±0,01	0,6±0,06	0,8±0,06
PCB126	0,4±0,03	nd	0,4±0,02	0,3±0,01	nd	nd	nd	0,3±0,01	0,2±0,02	0,2±0,01	nd	nd
PCB187	0,4±0,03	0,7±0,05	0,4±0,03	0,8±0,05	0,5±0,02	1,0±0,03	0,4±0,01	1,2±0,07	0,5±0,03	0,7±0,05	0,6±0,04	0,7±0,05
PCB128	0,3±0,01	0,4±0,02	0,3±0,01	0,4±0,04	0,4±0,02	0,6±0,04	0,4±0,02	1,0±0,08	0,2±0,01	0,8±0,06	nd	0,5±0,05
PCB180	0,8±0,05	0,8±0,05	1,3±0,09	1,4±0,08	1,1±0,05	1,2±0,08	0,6±0,04	1,3±0,11	0,9±0,06	1,3±0,10	0,7±0,03	0,6±0,03
PCB170	0,5±0,03	0,7±0,04	0,3±0,02	0,9±0,07	0,4±0,02	1,3±0,01	0,4±0,02	1,4±0,10	0,5±0,03	1,0±0,07	0,4±0,02	0,8±0,05
Total PCBs	9,6±0,73	9,5±0,69	9,3±0,66	11,6±1,0	10,2±0,8	16,6±1,1	9,7±0,73	14,5±1,1	9,4±0,81	12,0±0,9	7,0±0,46	7,7±0,62

nd: non détecté

Tableau IV.2: Concentrations (ng.l⁻¹) des PCB dans l'eau de mer de surface (S) et à 3 m de fond (F)

pour les échantillons prélevés dans la station 2.

Jours	1 ^{er} jour		15 ^{ème} jour		30 ^{ème} jour		45 ^{ème} jour		60 ^{ème} jour		85 ^{ème} jour	
	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F
PCB 29	nd	nd	0,7±0,05	nd	0,7±0,04	nd	0,6±0,02	nd	0,4±0,05	nd	nd	nd
PCB 50+28	0,3±0,02	nd	0,4±0,06	nd	nd	Nd	0,3±0,04	0,3±0,04	0,4±0,05	0,4±0,02	d	nd
PCB 52	nd	0,2±0,03	0,8±0,1	0,2±0,03	0,7±0,05	0,7±0,04	0,5±0,03	0,4±0,02	0,5±0,02	0,4±0,02	nd	nd
PCB 44	0,5±0,03	nd	0,5±0,03	0,4±0,04	0,4±0,03	Nd	0,4±0,02	0,3±0,01	0,3±0,01	0,2±0,01	nd	nd
PCB 66	0,1±0,01	1,0±0,13	0,4±0,01	0,7±0,05	0,5±0,03	1,2±0,08	0,3±0,02	0,7±0,04	0,2±0,01	0,5±0,03	nd	nd
PCB101	0,7±0,02	1,2±0,07	0,7±0,04	1,0±0,05	1,0±0,07	1,2±0,09	0,6±0,03	1,1±0,08	0,7±0,02	1,0±0,06	0,4±0,02	0,6±0,02
PCB 87	0,6±0,03	0,4±0,02	0,4±0,02	0,3±0,01	0,4±0,01	0,4±0,03	0,5±0,02	0,3±0,01	0,4±0,02	0,4±0,01	nd	nd
PCB 154+77	0,5±0,03	0,8±0,02	0,8±0,03	0,7±0,03	1,2±0,05	1,0±0,04	0,7±0,03	0,9±0,04	0,5±0,01	0,7±0,02	0,2±0,01	0,5±0,02
PCB118	0,2±0,01	0,4±0,03	0,2±0,02	0,4±0,02	0,3±0,01	0,4±0,02	0,2±0,01	0,4±0,02	0,3±0,02	0,4±0,03	0,3±0,01	0,3±0,01
PCB153	0,8±0,03	1,5±0,11	1,3±0,09	1,7±0,12	3,0±0,21	2,1±0,13	0,8±0,04	1,4±0,11	1,0±0,07	1,1±0,05	0,6±0,02	0,8±0,03
PCB138	1,9±0,12	1,4±0,11	1,6±0,14	1,5±0,08	3,2±0,18	2,4±0,12	2,1±0,11	1,5±0,09	1,6±0,09	1,2±0,06	0,9±0,05	0,8±0,04
PCB126	0,4±0,01	0,3±0,01	0,3±0,01	0,3±0,02	0,3±0,01	0,4±0,03	0,4±0,03	0,3±0,01	0,2±0,02	0,2±0,01	nd	nd
PCB187	0,8±0,03	0,4±0,02	0,6±0,03	0,4±0,02	0,6±0,02	0,5±0,01	0,7±0,02	0,5±0,03	0,8±0,02	0,5±0,02	0,4±0,01	0,4±0,01
PCB128	0,6±0,02	0,3±0,01	0,5±0,01	0,3±0,01	0,8±0,03	0,3±0,02	0,8±0,04	0,4±0,01	0,6±0,02	0,3±0,02	0,5±0,02	0,1±0,05
PCB180	0,3±0,02	0,5±0,03	0,5±0,03	0,7±0,02	0,6±0,01	0,7±0,03	0,5±0,02	0,7±0,04	0,4±0,03	0,5±0,02	0,3±0,01	0,4±0,02
PCB170	0,6±0,03	0,4±0,01	0,6±0,02	0,4±0,01	1,0±0,07	0,8±0,04	0,7±0,02	0,6±0,03	1,0±0,04	0,5±0,02	0,4±0,01	0,5±0,01
Total PCBs	9,0±0,58	9,3±0,70	10,3±0,53	9,4±0,61	15,2±0,8	12,1±0,72	10,4±0,62	10,1±0,59	10,0±0,48	8,8±0,53	4,0±0,32	4,4±0,35

nd: non détecté

Tableau IV.3: Concentrations (ng.l⁻¹) des PCB dans l'eau de mer de surface (S) et à 10 m de fond (F)

pour les échantillons prélevés dans la station 3.

Jours	1 ^{er} jour		15 ^{ème} jour		30 ^{ème} jour		45 ^{ème} jour		60 ^{ème} jour		85 ^{ème} jour	
	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F
PCB 29	0,1±0,03	0,3±0,03	0,1±0,01	0,3±0,01	0,2±0,01	0,3±0,02	0,3±0,02	0,2±0,02	0,2±0,01	0,2±0,01	0,1±0,01	0,1±0,02
PCB 50+28	0,4±0,02	0,4±0,05	0,5±0,04	0,5±0,03	0,6±0,05	0,7±0,03	0,8±0,06	0,5±0,02	0,6±0,05	0,5±0,03	0,3±0,02	0,4±0,01
PCB 52	0,4±0,02	0,9±0,07	0,4±0,03	0,5±0,03	1,0±0,12	0,6±0,02	0,9±0,08	0,6±0,04	0,6±0,05	0,5±0,04	0,5±0,4	0,5±0,03
PCB 44	0,1±0,01	0,2±0,01	0,2±0,01	nd	nd	nd	0,3±0,04	nd	0,3±0,02	nd	0,3±0,02	nd
PCB 66	0,4±0,01	0,7±0,03	0,5±0,03	0,3±0,02	0,6±0,03	0,4±0,03	0,4±0,03	0,4±0,03	0,6±0,05	0,5±0,04	0,4±0,02	0,4±0,02
PCB101	0,9±0,04	1,1±0,08	0,7±0,05	0,7±0,04	1,2±0,09	0,6±0,07	0,9±0,04	1,4±0,08	1,1±0,07	1,0±0,08	0,8±0,05	0,7±0,04
PCB 87	0,3±0,02	0,4±0,02	0,3±0,02	0,2±0,02	1,0±0,07	0,4±0,03	0,7±0,05	0,6±0,05	1,0±0,08	0,4±0,05	0,4±0,03	0,4±0,02
PCB 154+77	0,9±0,07	2,4±0,15	0,7±0,04	1,4±0,06	1,0±0,06	2,2±0,15	1,2±0,10	2,2±0,16	1,0±0,07	2,3±0,13	0,6±0,07	2,0±0,12
PCB118	0,6±0,04	0,3±0,02	0,5±0,02	0,4±0,03	1,0±0,06	0,6±0,06	0,6±0,04	0,2±0,01	0,5±0,03	0,3±0,03	0,3±0,02	0,3±0,02
PCB153	2,0±0,11	0,6±0,04	1,9±0,15	1,8±0,08	1,8±0,07	1,2±0,11	1,5±0,11	1,5±0,09	1,1±0,04	1,1±0,09	1,1±0,08	1,0±0,07
PCB138	2,1±0,09	0,8±0,05	1,9±0,12	1,7±0,09	2,6±0,10	1,2±0,10	1,4±0,08	1,6±0,10	1,2±0,05	1,4±0,11	1,0±0,07	0,9±0,06
PCB126	0,2±0,01	nd	0,1±0,01	0,3±0,02	0,2±0,01	0,2±0,01	0,3±0,01	nd	0,2±0,02	nd	nd	nd
PCB187	0,5±0,03	0,5±0,03	0,6±0,03	0,6±0,04	1,0±0,07	0,4±0,01	0,6±0,04	0,4±0,03	0,7±0,05	0,4±0,03	0,6±0,04	0,4±0,01
PCB128	0,5±0,02	0,5±0,02	0,4±0,03	0,4±0,03	0,6±0,02	0,3±0,02	0,4±0,02	0,2±0,02	0,4±0,03	0,3±0,03	0,2±0,02	0,3±0,02
PCB180	0,5±0,02	0,4±0,03	0,6±0,04	0,9±0,05	0,8±0,03	0,7±0,05	0,7±0,04	0,9±0,05	0,7±0,05	0,7±0,04	0,5±0,03	0,5±0,05
PCB170	0,7±0,04	0,4±0,03	1,0±0,07	0,4±0,03	1,0±0,07	0,5±0,03	0,8±0,06	0,4±0,03	0,7±0,04	0,4±0,03	0,6±0,04	0,3±0,03
Total PCBs	11,2±0,8	9,9±0,71	10,7±0,7	10,9±0,8	16±1,10	10,4±0,8	12,2±1,0	11,3±0,8	11,3±0,8	10,1±0,7	8,0±0,52	8,2±0,64

nd: non détecté

Tableau IV.4: Concentrations (ng.l^{-1}) des PCB dans l'eau de mer de surface (S) et à 10 m de fond (F)

pour les échantillons prélevés dans la station 4.

Jours	1 ^{er} jour		15 ^{ème} jour		30 ^{ème} jour		45 ^{ème} jour		60 ^{ème} jour		85 ^{ème} jour	
	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F
PCB 29	0,4±0,03	1,0±0,08	0,5±0,03	0,9±0,04	0,4±0,01	1,1±0,07	0,4±0,04	1,0±0,06	0,3±0,02	0,9±0,08	0,3±0,02	0,9±0,03
PCB 50+28	0,6±0,02	0,7±0,05	0,7±0,05	1,0±0,07	0,9±0,05	0,8±0,06	1,1±0,09	1,1±0,07	1,0±0,06	0,9±0,04	0,7±0,05	0,8±0,03
PCB 52	0,6±0,04	0,7±0,06	0,7±0,03	0,8±0,05	0,7±0,05	1,2±0,03	0,6±0,04	1,1±0,12	0,7±0,03	1,0±0,06	0,6±0,06	1,0±0,07
PCB 44	nd	0,5±0,02	nd	0,4±0,03	0,3±0,02	0,4±0,03	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB 66	0,5±0,03	0,3±0,01	0,8±0,06	0,2±0,01	1,0±0,06	0,3±0,01	0,3±0,02	0,1±0,01	0,3±0,02	0,4±0,01	0,3±0,04	0,2±0,02
PCB101	0,3±0,01	1,4±0,11	1,0±0,08	0,7±0,04	1,2±0,05	0,6±0,04	1,1±0,08	0,5±0,03	0,7±0,04	0,8±0,02	0,7±0,06	0,6±0,07
PCB 87	0,2±0,01	0,4±0,03	0,4±0,03	0,2±0,01	0,5±0,03	0,3±0,02	0,4±0,02	0,4±0,03	0,4±0,03	0,4±0,05	0,4±0,03	0,5±0,03
PCB 154+77	0,8±0,05	1,0±0,06	2,1±0,09	0,8±0,05	1,5±0,08	1,3±0,10	1,5±0,12	1,4±0,10	1,4±0,11	2,0±0,12	1,4±0,11	1,3±0,10
PCB153	1,4±0,09	1,5±0,06	2,2±0,07	1,2±0,08	3,4±0,21	0,9±0,05	1,7±0,13	1,6±0,12	1,4±0,15	0,9±0,06	1,0±0,12	0,6±0,02
PCB138	1,6±0,11	1,5±0,12	2,1±0,04	1,4±0,11	3,5±0,25	1,6±0,12	1,9±0,11	1,4±0,09	1,4±0,12	0,9±0,04	0,8±0,05	0,7±0,03
PCB126	0,4±0,02	0,3±0,02	0,5±0,04	0,5±0,04	0,4±0,03	nd	0,3±0,01	nd	nd	nd	nd	nd
PCB187	0,3±0,01	0,5±0,03	0,6±0,07	0,5±0,04	0,7±0,05	0,6±0,05	0,6±0,04	0,5±0,04	0,2±0,02	0,2±0,02	nd	nd
PCB128	0,2±0,02	0,3±0,02	0,4±0,03	0,2±0,01	0,5±0,02	0,4±0,04	0,3±0,02	0,3±0,01	0,2±0,02	0,2±0,02	nd	nd
PCB180	0,5±0,03	1,0±0,06	0,5±0,02	0,6±0,04	1,5±0,04	0,7±0,04	1,3±0,11	0,8±0,05	1,1±0,08	0,5±0,04	0,7±0,03	0,3±0,01
PCB170	0,6±0,02	0,3±0,01	0,7±0,02	0,4±0,03	1,0±0,07	nd	0,9±0,06	0,3±0,02	0,8±0,06	0,2±0,02	0,6±0,02	nd
Total PCBs	9,1±0,75	12,4±1,0	14,0±1,1	10,6±0,7	18,8±1,3	10,2±0,7	14,5±1,1	12,2±0,9	11,3±0,9	10,0±0,8	8,1±0,65	7,2±0,58

nd: non détecté

Tableau IV.5: Concentrations (ng.l⁻¹) des PCB dans l'eau de mer de surface (**S**) et à 3 m de fond (**F**)

pour les échantillons prélevés dans la station 5.

Jours	1 ^{er} jour		15 ^{ème} jour		30 ^{ème} jour		45 ^{ème} jour		60 ^{ème} jour		85 ^{ème} jour	
	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F
PCB 29	0,7±0,03	0,3±0,01	1,0±0,06	0,3±0,04	1,0±0,07	0,2±0,02	0,8±0,07	0,3±0,02	1,0±0,07	nd	1,0±0,05	nd
PCB 52	0,2±0,02	0,3±0,03	0,2±0,01	0,3±0,03	0,4±0,03	Nd	nd	nd	0,2±0,02	nd	nd	nd
PCB 66	0,2±0,01	0,4±0,03	0,4±0,03	0,4±0,03	0,6±0,02	0,4±0,03	0,5±0,02	0,8±0,05	0,4±0,03	1,0±0,11	0,4±0,03	0,3±0,02
PCB 101	0,6±0,02	1,3±0,11	0,8±0,04	0,7±0,05	1,0±0,1	1,2±0,10	0,7±0,03	1,2±0,11	0,6±0,05	0,5±0,04	0,6±0,01	0,7±0,05
PCB 87	0,4±0,04	0,4±0,05	0,3±0,02	0,2±0,01	0,3±0,01	0,2±0,03	nd	0,2±0,02	0,2±0,01	0,3±0,01	nd	nd
PCB 154+77	0,6±0,05	0,8±0,03	0,6±0,05	0,7±0,04	0,5±0,02	0,8±0,03	0,5±0,01	0,6±0,02	0,6±0,04	0,4±0,03	0,3±0,01	0,4±0,03
PCB 118	0,3±0,03	0,7±0,05	0,4±0,03	0,4±0,02	0,4±0,02	0,4±0,03	nd	0,3±0,01	0,2±0,02	0,4±0,03	0,1±0,02	0,5±0,03
PCB 153	1,1±0,05	1,9±0,13	1,8±0,11	1,6±0,06	3,8±0,42	1,6±0,12	2,9±0,21	1,6±0,13	1,9±0,09	1,3±0,11	1,4±0,04	0,9±0,02
PCB 138	0,7±0,04	1,9±0,12	1,7±0,13	1,4±0,06	3,7±0,36	1,9±0,13	2,7±0,32	1,5±0,07	1,7±0,12	1,2±0,08	1,0±0,03	1,1±0,05
PCB 126	nd	0,4±0,04	0,4±0,02	0,5±0,03	0,4±0,01	0,5±0,05	0,1±0,01	0,1±0,01	0,3±0,02	nd	nd	nd
PCB 187	0,4±0,01	0,6±0,02	0,6±0,05	0,4±0,03	0,6±0,02	0,6±0,05	0,2±0,01	0,4±0,03	0,2±0,02	0,2±0,01	nd	nd
PCB 128	0,3±0,02	0,4±0,03	0,4±0,04	0,3±0,02	0,4±0,03	0,3±0,02	0,1±0,01	0,2±0,02	0,4±0,03	0,3±0,01	nd	nd
PCB 180	0,4±0,03	0,7±0,06	0,7±0,06	0,7±0,03	0,8±0,05	0,9±0,03	0,5±0,03	0,8±0,06	0,5±0,02	0,6±0,04	0,4±0,01	0,6±0,05
PCB 170	0,3±0,02	0,4±0,03	0,5±0,02	0,4±0,03	0,5±0,03	0,6±0,02	0,3±0,02	0,5±0,02	0,3±0,02	0,5±0,03	0,3±0,02	0,5±0,03
Total PCBs	6,6±0,52	10,4±0,85	10,2±0,83	8,4±0,56	14,6±1,07	9,6±0,87	9,7±0,77	8,7±0,56	8,7±0,64	6,7±0,47	5,5±0,43	5±0,37

nd: non détecté

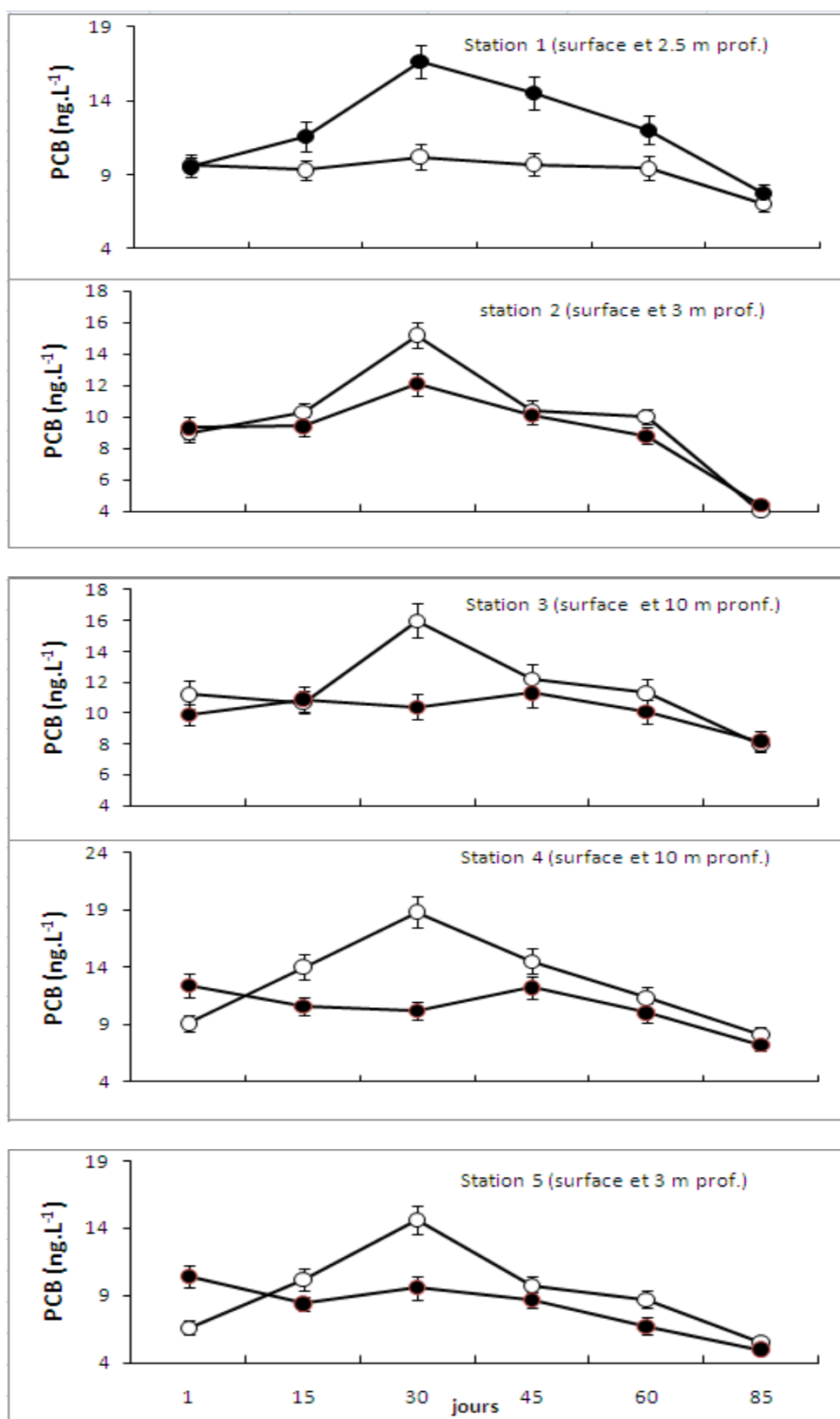


Figure IV.1: Evolution temporelle des concentrations de l'eau en PCB pour les 5 stations

(○ : surface ; ● : profondeur).

IV.1.2. Interprétation

La composition des concentrations mesurées dans les extraits d'eau de mer de surface et du fond montre une similitude dans la distribution des PCB totaux dans la plupart des stations durant la période étudiée, à l'exception du 30^{ème} jour (Figure IV.2). Cette similitude pourrait être expliquée par le fait que la période étudiée était courte. Le 30^{ème} jour correspond au prélèvement effectué durant le mois d'Août. Pendant ce mois, le port et les plages de la station balnéaire de Tamentfoust connaissent une affluence importante et une activité touristique intense. On constate également que les eaux du port à 2.5 m de profondeur (station 1) sont plus polluées que celles de surface. Cela peut être expliqué par les échanges eau/sédiment car les eaux de profondeur ont été collectées à un niveau proche des fonds sédimentaires. En effet, les PCB peuvent être désorbés des sédiments quand la turbidité de l'eau est importante.

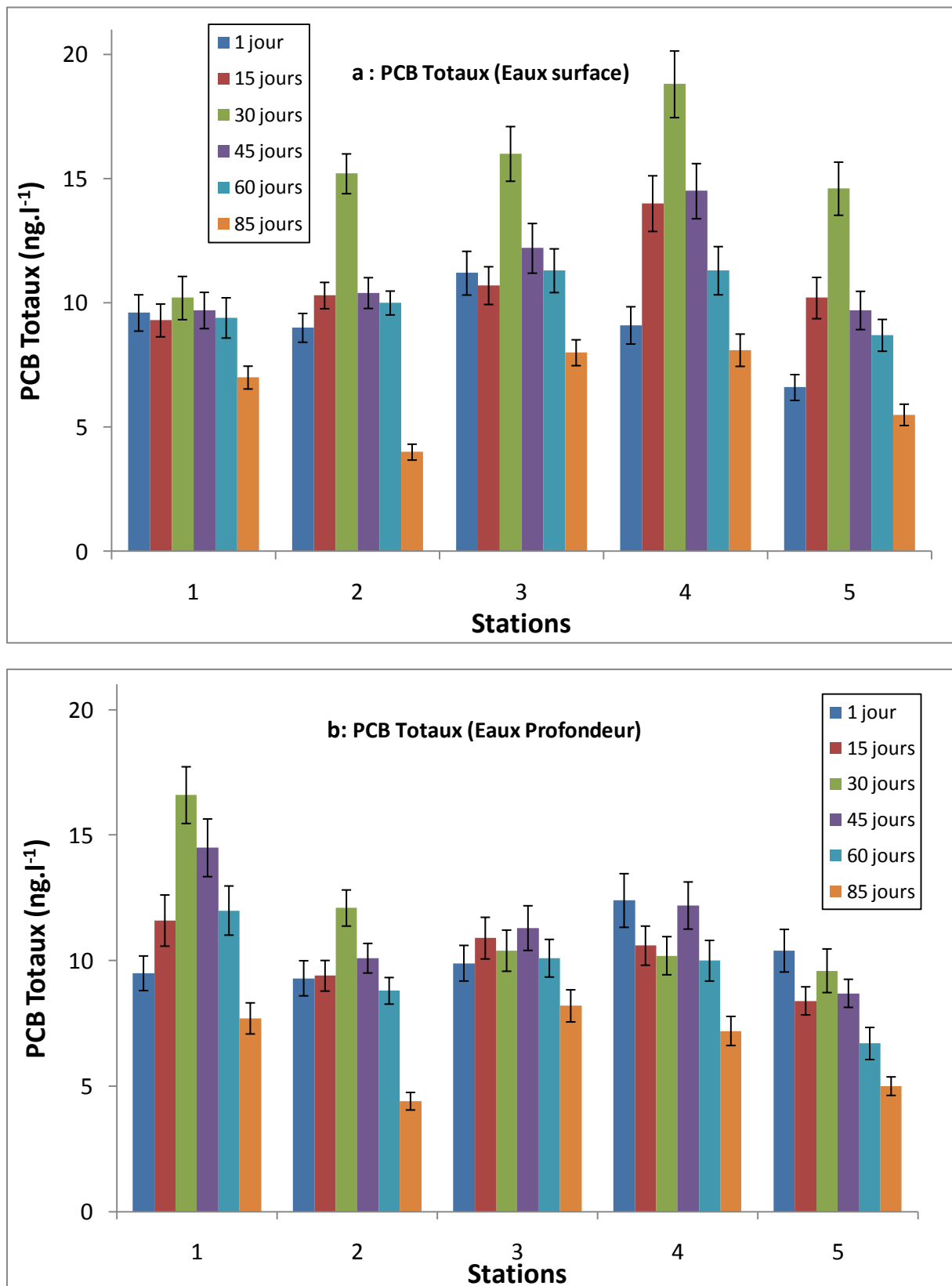


Figure IV.2: Concentrations des eaux en PCB totaux dans les 5 stations.

a- Eaux de surface ; **b-** Eaux de profondeur

Nous avons comparé les résultats trouvés dans cette étude avec ceux rapportés récemment pour la région méditerranéenne et d'autres sites dans le monde. Ainsi, à l'ouest de la Mer Méditerranée près de l'embouchure de la rivière Ebre (Espagne), Gómez-Gutiérrez *et al.* (2006) ont trouvé des concentrations variant entre 2.2 et 18.1 ng.l⁻¹ pour la somme des PCB 28, 52, 99+101, 149+118, 153, 138 et 180. Du même côté de la Méditerranée occidentale, Garcia- Flor *et al.* (2005) ont trouvé les concentrations de 41 PCB comprises entre 1.83 et 45.26 ng.l⁻¹ à Barcelone (Espagne) et entre 0.45 et 32.51 ng.l⁻¹ à Banyuls-sur-Mer (France). Par ailleurs, des valeurs plus faibles ont été détectées dans les eaux de surface de la lagune de Venise (250- 792 pg.l⁻¹) (Moret *et al.*, 2005) et à l'Ouest de la Mer Méditerranée (28- 63 pg.l⁻¹) (Dachs *et al.*, 1997). Dans le Nord-Est et le Sud-Ouest de la région côtière de Singapour, Basheer *et al.* (2003) ont trouvé des concentrations totales des PCB 1, 5, 29, 47, 98, 154, 171 et 200 allant respectivement de 0.04 à 61.7 ng.l⁻¹ et de 0.22 à 20.1 ng.l⁻¹.

IV.2. La composition des PCB dans l'eau de mer

Parmi Les 27 PCB étudiés, les congénères les moins chlorés, PCB 8 et PCB 18 n'ont pas été détectés dans tous les échantillons. Des études antérieures ont indiqué que la perte des PCB les moins chlorés pourrait être attribuée probablement à leur volatilisation en raison de la température relativement élevée de l'eau de surface (Dachs *et al.*, 1997), ou au cours du traitement de l'échantillon (Thompson *et al.*, 2002). D'autre part, le PCB 195 (octachloro), PCB 206 (nonachloro) et le PCB 209 (decachloro) n'ont pas été détectés dans tous les extraits obtenus à partir de l'eau. En fait, plusieurs auteurs ont suggéré que les congénères lourds sont fortement liés aux particules solides des sédiments ce qui explique leur absence dans l'eau (Bergen *et al.*, 1998 ; Bremle et Larsson, 1998).

Le profil des PCB est caractérisé par la prédominance des PCB 153, 138 suivis du 101 et 180 respectivement (Figure IV.3).

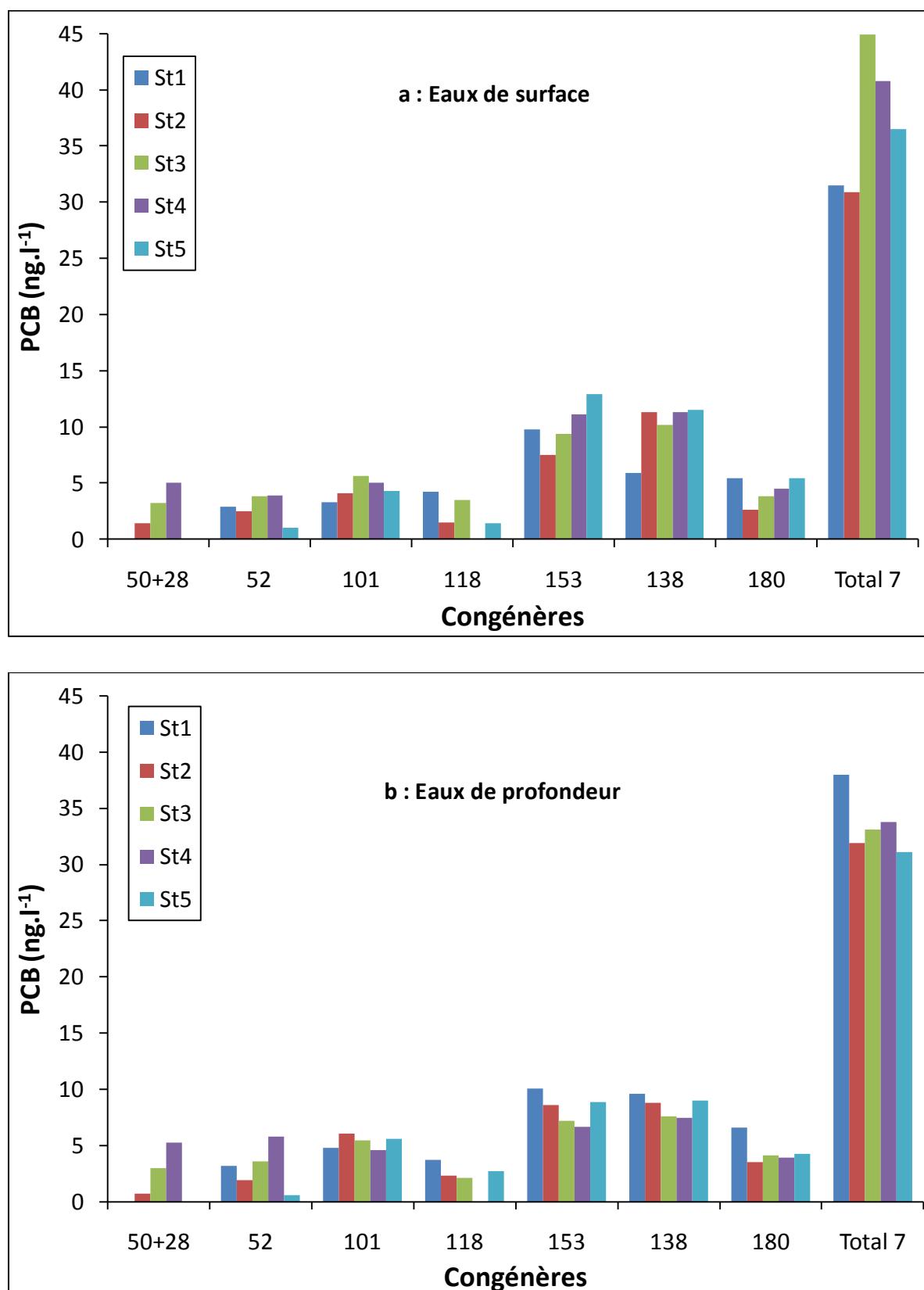


Figure IV.3 : Profils de distribution des congénères PCB dans l'eau de mer des 5 stations
a- Eaux de surface ; **b-** Eaux de profondeur

La comparaison des profils des extraits à ceux des mélanges commerciaux les plus répandus montre une grande similarité. En effet, la plupart des Aroclor industriels montre la présence des congénères 52, 101, 118, 138 et 153 en tant que polychlorobiphényles prédominants (Schulz-Bull *et al.*, 1998). Le chromatogramme de l'Aroclor 1460 est représenté à titre d'exemple sur la Figure IV.4.

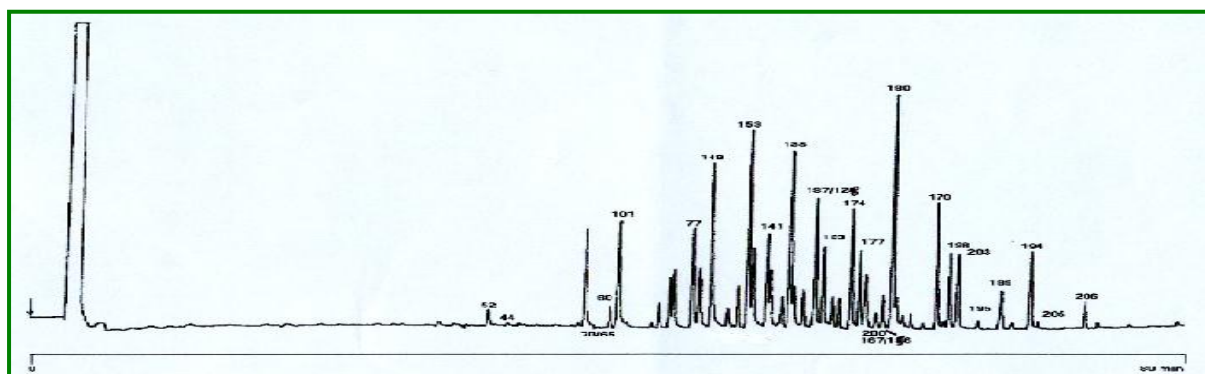


Figure IV.4 : Chromatogramme de l'Aroclor 1260

Ceci suggère que les PCB ont été probablement introduits dans l'environnement marin soit à partir d'une source continentale en passant par les apports fluviaux et eaux de ruissellement soit par déversement direct lié aux activités portuaires. En effet, dans la rivière Ebre des niveaux élevés ($43.17\text{--}108.0\text{ ng.l}^{-1}$) de la somme des congénères 77, 101, 105, 118, 126, 138, 153, 156, 167, 169, 170, 180 et 194 ont été rapportés par Fernandez *et al.* (1999). En revanche, Cailleaud *et al.* (2007) ont trouvé des concentrations de PCB dans les eaux de l'estuaire de la Seine allant de 2.0 à 21.1 ng.l^{-1} . En outre, Park *et al.* (2001) ont rapporté que les congénères trichlorés étaient le groupe prédominant dans l'air et la pluie. Cette différence notable avec le profil des congénères PCB dans la région de Tamentfoust suggère un faible impact des apports atmosphériques et confirme la prédominance des sources non-atmosphériques des polychlorobiphényles détectés aussi bien dans les échantillons d'eau et de sédiments.

CHAPITRE V : Analyse des PCB dans les moules

Parmi les organismes marins, les moules ont été largement utilisées dans de nombreuses études comme des organismes sentinelles pour la surveillance des effets biologiques de la pollution de l'environnement. En effet, du fait de leur mode de vie sédentaire, elles accumulent de grandes quantités de contaminants et répondent de manière significative à l'exposition aux polluants. Cet aspect a été mis en évidence en particulier par de nombreuses études menées en Mer Méditerranée (El Nemr *et al.*, 2003 ; Taleb et Boutiba, 2007 ; Taleb *et al.*, 2007 ; Zorita *et al.*, 2007 ; Taleb *et al.*, 2009).

V.1. Caractéristiques des moules récoltées :

V.1.1. Résultats

La taille des moules échantillonnées à Aïn Chrob (Surcouf) varie de 5 à plus de 8 cm (jusqu'à 10 cm pour certaines). Ces tailles sont acquises à un âge dépassant les 24 mois. La majorité relative des moules ont une taille qui se situe dans la classe [7 cm-8 cm] (S_2) ; elles représentent environ 50 % de l'effectif total. Le poids frais de la chair de ces moules varie de 5.7 g (classe S_1) à 8.9 g (classe S_3) avec une teneur en lipides se situant entre 7.6 et 13.3 % de poids sec. Les moules récoltées au niveau du port de Tamentfoust sont de taille plus petite avec un poids frais plus faible (0.73 g) mais une teneur en matières grasses relativement importante (8.4 %) (tableau V.1).

Tableau V.1: Caractéristiques des moules *Mytilus galloprovincialis* échantillonnées en Septembre 2007 au niveau du port de Tamentfoust (T) et à Aïn Chrob (Surcouf) (S₁, S₂, and S₃). Tailles : S₁ [5 cm-7 cm], S₂ [7 cm-8 cm], S₃ [> 8 cm].

Stations	Classes	Taille (cm)	Age (mois)	Poids frais (g)	Lipides (%)
Aïn Chrob	S ₁	5- 7	> 24	5,7	7,6
	S ₂	7-8		6,8	13,3
	S ₃	>8		8,9	9,0
Tamentfoust	T	2-4	>18	0,73	8,4

V.1.2. Interprétation :

Au niveau de Aïn Chrob, les moules de taille moyenne, donc d'âge intermédiaire (classe S₂) accumulent plus de lipides. Ceci pourrait être lié à leur état de développement proche de celui du stade de reproduction durant lequel les organismes accumulent des réserves lipidiques. A un âge plus avancé (cas de la classe S₃), une diminution de la teneur en réserves lipidiques pourrait être liée à la ponte des gamètes (Hummel *et al.*, 1990).

V.2. Les teneurs des PCB dans les moules

Les teneurs des PCB mesurées dans les moules prélevées à Tamentfoust et Aïn Chrob sont résumées dans le Tableau V.2. Chaque valeur représente la moyenne de trois analyses successives. Toutes les teneurs sont exprimées en nano grammes par gramme de poids sec de sédiment (ng.g⁻¹ ps).

Tableau V.2: Teneurs des PCB (ng.g^{-1} ps) dans les moules prélevées au port de Tamentfoust et à Aïn Chrob en Septembre 2007.

Stations	Aïn Chrob			Tamentfoust
PCB	S ₁	S ₂	S ₃	T
50+28	4,3 ± 0,2	2,7 ± 0,1	2,9 ± 0,1	6,8 ± 0,8
52	2,7 ± 0,1	17,8 ± 0,1	3,9 ± 0,2	10,0 ± 1,1
101	12,7 ± 0,6	37,8 ± 4,2	36,5 ± 3,5	42,1 ± 5,0
118	4,5 ± 0,4	21,0 ± 3,0	36,1 ± 4,0	18,7 ± 2,0
153	20,3 ± 3,0	20,6 ± 3,1	42,8 ± 4,6	96,4 ± 8,2
138	16,5 ± 1,2	24,3 ± 3,5	50,6 ± 5,5	75,8 ± 6,7
180	3,2 ± 0,3	3,3 ± 0,4	13,1 ± 0,7	17,5 ± 1,4
Σ 7PCB	64,2 ± 6,2 ^a	127,5 ± 12,6 ^b	185,9 ± 15,3 ^c	267,3 ± 20,4 ^d
Σ 7PCB*	844,7 ± 42,5 ^e	958,6 ± 80,6 ^f	2064,4 ± 125,0 ^g	3182,2 ± 136,2 ^h

Σ 7PCB*teneurs en ng.g^{-1} lipides.

Les valeurs données sont la concentration moyenne ± écart-type

La signifiante des différences a été déterminée en utilisant le test de Student ($P < 0.05$). Les différences significatives entre les valeurs sont indiquées par des lettres différentes

(a, b, c, d, e, f, g, h).

On constate que les teneurs des PCB individuels mesurées dans les moules prélevées sur les deux sites sont très variables. Toutefois, le niveau de contamination dans les moules provenant du port de Tamentfoust (267.3 ng.g^{-1} poids sec) est deux fois plus élevé que dans celles prélevées à Aïn Chrob (pour ce site, la concentration moyenne des 3 valeurs Σ 7PCB obtenues pour les individus S₁, S₂ et S₃ est 125.9 ng.g^{-1} poids sec) (Tableau V.2). Cela peut être expliqué par le fait que, en plus des apports continentaux par voie fluviale et pluviale, Tamentfoust en tant que port connaît des activités importantes en période estivale. La teneur en PCB dans les moules estimée sur la base du poids sec, augmente pendant l'été,

l'automne et l'hiver puis diminue fortement au cours du printemps. Cette diminution saisonnière a été observée au cours de travaux précédents et correspond à des fluctuations périodiques, elle est liée à la ponte des gamètes (Hummel *et al.*, 1990). En fait, les modifications saisonnières des teneurs en PCB rapportées à la matière sèche ne sont pas liées aux modifications des teneurs en matières grasses. Cependant, ces teneurs exprimées par rapport à la matière grasse sont corrélées négativement à cette dernière. Ceci résulte d'une dilution des PCB durant l'accumulation saisonnière des lipides ou de leur concentration suite à l'utilisation de ces réserves lipidiques, alors que la teneur totale en PCB dans l'organisme demeure constante.

Il est à noter une augmentation significative de la concentration totale en PCB en fonction de la taille des individus. En effet, les teneurs totales des sept PCB prioritaires (7 ICES PCB) dans les échantillons prélevés à Aïn Chrob varient avec la taille des moules dans l'ordre $S_3 < S_2 < S_1$ (Tableau V.2). Les trois classes sont représentatives de la population globale des moules, la classe S_2 étant la plus représentée. En fait, la taille est en rapport avec l'âge de la moule, ce qui pourrait mettre en évidence le phénomène de bioaccumulation.

V.3. Profil des PCB dans les moules

Le profil individuel des 7 ICES PCB dans les deux sites est caractérisé par les PCB 153, 138, 101 et 118 qui sont les congénères majoritaires (Figure V.2). Des résultats similaires ont été trouvés dans les moules prélevées dans d'autres sites de la Méditerranée qui ont révélé que, selon le degré de chloration, les hexachlorobiphényles sont prédominants (Thompson *et al.*, 1999 ; Solé *et al.*, 2000 ; Bayarri *et al.*, 2001 ; Perugini *et al.*, 2004 ; Naso *et al.*, 2005). En 1988, Jones a publié que la 'signature' caractéristique des congénères est révélatrice de certaines formulations commerciales de PCB.

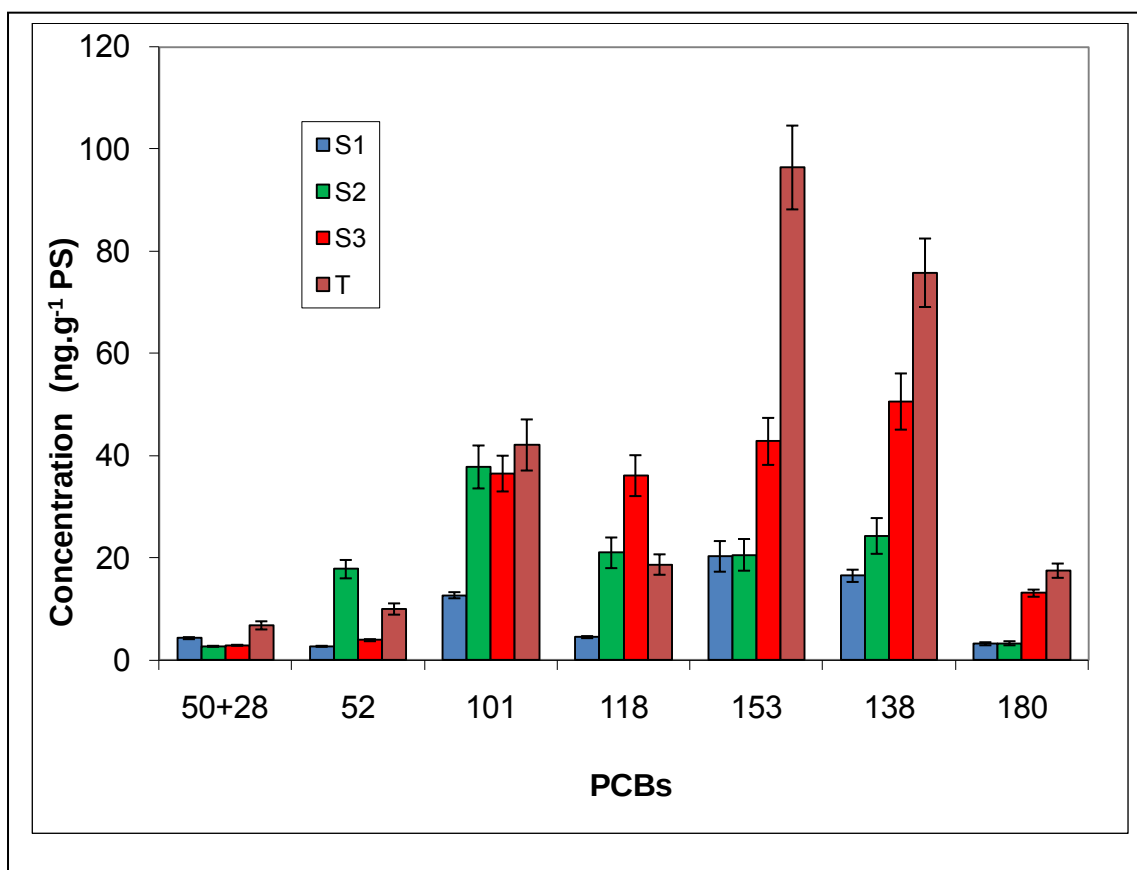


Figure V.2: Concentrations individuelles des 7 ICES PCB dans les moules prélevées à Tamentfoust (T) et à Aïn Chrob (Surcouf) (S1, S2, S3).

V.4. Comparaison des niveaux de PCB dans les moules

Dans le cadre du programme de surveillance continue MED-POL III, les composés organochlorés ont été étudiés dans les moules *Mytilus galloprovincialis* et *Perna perna* recueillies entre 1985 et 1987 dans la baie d'Alger (Chouikhi *et al.*, 1989). Les teneurs des PCB variaient entre 30.47 et 487.37 ppb de poids frais dans *Mytilus galloprovincialis* et 17.66 to 386.52 ppb de poids frais dans *Perna perna*. Il faut noter que vingt ans après ces travaux, le taux de PCB reste encore élevé dans les moules de la baie d'Alger, car dans notre cas les concentrations sont exprimées par rapport au poids sec.

Les teneurs des PCB obtenues dans cette étude ont été comparées avec celles données dans des travaux précédents pour les moules *Mytilus galloprovincialis* qui appartiennent à une espèce très répandue en mer Méditerranée (Tableau V.3).

Tableau V.3: Concentrations des PCB dans les moules *Mytilus galloprovincialis* en mer Méditerranée (nd: non détecté)

Pays	PCBs (en ng.g ⁻¹ poids sec)	Références
Algérie	64,2 – 225,2	Ce travail (Fouial-Djebbar <i>et al.</i> , 2010b)
France	nd - 584,8	(Villeneuve <i>et al.</i> , 1999 ; Bodin <i>et al.</i> , 2004 ; Zorita <i>et al.</i> , 2007)
Italie	39 – 343	(Villeneuve <i>et al.</i> , 1999; Zorita <i>et al.</i> , 2007)

En comparaison avec les niveaux de PCB déterminés dans les moules *Mytilus edulis* étudiés dans d'autres régions, nos résultats sont de l'ordre de ceux donnés pour dix stations situées le long de la Mer Baltique (23.6-487.1 ng.g⁻¹ poids sec) (Lee *et al.*, 1996). Cependant, ils sont plus élevés que les teneurs obtenues dans le bassin d'Arcachon, France (33.92 ng.g⁻¹ poids sec pour 20 PCBs) (Thompson *et al.*, 1999).

Les niveaux des teneurs des PCB ont été déterminés dans d'autres organismes bivalves. Ainsi, dans les *Donax sp.* de la côte méditerranéenne égyptienne et de l'estuaire du Nil, des teneurs comprises entre 29.0 et 37.6 ng.g⁻¹ de poids frais ont été rapportés en 1998 par Abdallah *et al.*, alors que dans *Macra coralina* et *Tapes decussata*, 0.960-107 µg.kg⁻¹ poids sec et 0.534-10.1 µg.kg⁻¹ poids sec ont respectivement été notés (Khairy, 2009). Des concentrations variant entre 6.7 et 66.4 ng.g⁻¹ poids frais ont été trouvées dans les bivalves *Brachiodontes* provenant de la mer rouge égyptienne (Khaled *et al.*, 2004). Ces résultats sont nettement

plus faibles par rapport à ceux trouvés dans notre étude. Cependant, ils ne signifient pas forcément un niveau de pollution inférieur dans les zones côtières égyptiennes. En effet, des concentrations en PCB beaucoup plus élevées ont été obtenues dans *Modiolus auriculatus* et *Donax sp.* prélevées en Méditerranée près de la côte égyptienne, avec des valeurs situées entre 8 et 437 ng.g⁻¹ poids frais (El-Nemr, 2003).

Nos résultats ont été comparés avec les données de quelques études récentes dans lesquelles les concentrations ont été calculées sur la base des teneurs en matières grasses de chaque organisme vivant. Ainsi, Deudero *et al.* (2007) ont trouvé que les teneurs des sept PCB prioritaires étaient comprises entre 264 et 3329 ng.g⁻¹ lipides dans les moules *Mytilus galloprovincialis* des îles Baléares (à l'ouest de la Méditerranée), tandis que les concentrations totales de 23 congénères PCB mesurées dans les échantillons de moules *Dreissena polymorpha* collectés dans les grands lacs subalpins d'Italie varient entre 336 et 2509 ng.g⁻¹ lipides (Riva *et al.*, 2008).

L'agence française de la sécurité sanitaire des aliments (AFSSA) a proposé une recommandation de consommation pour les populations les plus sensibles en termes de risque toxicologique, à savoir les femmes en âge de procréer et les enfants de moins de 3 ans. Pour ces populations, l'AFSSA propose la recommandation de consommation suivante : une consommation de poissons frais 2 fois par semaine en diversifiant les espèces de poissons issues de différentes zones de pêche et en évitant une consommation de poissons dits gras provenant des zones les plus contaminées par les PCB.

Dans le cas de notre étude, les moules provenant de Aïn Chrob (Surcouf) étaient destinées à la consommation. Si on se base sur la norme de l'OMS de 2002 qui fixe la dose de référence

à 20 ng/kg de poids corporel/jour pour les PCB, un homme de 70 kg ne doit consommer que 11 moules par semaine pour ne pas dépasser cette limite de tolérance.

V.5. Biodisponibilité des PCB

Le cycle biogéochimique d'une substance chimique est décrit en termes d'une part, de mécanismes de transport (ou de transfert) entre les différents compartiments, d'autre part, de processus de transformation ou de dégradation à l'intérieur de ces compartiments. En milieu aquatique, les échanges se font entre l'eau et la matière en suspension (MES) et entre l'eau et le sédiment. Finalement le transfert vertical (ou taux de sédimentation) des PCB liés aux MES est le processus plus ou moins rapide qui entraîne les PCB à la surface des fonds sédimentaires. La biodisponibilité d'un contaminant est la fraction de ce contaminant qui peut être accumulée par l'organisme. On peut donc comparer la biodisponibilité des PCB en comparant la concentration de ces polluants dans l'organisme par rapport à leur concentration dans le milieu.

Au niveau du port de Tamentfoust, pour les 7PCB prioritaires, le facteur de bioconcentration (BCF) se situe entre 36.12 (eaux profondes) et 51.40 (eaux de surface), alors que le facteur de bioaccumulation (BAF) est égal à 8.91. Les valeurs élevées des BCF montrent que les moules accumulent des PCB à des concentrations supérieures à celles de l'eau (Tableau V.4)

Cependant, la valeur de la BAF mesurée dans ce travail est très inférieure à celle qui a été mesurée dans le Bassin d'Arcachon et qui se situe entre 21.8 et 56.5 pour les moules (Thompson, 1999).

Les moules étant des bivalves filtreurs qui vivent dans la colonne d'eau, elles ingèrent les PCB contenus dans l'eau et adsorbés sur les particules. Il apparaît donc que le sédiment n'est pas obligatoirement la seule source de pollution de ces organismes.

Tableau V.4 : Facteurs de bioconcentration et de bioaccumulation des PCB prioritaires en septembre dans le port de Tamentfoust

Compartiments	PCB Totaux
Moules (ng.g ⁻¹ PS)	267,3
Eaux de surface (ng.L ⁻¹)	5,2
Eaux profondes (ng.L ⁻¹)	7,4
Sédiments (ng.g ⁻¹ PS)	30
BCF (eaux de surface)	51,40
BCF (eaux de surface)	36,12
BAF (Sédiments)	8,91

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Les polychlorobiphenyles constituent un groupe de contaminants particulièrement persistants dans l'environnement, en raison de leur grande stabilité; ils sont d'origine anthropique uniquement. Depuis leur première découverte dans les poissons et les oiseaux marins dans les années 60, de nombreuses études analytiques ont montré la présence de ces polluants dans la plupart des compartiments de l'écosystème global, incluant même les régions polaires très éloignées des zones urbaines et industrialisées qui constituent les sources de PCB. On estime que depuis le début de leur production et leur utilisation industrielle, un tiers de la production mondiale de PCB a atteint l'environnement marin (eau + sédiment) ce qui indique que ces contaminants constituent encore une menace potentielle pour plusieurs décennies à venir.

Ces contaminants, fortement lipophiles, s'accumulent dans les organismes vivants et peuvent être transportés par les chaînes trophiques jusqu'à l'homme. Les polychlorobiphényles ont des effets toxiques et sont reconnus comme des modificateurs des systèmes endocriniens. Du fait de ces effets néfastes, leur suivi et la compréhension de leur devenir dans l'environnement est essentielle pour mieux appréhender les problèmes créés par cette contamination.

La première partie de ce travail consistait à développer les méthodes analytiques pour le dosage des PCB. Dans le but d'accélérer le traitement des échantillons, l'extraction assistée par micro-ondes a été employée. Cette technique permet l'extraction simultanée de plusieurs échantillons, elle est plus rapide que les méthodes conventionnelles et consomme peu de solvant. La purification est une étape importante du protocole analytique car elle permet d'éliminer les interférents des contaminants durant la chromatographie en phase gazeuse. L'utilisation d'une série d'étalons internes de haute pureté permet de réduire les erreurs d'identification et de dosage. La reproductibilité et la précision de la quantification ont été vérifiées en utilisant une solution certifiée de PCB (Standard Reference Material, SRM 2262 « PolyChlorinated Biphenyls in Isooctane »).

Dans la deuxième partie, nous avons analysé qualitativement et quantitativement les PCB dans les trois matrices du milieu marin : sédiment, eau et moules. Les résultats obtenus montrent que la contamination des sédiments du port de Tamentfoust par les PCB est élevée ($15-70\text{ng.g}^{-1}$ ps) par rapport aux stations situées au large ($1-26\text{ng.g}^{-1}$ ps). Les homologues les plus concentrés dans les différents échantillons sont les PCB153, 138, 187 et 180 qui sont soit hexa ou hepta-substitués. Les congénères PCB détectés varient du trichloro à l'heptachlorobiphényle, sauf pour les sédiments prélevés dans le port de Tamentfoust où des congénères plus lourds (PCB 195, PCB 200 et PCB 206) ont été mis en évidence. Ce résultat confirme que les PCB fortement chlorés sont associés préférentiellement avec les particules sédimentaires les plus fines comme le montre nos données granulométriques.

La composition des extraits d'eau de mer prélevés en surface et au fond montre une similitude dans la distribution des PCB totaux dans la plupart des stations durant la période étudiée à l'exception de l'extrait de l'échantillon du mois d'août qui présente une contamination plus élevée. Dans le port de Tamentfoust, les eaux à 2.5 m de fond sont plus polluées que celles de surfaces. La comparaison avec les niveaux de contamination des autres régions du bassin méditerranéen montre une pollution modérée des eaux marines de Tamentfoust.

Les teneurs en PCB mesurées dans les extraits de moules sont élevées. En effet, les PCB étant lipophiles et très faiblement solubles dans l'eau, ils s'accumulent dans les tissus adipeux des moules qui se nourrissent en filtrant l'eau et présentant des facteurs de bioconcentration importants. Les échantillons provenant du port de Tamentfoust sont plus pollués que ceux de Surcouf car en plus de la contamination d'origine continentale, le port connaît une activité maritime intense pendant la période estivale. Comparés aux résultats des travaux rapportés antérieurement pour différentes zones industrielles et urbaines de la Méditerranée, les niveaux des PCB déterminés dans les moules prélevés à Tamentfoust et Surcouf peuvent être considérés comme modérés.

Le profil des PCB individuels dans les sédiments, les eaux et les moules est très proche de celui des mélanges industriels utilisés depuis plus de 50 années, entre autres, comme huile dans les transformateurs et condensateurs électriques. Ils ont également servi d'additifs dans divers mélanges d'encre, de peinture, de formulations de pesticides et de plastiques. Ceci suggère que les PCB ont été probablement introduits à partir d'une source

continentale (apport fluviaux et eaux de ruissellement continentale) en plus des activités portuaires intenses en période estivale. Les résultats des teneurs obtenus dans cette étude démontrent que les PCB persistent dans l'environnement marin algérois, malgré l'interdiction de leur production et leur utilisation depuis 1987.

Ce travail constitue une contribution à l'étude de la pollution du littoral situé à l'est de la baie d'Alger par les PCB. Comme très peu de chercheurs se sont penchés sur l'état de ces contaminants en Algérie et leur impact sur l'écosystème et sur la santé humaine, de nouvelles recherches doivent être effectuées afin d'établir une évaluation plus détaillée sur ces composés dans tous les compartiments de l'environnement et en particulier les milieux aquatiques qui constituent des réservoirs pour ces contaminants organochlorés persistants.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abd-Allah A. M. A., Hassan A. A., El-sebae A.** (1998). Level of chlorinated hydrocarbons in teleost fish and bivalve from Egyptian Mediterranean coast and Nile Estuary. *Lebensm. Unters. Forsch* **206**, 25-28.
- Abramowicz D. A., Brennan M. J., Van Dort H. M.** (1993). Factors influencing the rate of polychlorinated biphenyl dechlorination in Hudson River sediments. *Environmental Science & Technology* **27**, 1125-1131.
- Abramowicz D. A.** (1995). Aerobic and Anaerobic PCB Biodegradation in the Environment. *Environmental Health Perspectives Supplements* 103 (S5), p.97.
- Adriaens P. et Grbic-Galic D.** (1994). Cometabolic transformation of mono- and dichlorophenyls and chlorohydroxybiphenyls by methanotrophic groundwater isolates. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 1325-1330.
- Alcock R. E., Behnisch P. A., Jones K. C., Hagenaniaier H.** (1998). Dioxine-like PCBs in the environment- Human Exposure and the Significance of Source. *Chemosphere* **37**, 1457-1472.
- Alcock R. E., Halsall C. J., Harris C. A., Johnston A. E., Lead W. A., Sanders J., Jones K. C.** (1994). Contamination of environmental samples prepared for PCB analysis. *Environmental Science & Technology* **28**, 1838-1842.
- Anid P. J., Ravest-Webster B. P., Vogel T. M.** (1993). Effect of hydrogen peroxide on the biodegradation of PCBs in anaerobically dechlorinated river sediments. *Biodegradation* **4**, 241-248.
- Basheer C., Obbard J. P., Lee H. K.** (2003). Persistent Organic Pollutants in Singapore's Coastal Marine Environment: Part 1, Seawater. *Water, Air, and Soil Pollution* **149**, 295-313.
- Ballschmiter K. et Zell M.** (1980). Analysis of polychlorinated biphenyls by glass capillary gas chromatography. Composition of technical Aroclor and Clophen PCB mixture. *Fresenius Z. Anal.chem.* **302**, 20-31.

- Baker J. E., Eisenreich S. J., Eadie B. J.** (1991). Sediment trap flux and benthic recycling of organic carbon, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorobiphenyl congeners in lake superieur. *Environmental Science & Technology* **25**, 500-509.
- Barakat A. O., Kim M., Qian Y., Wade T. L.** (2002). Organochlorine pesticides and PCB residues in sediments of Alexandria harbour, Egypt. *Marine Pollution Bulletin* **44**, 1426-1434.
- Barron M. G.** (1990). Bioconcentration. *Environmental Science & Technology* **24**, 1612-1618.
- Baumard P., Budzinski H., Garrigues P.** (1998). Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in sediments and mussels of the Western Mediterranean Sea. *Environmental Toxicology and Chemistry* **17**, 765-776.
- Baumard P., Budzinski H., Garrigues P.** (1999). Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in sediments and mussels (*Mytilus edulis*) from the Western Baltic Sea: occurrence, bioavailability and seasonal variations. *Marine Environmental Research* **49**, 17-47.
- Bayarri S., Baldassarri L. T., Iacovella N., Ferrara F., and A. di Domenico.** (2001). PCDDs, PCDFs, PCBs and DDE in Edible Marine Species from the Adriatic Sea. *Chemosphere* **43**, 601-610.
- Bazzanti M., Chiavarini S., Cremisini C., Soldati P.** (1997). Distribution of PCB congeners in aquatic ecosystems: A case study. *Environ. Int.* **23**, 799-813.
- Bergen B. J., Nelson W. G., Pruel R. J.** (1993). Bioaccumulation of PCB congeners by blue mussels (*Mytilus edulis*) deployed in New Bedford Harbor, Massachusetts. *Environmental Toxicology and Chemistry* **12**, 1671-1681.
- Bergen B. J., Rahn K. A., Nelson K. A.** (1998). Remediation at a Marine Superfund Site: Superficial Sediment PCB Congener Concentration, Composition, and Redistribution. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 3496-3501.
- Bergeron M., Crews J., McLachlan J. A.** (1994). PCBs as environmental estrogens: turtle sex determination as a biomarker of environmental contamination. *Environmental Health Perspectives* **102**, 780-781.

Bergman A., Norstrom R. J., Haraguchi A., Kuroki H., Beland P. (1994). PCB and DDE methyl sulfones in mammals from Canada and Sweden. *Environmental Toxicology and Chemistry* **13**, 121-128.

Bernes C. (1998). Persistent organic pollutants. Monitor16. *Swedish Environmental Protection Agency*. ISBN 91-620-1189-8.

Bidleman T.F., Burdick N.F., Wescott J.W., Billings W.N. (1983). "Influence of volatility on the collection of airborne PCB and pesticides with filter-solid adsorbent samples", Chapitre 2 dans "*Physical Behaviour of PCBs in the Great Lakes*" D. Mackay, S. Paterson, S.J. Eisenreich & M.S. Simmons Eds. Ann Arbor Science, MI, p 15-48.

Bodin N., Burgeot T., Stanisière J. Y., Bocquené G., Menard D., Minier C., Boutet I., Amat A., Cherel Y., Budzinski H. (2004). Seasonal Variations of a Battery of Biomarkers and Physiological Indices for the Mussel *Mytilus galloprovincialis* Transplanted into The Northwest Mediterranean Sea. *Comparative Biochemistry and Physiology, Part C* **138**, 411-427.

Boon J. P. et Eijgenraam F. (1988). The possible role of metabolism in determining patterns of PCB congeners in species from the Dutch Wadden Sea. *Marine Environmental Research* **24**, 3-8.

Boon J. P., Everaarts J. M., Hillebrand M. T. J., Eggens M. L., Pijnenburg J., Goksøyr A. (1992). Changes in levels of hepatic biotransformation enzymes and haemoglobin levels in female plaice (*Pleuronectes platessa*) after oral administration of a technical polychlorinated biphenyl mixture (Clophen A40). *Science of the Total Environment* **114**, 113-133.

Bremle G. et Larsson P. (1998). PCB Concentration in Fish in a River System after Remediation of Contaminated Sediment. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 3492-3495.

Brown J. F. et Wagner R. E. (1990). PCB movement, dechlorination, and detoxication in the Acushnet Estuary. *Environ. Toxicol. Chem.* **9**, 1215-1233.

Bruggenman W. A., Van der Steen J., Hutzinger O. (1982). Reversed-Phase Thin Layer Chromatography of Poly Aromatic Hydrocarbons and Chlorinated Biphenyls relationship with hydrophobicity as measured by aqueous solubility and octanol-water partition coefficient. *Journal of Chromatography* **238**, 335-346.

Bruner K. A., Fisher S. W., Landrum P. F. (1994). The role of the Zebra mussel *Dreissena polymorpha*, in contaminant cycling: I. The effect of body size and lipid content on the bioaccumulation of PAHs and PCBs. *Journal of Great Lakes Research* **20**, 725-734.

Brunet J.F. (2007). Etat des lieux sur la pollution des fleuves par les PCB dans le monde. BRGM/RP 55835-FR, 167 p.

Brunner S., Hornung E., Santi H., Wolff E., Piringer O. G., Altschuh J., Brüggeman R. (1990). Henry's law constants of polychlorinated biphenyls: Experimental determination and structure-property relationships. *Environ. Sci. Technol.* **24**, 1751-1754.

Budzinski H., Letellier M., Thompson S., LeMenach K., Garrigues P. (2000). Combined Protocol for the Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Polychlorinated Biphenyls (PCBs) from Sediments using Focussed Microwave Assisted (FMW) Extraction at Atmospheric Pressure. *Fresenius Anal. Chem.* **367**, 165-171.

Budzinski H., Baumard P., Papineau A., Wise S., Garrigues P. (1996). Focused Microwave-Assisted Extraction of polycyclic aromatic compounds from standard reference materials, sediments and biological tissues. *Polycyclic Aromatic Compounds* **9**, 225-232.

Cailleaud K., Forget-Leray J., Souissi S., Hilde D., LeMenach K., Budzinski H. (2007). Seasonal Variation of Hydrophobic Organic Contaminants Concentrations in the Water-Column of the Seine Estuary and their Transfer to a Planktonic Species *Eurytemora affinis* (Calanoïda, copepoda). Part 1: PCBs and PAHs. *Chemosphere* **70**, 270-280.

Castells P., Parera J., Santos F. J., Galceran M. T. (2008). Occurrence of polychlorinated naphthalenes, polychlorinated biphenyls and short-chain chlorinated paraffins in marine sediments from Barcelona (Spain). *Chemosphere* **70**, 1552-1562.

Cencic Kodba Z. et Marsel J. (1999). Microwave assisted extraction and sonication of polychlorobiphenyls from river sediments and risk assessment by toxic equivalency factors. *Chromatographia* **49**, 21-27.

Chevreuil M. et Garnier L. (1992). Les PCB : Des polluants difficiles à éliminer. *La Recherche* **23**, 484-486.

- Chouikhi A., Naceur I., Tabti D.** (1989). Niveaux en Pesticides Organochlorés et en PCB dans les Moules Présentes dans la Baie d'Alger. *Pelagos VII* (1), 8-10
- Claissse D., Joanny M., Quintin J. Y.** (1992) Le réseau national d'observation de la qualité du milieu marin (RNO). *Analusis* **20**, M19-M22.
- Colborn T, Vom Saal F. S., Soto A. M.** (1993). Developmental effects of endocrine-disrupting chemicals in wildlife and humans. *Environmental Health Perspectives* **101**, 378-384.
- Colombo J. C., Bilos C., Campanaro M., Rodriguez Presa M. J., Catoggio J. A.** (1995) Bioaccumulation of polychlorinated biphenyls and chlorinated Pesticides by teh Asiatic Clam *Corbicula Fluminea*: Its use as a sentinel organism in the Riode la Plata, Argentina. *Environmental Science & Technology* **29**, 914-927.
- Colombo J. C., Brochu C., Bilos C., Landoni P., Moore S.** (1997). Long-term accumulation of individual PCBs, dioxins, Furans and Trace metals in Asiatic clams from the Rio de la Plata Estuary, Argentina. *Environmental Science & Technology* **31**, 3551-3557.
- Connolly J. P.** (1991). Application of food chain model to polychlorinated biphenyl contamination of the lobster and winter flounder chains in New Bedford Harbour. *Environmental Science & Technology* **25**, 760-770.
- Cousteau J. I.** (1979). Rapport Préliminaire de l'expédition C.I.E.S.M.- Cousteau Society Effectuée par le Navire Calypso pour Contribuer à l'Etablissement d'un « Bulletin de Santé » de la Méditerranée. IV^{es} Journées Etudes Pollutions, *Antalya*, C.I.E.S.M., 21-31.
- Dachs J., Bayona J. M., Albaigés J.** (1997). Spatial Distribution, Vertical Profiles and Budget of Organochlorine Compounds in Western Mediterranean Seawater. *Marine Chemistry* **57**, 313-324.
- Den Besten P. J., Elenbas J. M. L., Maas J. R., Dieleman S. J., Herwig H. J., Voogt P. A.** (1991). Effect of cadmium and polychlorinated biphenyls (clophen A50) on steroid metabolism and cytochrome P450 monooxygenase system in the sea star *Asteria rubens*. *L. Aquatic Toxicology* **20**, 95-109.

Dercova K., Balaz S., Haluska L., Hornak V., Holecova V. (1995). Degradation of PCB by bacteria isolated from long-time contaminated soil. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **58**, 337-348.

Deudero S., Box A., March D., Valencia J. M., Grau A. M., Tinore J., Calvo M., Caixach J. (2007). Organic Compounds Temporal Trends at some Invertebrate Species from the Balearics Western Mediterranean. *Chemosphere* **68**, 1650-1659.

De Voogt P., Wells D. E., Reutergardh L., Brinkman U. A. TH. (1993). Biological activity, determination and occurrence of planar, mono- and di- ortho PCBs. Dans "*environmental Analytical Chemistry of PCBs*", édité par J. Albaiges , Gordon and Breach Science Publisher, 151-196.

Edgar P. J., Hursthouse A. S., Matthews J. E., Davies I. M. (2003). An investigation of geochemical factors controlling the distribution of PCBs in intertidal sediments at a contamination hot spot, the Clyde Estuary, UK. *Applied Geochemistry* **18**, 327-338.

Elder D. L. and Villeneuve J. P. (1977). Polychlorinated Biphenyls in Marine Air, Deep Sediments, and Water of the Mediterranean Sea. *Thalassia Jugoslavia* **13**, 59-62.

El Nemr A., Said T. O., Khaled A., El Sikaily A., Abd-Allah A. M. A. (2003). Polychlorinated Biphenyls and Chlorinated Pesticides in Mussels Collected from the Egyptian Mediterranean Coast. *Bull. Environ. Contamin. Toxicol.* **71**, 290-297.

Elskus A. A., Stegeman J. J., Gooch J. W. (1994). Polychlorinated biphenyl congener distributions in winter flounder as related to gender, spawning site and congener metabolism. *Environmental Science & Technology* **28**, 401-407.

Erickson M. D. (1986). Analytical chemistry of PCBs, second ed, CRC Press, Boca Raton FL, 667pp.

Farrington J. W., Goldberg E. D., Risebrough R. W., Martin J. M., Bowen V. T. (1983). US « Mussel Watch » 1976-1978: An overview of the trace-metal, DDE, PCB, Hydrocarbon and artificial radionuclide data. *Environmental Science & Technology* **17**, 490-496.

- Fernández M. A., Alonso C., González M. J., Hernández L. M.** (1999). Occurrence of organochlorine insecticides , PCBs and PCB congeners in water and sediments of the Ebro River (Spain). *Chemosphere* **38**, 33-43.
- Fouial-Djebbar D., Badjah Hadj-Ahmed A.Y., Budzinski H.** (2010a). Determination of organochlorine compounds in coastal marine sediments from the southern west of the Mediterranean Sea. *Int. J. Environ. Sci. Tech.* **7**, 271-280.
- Fouial-Djebbar D., Badjah Hadj-Ahmed A.Y., Budzinski H.** (2010b). Level of polychlorinated biphenyls in marine environment of Algiers Bay, Algeria. *Analytical Letters (in press)*.
- Fournié R. et Peyrichou F.** (1987). L'emploi des PCB dans les transformateurs électrique présente-t-il des risques ? Extrait de la *Revue Générale de l'Electricité (RGE)* **8**, 13-22.
- Frame G. M.** (1997). A collaborative study of 209 PCB congeners and 6 Aroclors on 20 different HRGC columns. 2. Semi-quantitative Aroclor congener distributions. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **357**, 714-722.
- Galanopoulou S., Vgenopoulos A., Conispoliatis N.** (2005). DDTs and other chlorinated organic pesticides and polychlorinated bophenyls pollution in the surface sediments of Keratsini harbour, Saronikos Gulf, Greece. *Marine Pollution Bulletin* **50**, 520-525.
- García-Flor N., Guitart C., Bodineau L., Dachs J., Bayona J. M., Albaigés J.** (2005). Comparison of Sampling Devices for the Determination of Polychlorinated Biphenyls in the Sea Surface Microlayer. *Marine Environmental Research* **59**, 255-275.
- Geffard O.** (2001). Toxicité potentielle des sédiments marins et estuariens contaminés : évaluation chimique et biologique, biodisponibilité des contaminants sédimentaires. Thèse de Doctorat, université de Bordeaux 1, France.
- Gervason P.** (1987). PCB : leurs propriétés et leurs applications dans l'électrotechnique. *Revue Générale de l'Electricité (RGE)* **8**, 5-11.
- Gobas F. A. P. C., Zhang X., Wells R.** (1993). Gastrointestinal magnification: The mechanism of biomagnification and food chain accumulation of organic chemicals. *Environmental Science & Technology* **27**, 2855-2863.

Gómez-Gutiérrez A. I., Jover E., Bodineau L., Albaigés J., Bayona J. M. (2006). Organic Contaminant Loads into the Western Mediterranean Sea: Estimate of Ebro River Inputs. *Chemosphere*, **65**, 224-236.

Greaves J., Harvey E., Huggett R. V. (1991). Evaluation of gas chromatography with electrolytic conductivity detection and electron capture detection and use of negative chemical ionization GC-MS for the analysis of PCBs in effluents. *Environ. Toxicol. Chem.* **10**, 1391-1398.

Haluska L., Balaz S., Dercova K., Benicka E., Krupcik J., Bielek P., Lindisova G. (1995). Anaerobic degradation of PCBs in soils. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **58**, 327-336.

Hanberg A., Wærn F., Asplund L., Haglund E., Safe S. (1990). Swedish Dioxin survey: Determination of 2,3,7,8-TCDD toxic equivalent factors for some polychlorinated biphenyls and naphthalenes using biological tests. *Chemosphere* **20**, 1161-1164.

Harkley G. A., Ludy M. J., Kukkonen J., Landrum P. F. (1994). Feeding selectivity and assimilation of PAH and PCB in *Diporeira* sp. *Environmental Toxicology and Chemistry* **13**, 1445-1455.

Hermanson M. H. et Hites R. A. (1990). polychlorinated biphenyls in tree bark. *Environ. sci. Technol.* **24**, 666-671.

Himberg K. K. et Pakarinen P. (1994). Atmospheric PCB deposition in Finland during 1970s and 1980s on the basis of concentrations in ombrotrophic peat mosses (*Sphagnum*). *Chemosphere* **29**, 431-440.

Hooper S. W., Pettygreave C. A., Sayler G. S. (1990). Ecological fate, effects and prospects for the elimination of environmental polychlorinated biphenyls (PCBs). *Environmental Contamination and Toxicology* **9**, 655-667.

Hummel H., Bogaards R. H., Nieuwenhuise J., De wolf L., Van Liere J. M. (1990). Spatial and seasonal differences in the PCB content of the mussel (*Mytilus edulis*). *Sci. Total Environ.* **92**, 155-163.

- Ivanov V. et Sandell E.** (1992). Characterisation of polychlorinated biphenyl isomers in Sovol and Trichloribiphenyl formulations by high-resolution gas chromatography with electron capture detection and high-resolution gas chromatography –mass spectrometry techniques. *Environmental Science & Technology* **29**, 792-801.
- Jensen S.** (1966). Report of a new chemical hazard. *New Scientist* **32**, 612.
- Jensen S. Renberg L., Reutergardh L.** (1977). Residue analysis of sediment and sewage sludge for organochlorines in the presence of elemental sulfur. *Analytical chemistry* **49**, 316-318.
- Jones K. C.** (1988). Determination of Polychlorinated Biphenyls in Human Foodstuffs and Tissue: Suggestions for a Selective Congener Analytical Approach. *Sci. Total Environ.* **68**, 141-149.
- Jota M. A. T. et Hassett J. P.** (1991). Effects of environmental variables on binding of a PCB congener by dissolved humic substances. *Environ. Toxicol. Chem.* **10**, 483-491.
- Kannan N., Tanabe S., Tatsukawa R.** (1988). Toxic potential of non-ortho and mono-ortho coplanar PCBs in commercial PCB preparations: 2,3,7,8-TCDD toxicity equivalence factors approach. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **41**, 267-276.
- Khairy M.A.** (2009). Risk Posed by Anthropogenically Driven Toxic Pollutants in Abu Qir Bay, East Alexandria, Egypt. PhD thesis, Technical University of Braunschweig, Germany.
- Khaled A., El Nemr A., Said T.O., El-Sikail A., Abd-Allah A. M. A.** (2004). Polychlorinated biphenyls and chlorinated pesticides in mussels from the Egyptian Red Sea coast. *Chemosphere* **54**, 1407-1412.
- Kelsey J. W., Kottler B. D., Alexander M.** (1997). Selective chemical extractants to predict bioavailability of soil-aged organic contaminants. *Environmental Science & Technology* **31**, 214-217.
- Knulst J. C. C.** (1992). Effects of pH and humus on the availability of 2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl-14C in lake water. *Environmental Toxicology and Chemistry* **11**, 1209-1216.

- Kylin H., Grimvall E., Ostman C.** (1994). Environmental monitoring of polychlorinated biphenyls using pine needles as passive samplers. *Environmental Science & Technology* **28**, 1320-1324.
- Lafaurie M., Narbone J. F., Galgani F.** (1992). Indicateurs biochimiques de contamination de l'environnement marin. *Analisis Magazine* **20**, 27-33.
- Lake J. L., Rubinstein N. I., Lee H. II, Lake C. K., Heltshe J. H., Pavignano S.** (1990). Equilibrium partitioning and bioaccumulation of sediment-associated contaminants by infaunal organism. *Environmental Toxicology and Chemistry* **9**, 1095-1106.
- Landrum P. F. et Robbins J. A.** (1990). Bioavailability of sediment-associated contaminants to benthic invertebrates. Dans "*sediments: Chemistry and toxicity of in-place pollutants*" Baudo R., Giesy J.P., Muntau H., eds. Lewis publishers, Michigan. 237-263.
- Lang V.** (1992). Review: Polychlorinated biphenyls in the environment. *J. Chromatogr.* **595**, 1-43.
- Larid M.** (2003). Analyse de la durabilité dans le cadre du PAC " zone côtière Algéroise" (Algérie). Rapport de la première étape. 36 pp.
- Larsen B., Bøwadts S., Tilio R.** (1993). Separation of toxic congeners from PCB mixtures on two series coupled narrow-bore columns (50m Sil-8 and 25m HT-5) . Dans "*Environmental Analytical Chemistry of PCBs*", édité par J. Abaigés, Gordon and Breach Science Publishers, 39-58.
- Larsson P., Järnmark C., Södergren A.** (1992). PCBs and chlorinated pesticides in the atmosphere and aquatic organisms of Ross Island, Antarctica. *Marine Pollution bulletin* **25**, 281-287.
- Leblanc G. A.** (1995). Trophic-level differences in the bioconcentration of chemicals: Implications in assessing environmental biomagnification. *Environmental Science & Technology* **29**, 154-160.
- Lee H. II, Boese B. L., Randall R. C.** (1990). A method for determining gut uptake efficiencies of hydrophobic pollutants in a deposit-feeding clam. *Environmental Toxicology and Chemistry* **9**, 215-219.

- Lee K. M., Kruse H., Wassermann O.** (1996). Seasonal Fluctuation of Organochlorines in *Mytilus edulis* L. from the South West Baltic Sea. *Chemosphere*, **32**, 1883-1895.
- Letcher R. J., Norstrom R. J., Muir D. C. G.** (1998). Biotransformation versus bioaccumulation: Sources of Methyl sulfone PCB and 4,4' DDE metabolites in the polar bear food chain. *Environmental Science & Technology* **32**, 1656-1661.
- Letellier M.** (1998). Extraction assistée par micro-ondes de contaminants organiques dans les matrices environnementales. Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1, France.
- Letellier M. et Budzinski H.** (1999). Microwave Assisted Extraction of Organic Compounds. *Analysis* **27**, 259-271.
- Loiseau V.** (1992). Distribution des PCB dans la limande et les espèces benthiques de la Baie de Seine. *J. Rech. Oceanogr.* **17**, 61-67.
- Loiseau V. et Abarnou A.** (1994). Distribution of polychlorinated biphenyls in dab (*Limanda limanda*) from the bay de Seine (EasternChannel). *Marine Environmental Research* **38**, 1-15
- Mackay D.** (1980). Solubility, partition coefficients, volatility and evaporation rates. The *Handbook of Environmental Chemistry*, vol 2, section A, Reactions and processes edité par O. Hutzinger, springer Verlag 31-45.
- Mackay D. et Fraser A.** (2000). Bioaccumulation of persistent organic chemicals: Mechanisms and models, *Environ. Pollut.* **110**, 375-391.
- Magnani F., Crescentini G., Sisti E., Bruner F., Cannarsa S.** (1991). PAHs, PCB and Chlorinated Pesticides in Mediterranean coastal sediments. *Intern J. Environ. Anal. Chem.*, **45**, 89-100.
- Marchand M.** (1985). Processus géochimiques d'apports et de distribution des polluants organiques dans l'environnement marin. Etude appliquée aux hydrocarbures et hydrocarbures halogénés. Thèse Doct. es. Sciences, Université Paris VI, pp 309.
- Marchand M., Abarnou A., Marcaillou-Lebaut, C.** (1990). Les polychlorobiphényles (PCB) en milieu marin, biogéochimie et écotoxicologie. *Rapport Scientifique Technique IRFEMER*, N° 18, SDP, Brest.

- Mazet A.** (2000). Effets à long terme de certains polluants sur la reproduction : Impacts des polychlorobiphényles sur les mustélidés, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Vétérinaire de Lyon, France.
- McKinney J. D. et Waller C. L.** (1994). Polychlorinated biphenyls as hormonally active structural analogues. *Environmental Health Perspectives* **102**, 290-297.
- Metcalfe C. D. and Haffner G. D.** (1995). The ecotoxicology of coplanar polychlorinated biphenyls. *Environ. Rev. /Dossiers Environ.* **3**, 171-190.
- Millischer R. J.** (1987). Les PCB et leurs produits de décomposition : peut-on évaluer un seuil de toxicité ? *Revue Générale de l'Electricité* **8**, 23-37.
- Monosson E. et Stegeman J. J.** (1991). Cytochrome P450E (P450IA) induction and inhibition in winter flounder by 3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl: Comparison of response in fish from Georges Bank and Narragansett Bay. *Environ. Toxicol. Chem.* **10**, 765-774.
- Mora P.** (1998). Caractérisation des Cholinestérases de trois mollusques bivalves : *Mytilus edulis*, *Mytilus galloprovincialis* et *Corbicula Fluminea*. Contribution au développement d'un biomarqueur de contamination des milieux marins et dulçaquicoles. Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1, France pp.260.
- Moret I., Gambaro A., Piazza,R., Ferrari S., Manodori L.** (2005). Determination of Polychlorobiphenyl Congeners (PCBs) in the Surface Water of the Venice Lagoon. *Marine Pollution Bulletin* **50**, 167-174.
- Morosini M., Schreitmüller J., Reuter U., Ballschmiter K.** (1993). Correlation between C-6/C-14 chlorinated hydrocarbons levels in the vegetation and in the boundary layer of the troposphere. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 1517-1523.
- Murphy T. J., Formanski L. J., Brownawell B., Meyer J. A.** (1985). Polychlorinated biphenyl emissions to the atmosphere in the Great Lakes Region. Municipal landfills and incinerators. *Environ. Sci. Technol.* **19**, 942-946.
- Nadaling T.** (1998). Etude de la dégradation bactérienne des hydrocarbures aromatiques polycycliques en condition oxiques. Thèse de l'université de Bordeaux 1 France, pp 215.
- Naes K., Bakket T., Konieczny R.** (1995). Mobilization of PAH from polluted seabed and uptake in the blue mussel (*Mytilus edulis*). *Marine & Freshwater Research* **46**, 275-287.

- Narbonne J. F., Ribera D., Garrigues P., Lafaurie M., Pomana A.** (1992). Different pathways for the uptake of BaP absorbed to sediment by the mussel *Mytilus galloprovincialis*. *Bull. Contam. Toxicol.* **49**, 150-156.
- Naso B., Perrone D., Ferrante M. C., Bilancione M., Lucisano A.** (2005). Persistent Organic Pollutants in Edible Marine Species from the Gulf of Naples, Southern Italy. *Science of the Total Environment* **343**, 83-95.
- Navas J. M. et Segner H.** (1998). Antiestrogenic activity of anthropogenic and natural chemicals. *Environmental Science and Pollution Research* **5**, 75-82.
- Neely W. B.** (1983). "Reactivity and Environmental Persistence of PCB isomers", Chapitre 5 dans " Physical Behaviour of PCBs in the Great Lakes", D. Mackay, S. Paterson, S.J. Eisenreich & M.S. Simmons Eds. Ann Arbor Science, MI, p 71-88.
- Niimi A. J. et Olivier B. G.** (1989). Distribution of polychlorinated biphenyl congeners and other hydrocarbons in whole fish and muscle among Lake Ontario salmonids. *Environ. Sci. Technol.* **23**, 83-88.
- Nims R. W., Devor D. E., Henneman J. R., Lubet R. A.** (1987). Induction of alkoxyresorufinO-dealkylases, epoxide hydrolase, and liver weight gain: correlation with liver tumor-promoting potential in a serie of barbiturates. *Carcinogenesis* **8**, 67.
- PAC (Rapport d'Aménagement Côtier)** (2005). " Zone côtière Algéroise". Protection des sites sensibles naturels marins du secteur Cap Djinet au Mont Chenoua. Impact des activités anthropiques. Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'environnement. République Algérienne démocratique et populaire, 88 pp.
- Park J. S., Wade T. L., Sweet S.** (2001). Atmospheric deposition of organochlorine contaminants to Galveston Bay, Texas. *Atmos. Environ.* **35**, 3315-3324.
- Pastor A., Vazquez E., Ciscar R., de la Guardia M.** (1997). Efficiency of microwave-assisted extraction of hydrocarbons and pesticides from sediments. *Analytica Chimica Acta* **344**, 241-249.
- Pavoni B., Berto D., Rigoni M., Salizzato M.** (2000). Micropollutants and organic carbon concentrations in surface and deep sediments in the Tunisian coast near the city of Sousse. *Marine Environmental Research* **49**, 177-196.

- Pereira W. E., Rostak C. E., Chiou C. T., Brinton T. I., Barber L. B., Dencheck D. K., Dems C. R.** (1988). Contamination of estuarine water, biota and sediment by halogenated organic compounds: a field study. *Environmental Science & Technology* **22**, 772-778.
- Perugini M., Cavaliere M., Giammarino A., Mazzone P., Olivieri V., Amorena M.** (2004). Levels of Polychlorinated Biphenyls and Organochlorine Pesticides in Some Edible Marine Organisms from the Central Adriatic Sea. *Chemosphere* **57**, 391-400.
- Piérard C.** (1995). Détermination des composés polychlorobiphényles dans l'environnement sédimentaire marin et estuarien. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, France.
- Piérard C., Budzinski, H., Garrigues, P.** (1996). Grain size distribution of PCBs in coastal sediments. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 2776-2783.
- Pompa G., Caloni F., Fracchiolla M. L.** (2003). Dioxin and PCB contamination of fish and shellfish: assessment of human exposure. Review of the international situation. *Vet. Res. Commun.* **27**, 159-167.
- Porte C. et Albaiges J.** (1993). Bioaccumulation patterns of hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in bivalves, crustaceans and fishes. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **26**, 273-281.
- Raoux C. Y. et Garrigues P.** (1993). Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in muddy sediments from the Mediterranean Sea in relation to grain size distribution of sediments. Dans " *Org. Geochem. Advances and application in the naturel environment* ". Manning D.A.C., Ed., Manchester University Press, 552-556.
- Rhee G. Y., Sokol R. C., Bush B., Bethoney C. M.** (1993a). Long-term of the anaerobic dechlorination of Aroclor 1254 with and without biphenyl enrichment. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 714-719.
- Rhee G. Y., Sokol R. C., Bethoney C. M., Bush B.** (1993b). dechlorination of polychlorinated biphenyls by Hudson River sediment organisms: Specificity to the chlorination pattern of congeners. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 1190-1192.
- Riva C., Binelli A., Provini A.** (2008). Evaluation of several priority pollutants in Zebra mussels (*Dreissena polymorpha*) in the largest Italian subalpine lakes. *Environmental Pollution* **151**, 652-662.

Romano E. , Ausili A., Zharova N. , Magno M. C., Pavoni B., Gabellini M. (2004). Marine sediment contamination of an industrial site at port of Bagnoli, Gulf of Naples, Southern Italy. *Marine Pollution Bulletin* **49**, 487-495.

RPQS (2001): Recommandations provisoires pour la qualité des sédiment. Conseil canadien des ministres de l'environnement.

Safe S. (1992). Development, Validation and Limitations of Toxic Equivalent Factors. *Chemosphere* **25**, 61-64.

Safe S., Bandiera S., Sawyer T., Robertson L., Safe L., Parkinson A., Thomas P. E., Ryan D. E., Reik L. M., Levin W., Denomme M. A., Fulita T. (1985). PCBs: Structure-function relationships and mechanism of action. *Environmental Health Perspectives* **60**, 47-56.

Sager D., Girard D., Nelson D. (1991). Early postnatal exposure to PCBs: Sperm function in rats. *Environmental Toxicology and Chemistry* **10**, 737-746.

Said T.O. (2007). Determination of persistent organic pollutants in sediment of the western coast of Alexandria, Egypt. *Chemistry and Ecology* **23**, 289-302.

Sanchez J., Sole M., Albaiges J. (1993). A comparison of distributions of PCB congeners and other chlorinated compounds in fishes from coastal areas and remote lakes. Dans "Environmental Analytical Chemistry of PCBs ", édité par J. Albaiges, Gordon and Breach Science Publishers, 247-262.

Sawyer T. et Safe S. (1982). PCB isomers and congeners : induction of aryl hydrocarbon hydroxylase and ethoxyresorufin-O-deethylase enzyme activities in rat hepatoma cells. *Toxicol. Let.* **13**, 87-94.

Schantz S. L., Levin E. D., Bowman R. E. (1991). Long-term neurobehavioral effects of perinatal polychlorinated biphenyl (PCB) exposure in monkeys. *Environ. Toxicol. Chem.* **10**, 747-756.

Schmidt H., Schultz G. (1881). Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf das γ-diphenol. *Ann. Chim.* **207**, 338-344.

Schulz-Bull D. E., Petrick G., Bruhn R., Duinker J. C. (1998). Chlorobiphenyls (PCBs) and PAHs in Water Masses of the Northern North Atlantic. *Marine Chemistry* **61**, 101-114.

Schultz D. E., Petrick G., Duinker J. C. (1989). Complete characterization of polychlorinated biphenyl congeners in commercial Aroclor and Clophen mixtures by multidimensional gas chromatography-electron capture detection. *Environ.Sci. and Technol.* **23**, 852-859.

Semroud R. (1993). Contribution à la connaissance de l'écosystème à *Posidonia oceanica* (L) *Delile* dans la région d'Alger (Algérie): Etude de quelques compartiments, PhD thesis, Institut des Sciences de la Nature, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, Algérie.

Solé M., Porte C., Barcelo D., Albaiges J. (2000). Bivalves Residue Analysis for the Assessment of Coastal Pollution in the Ebro Delta (NW Mediterranean). *Marine Pollution Bulletin* **40**, 746-753.

Sokol R. C., Kwon O. S., Bethoney C. M., Rhee G. Y. (1994). Reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls in St. Lawrence River sediments and variations in dechlorination characteristics. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 2054-2064.

Sprovieri M., Feo M. L., Prevedello L., Salvagio Manta D., Sammartino S., Tamburrino S., Marsella E. (2007). Heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in surface sediments of the Naples harbour (southern Italy). *Chemosphere* **67**, 998-1009.

Stahlschmidt-Allner P., Allner B., Römbke J., Knacker T. (1997). Endocrine disrupters in the aquatic environment. *Environmental Science and Pollution Research* **4**, 155-162.

Steinwandter H. (1992). Research in environmental pollution. VIII: Identification of non o,o'-Cl and mono o,o'-Cl substituted PCB congeners in Hessian sewage sludges. *Fresenius J. Anal.Chem.* **344**, 66-67.

Stow C. A. et Carpenter S. R. (1994). PCB accumulation in Lake Michigan Coho and Chinook salmon: individual-based models using allometric relationships. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 1543- 1549.

Takada H., Farrington J. W., Bothner M. H., Jonhson C. G.,Tripp B. W. (1994). Transport of sludge-derived organic pollutants to deep-sea sediments at deep water dump site 106. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 1062-1072.

Taleb Z. M., Benali I., Gherras H., Ykhlef-Allal A., Bachir-Boudjra B., Amiard J. C., Boutiba Z. (2009). Biomonitoring of environment pollution on the Algerian west coast using caged mussels *Mytilus galloprovincialis*. *Oceanologia, Polish Academy of Sciences* **51**, 63-84.

Taleb Z. M., Benghali S., Kaddour A., Boutiba Z. (2007). Monitoring the Biological Effects of Pollution on the Algerian West Coast using Mussels *Mytilus galloprovincialis*. *Oceanologia* **49**, 543-564.

Taleb Z. M. et Boutiba Z. (1999). The Organchlorine compounds: Threat of the Cetaceans of the Algerian waters, Proceeding of the 13th Annual European Cetaceans Society (ECS) Conference, 05-08 April 1999, Valencia, Spain. 25-30.

Taleb M. Z. et Boutiba Z. (2007). La moule *Mytilus galloprovincialis*: bioindicatrice de pollution marine – Cas du port d’Oran. *Sciences & technologie C* **25**, 59-64.

Tanabe S. (1988). PCB problems in the future: Foresight from current knowledge. *Environmental Pollution* **50**, 5-28.

Tapie N. (2006). Contamination des écosystèmes aquatiques par les PCB et PBDE : Application à l’estuaire de la Gironde. Thèse de Doctorat, LPTC UMR 5472, Université Bordeaux I, France.

Tatsukawa R. et Tanabe S. (1990). Fate and bioaccumulation of persistent organochlorine compounds in the marine environment. In: Baumgatter DJ, Duedall IW, editors. *Oceanic process in marine pollution* **6**, 39-52

Thompson A., Alen J. R., Dodoo D., Hunter J., Hawkins S. J., Wolff G. A. (1996). Distribution of polychlorinated biphenyls in mussels and sediments from Great Britain and Irish Sea Coast. *Mar Pollut Bull* **32**, 232-237.

Thompson S. (1999). Détermination des composés aromatiques et organochlorés dans l’environnement marin. Thèse de Doctorat, LPTC, université Bordeaux 1, France

Thompson S. et Budzinski H. (2000). Determination of Polychlorinated Biphenyls and Chlorinated Pesticides in Environmental Biological Samples using Focused Microwave-Assisted Extraction. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **76**, 49-60.

Thompson S., Budzinski H., Garrigues P., Narbonne J. F. (1999). Comparison of PCB and DDT Distribution Between Water-Column and Sediment-Dwelling Bivalves in Arcachon Bay, France. *Marine Pollution Bulletin* **38**, 655-662.

Thompson S., Budzinski H., LeMenach K., Letellier M., Garrigues P. (2002). Multi-residue analysis of polycyclic hydrocarbons, polychlorobiphenyls, and organochlorine pesticides in marine sediments. *Anal. Bioanal. Chem.* **372**, 196-204.

Tolls J. et McLachlan M. S. (1994). Partitioning of semi-volatile organic compounds between air and *Lolium multiflorum* (Welsh Ray Grass). *Environmental Toxicology and Chemistry* **28**, 159-166.

Tranchant J. (1995). Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse. 4^e édition, Masson, Paris pp 528.

Travis C. C. et Hester S. T. (1991). Mercury is found in fish in remote lakes; lead is found in Greenland snow; and PCBs, dioxin, and pesticides are found in the arctic. *Environ. Sci. Technol.* **25**, 815-819.

Tundo P., Raccanelli S., Reda L. A., Ahmed M. T. (2004). Distribution of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, polychlorinated dibenzofurans, dioxin-like polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediment of temsah lake, Suez Canal, Egypt. *Chemistry and Ecology* **20**, 257-265.

UNEP (2001). Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants. Disponible en ligne à partir de : http://www.pops.int/documents/convtext/convtext_fr.pdf

Valls M., Bayona J. M., Albaiges J. (1993). Broad spectrum analysis of ionic and non-ionic organic contaminants in urban wastewaters and coastal receiving aquatic systems. Dans " *Environmental Analytical Chemistry of PCBs*", édité par J. Albaiges, Gordon and Breach Science Publishers, 363-382.

Van der Oost R., Heida H., Opperhuizen A. (1988). Polychlorinated biphenyl congeners in sediments, plankton, mollusks, crustaceans, and eel in a freshwater lake: Implications of using reference chemicals and indicator organisms in bioaccumulation studies. *Arch. Environ. Toxicol.* **17**, 721-729.

- Ville P., Roch P., Cooper E. L., Masson P., Narbonne J. F.** (1995). PCBs increase molecular-related activities (lysozyme, antibacterial, hemolysis, proteases) but inhibit macrophage-related functions (phagocytosis, wound healing) in earthworms. *J. Invert. Pathol.* **65**, 217-224.
- Villeneuve J. P., Carvalho F. P., Fowler S. W., Cattini. C.** (1999). Levels and Trends of PCBs, Chlorinated Pesticides and Petroleum Hydrocarbons in Mussels from the NW Mediterranean Coast: Comparison of Concentrations in 1973-1974 and 1988-1989. *The Science of Total Environment* **237-238**, 57-65.
- Wafo E., Sarrazin L., Diana C., Schembri T., Lagadec V., Monod J. L.** (2006). Polychlorinated biphenyls and DDT residues distribution in sediments of Cortiou (Marseille, France). *Marine Pollut Bull*, **52**, 104-107.
- Wells D. E., De Boer J., Tuinstra L. G. M. T., Reutergardh L., Griepink B.** (1988). Improvements in the analysis of chlorobiphenyls prior to the certification of seven CB in two fish oils. *Fresenius Z. Anal.chem.* **332**, 591-597.
- Wells D. E. et Echarri I.** (1993). Determination of individual chlorobiphenyls (CBs), including non-ortho, and mono-orthochloro-sustitued CBs in marine mammals from scottish waters. Dans " *Environmental Analytical Chemistry of PCBs*", édité par J. Albaiges, Gordon and Breach Science Publishers, 197-219.
- Widdows J., Donkin P.** (1992). Mussels and environmental contaminants: bioaccumulation and physiological aspects. In: Gosling E (ed) *The mussel Mytilus: ecology, physiology, genetics and culture*. Elsevier, Amsterdam, 383–424.
- Williams W. A. et May R. J.** (1997). Low-temperature microbial aerobic degradation of polychlorinated biphenyls in sediment. *Environmental Science & Technology* **31**, 3491-3496.
- Xiong G., He X., Zhang Z.** (2000). Microwave-assisted extraction or saponification combined with microwave-assisted decomposition applied in pretreatment of soil or mussel samples for the determination of polychlorinated biphenyls. *Analytica Chimica Acta* **413**, 49-56.
- Zorita I., Apraiz I., Ortiz-Zarragoitia M., Orbera A., Cancio I., Soto M., Marigomez I., Cajaraville M. P.** (2007). Assessment of Biological Effects of Environment Pollution along the NW Mediterranean Sea using Mussels as Sentinel Organisms. *Environ. pollut.* **148**, 236-250.

ANNEXES

Determination of organochlorine compounds in coastal marine sediments from the southern west of the Mediterranean Sea

¹*D. Fouial-Djebbar; ²A. Y. Badjah-Hadj Ahmed; ³H. Budzinski

¹Faculty of Chemistry, University of Sciences and Technology Houari Boumediene, BP 32 El-Alia, 16111, Bab-Ezzouar, Algiers, Algeria

²Faculty of Chemistry and Laboratory of Functional Organic Analysis, University of Sciences and Technology Houari Boumediene, BP 32 El-Alia, 16111, Bab-Ezzouar, Algiers, Algeria

³Bordeaux 1 University and Laboratory of Physico and Toxic Chemistry of Natural Systems, ISM - UMR 5255, Université de Bordeaux 1, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France

Received 21 October 2009; revised 2 February 2010; accepted 22 February 2010; available online 1 March 2010

ABSTRACT: Recent evidence suggests that polychlorinated biphenyls might also have adverse reproductive, developmental and endocrine effects. Although, the use of polychlorobiphenyls in Algeria has been banned for more than two decades, large quantities of these compounds containing products remain disseminated, mainly stored in obsolete or damaged equipments. This research describes a study to assess polychlorinated biphenyls distribution in marine sediments collected from the seaside of Tamentfoust touristic resort located in the eastern side of Algiers Bay. After microwave-assisted extraction and purification with both concentrated sulphuric acid and activated silica gel, the extracts were analyzed by gas chromatography with an electron capture detector. Relatively high contamination levels of polychlorinated biphenyls were found in samples collected from the port of Tamentfoust (15 to 70 ng/g d.w.), while the concentrations were lower in the stations located outside the port (0 to 26 ng/g d.w.). Compared with data previously reported by some other researchers, the polychlorobiphenyls concentrations found in this work showed an environmental persistence, but a decrease of approximately 5 times in 30 year i.e since the ban of the use of polychlorinated biphenyls. The predominant polychlorinated biphenyls congeners in all sediment samples were polychlorinated biphenyls 138, 153, 180 and 187. This composition was similar to industrial mixture (Aroclor 1260). This probably indicated that the contamination originated from the port and has a continental source.

Keywords: Environment; Extraction; Gas chromatography; Polychlorinated biphenyls

INTRODUCTION

Polychlorinated biphenyls (PCBs) are persistent organic pollutants with significant bioaccumulation potentials in environmental systems (UNEP, 2003). These compounds are frequently detected in a wide variety of environmental matrices such as sediments, soils, biota, water and air, in both industrial and non-industrial areas (Iwata *et al.*, 1995; Floch *et al.*, 1996; Bodin *et al.*, 2004). The synthesis of PCBs was first described in 1881 (Schmidt and Schultz, 1881). Their wide industrial application started from 1930 because of their chemical stability including nonflammability and heat resistance properties (Erickson, 1997). They have been used as dielectric fluids in capacitors and transformers, hydraulic fluids, lubricating oils,

plasticisers, additives in pesticides, inks and paints (Gervason, 1987; Edward Raja and Selvam, 2009). The presence of PCBs in the environment was first identified in biological samples in 1966 (Jensen, 1966). PCBs have long been identified as harmful substances due to their toxicity (Safe, 1992; Persson *et al.*, 2005; Sporveri *et al.*, 2007; Juang *et al.*, 2009a; b). In the Mediterranean Sea, there have been numerous studies investigating the environmental fate and distribution of PCBs particularly in the northern side (Spain, France, Italy) (Tolosa *et al.*, 1997). However, information on the spatial and temporal distribution of PCBs in the southern Mediterranean countries remains poor. Recently, some papers described investigations on PCBs observed in Egypt (Barakat *et al.*, 2002; Tundo *et al.*, 2004; Said, 2007), Tunisia (Pavoni *et al.*, 2000)

✉ *Corresponding Author Email: djebbar_djamila@yahoo.fr
Tel./Fax: +213 21247311

and Morocco (Pavoni *et al.*, 2001). In Algeria, PCBs were widely used mainly as dielectric fluids in the past 50 years and some still remain in use or in storage (6699 apparatus containing over 3443 tons of Askarel oil have been inventoried) (Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, 2006). Although this class of compounds were banned in 1987 (decree 87-182 issued on 18 August 1987), the distribution of PCBs and their effects on environment and human health have not been widely studied since data published by Elder and Villeneuve (1977) and Cousteau (1979). In the other hand, ISMAL (Institut des Sciences Marines et de l'Aménagement du Littoral) located in Algiers, has contributed to UNEP programs for Mediterranean Sea protection. The aim of this study was to assess the level and distribution of PCBs in marine sediment samples collected from the seaside of Tamentfoust resort (La Pouse) located

in the eastern side of Algiers Bay. In this district, tourist activities take place while the number of inhabitants increases markedly during the summer period. Six sampling campaigns were carried out from July to October 2002 in the Tamentfoust port and in four locations situated outside the port.

MATERIAL AND METHODS

Sample collection

Thirty coastal marine sediment samples were collected from five sites located at the port and on both sides at 3 m (locations 2 and 5) and 10 m depth (locations 3 and 4) as described in Fig. 1. An aerial view of Tamentfoust Port is shown on Fig. 2. Sediments were freeze-dried and stored in sealed containers. All the samples were analyzed at the Laboratory of Physics and Toxicological Chemistry (LPTC), Bordeaux1 University, France.

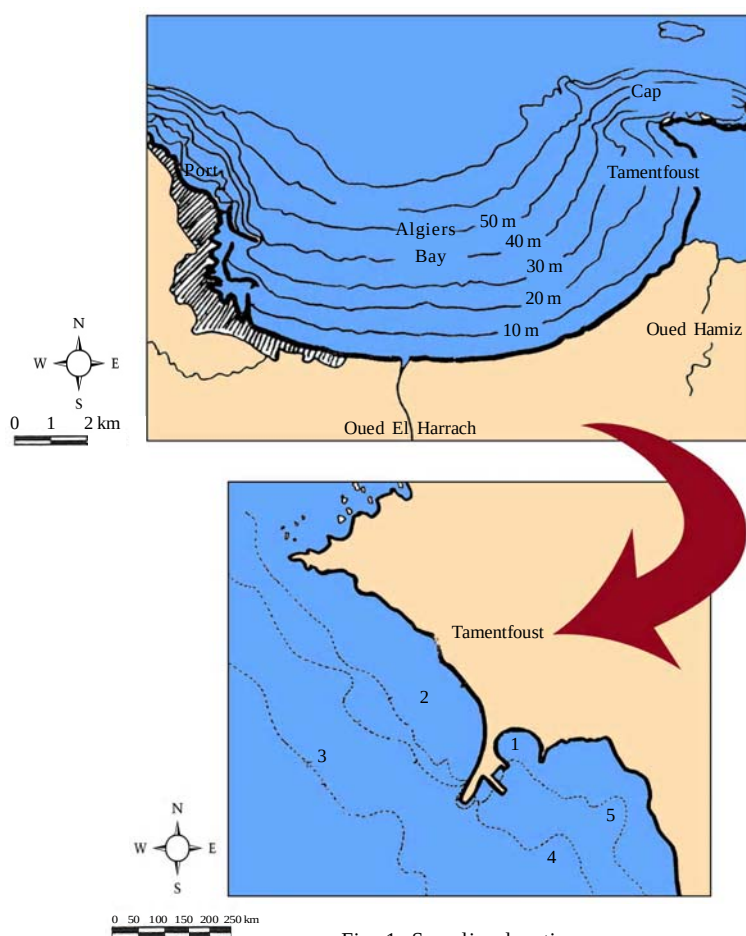


Fig. 1: Sampling locations



Fig. 2: Aerial view of Tamentfoust Port (from Google earth, 2009)

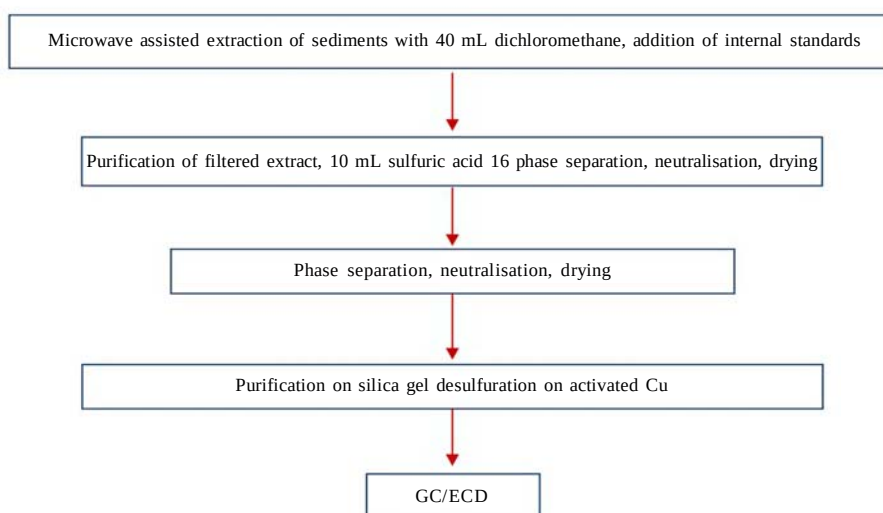


Fig. 3: The procedure of sample preparation

Sample preparation

The experimental procedure is summarized in Fig. 3. All samples were sieved through 2 mm to homogenize sediments prior to the extraction. The surrogate standards PCB30, PCB103, PCB155, PCB198 and octachloronaphthalene (OCN) were added to the sediment before extraction. The sample (5g mass of dry sediment) was extracted by microwave-assisted extraction (Letellier, 1999; Budzinski *et al.*, 2000; Thompson and Budzinski, 2000) with 40 mL of

dichloromethane using a Magidigest 350 Prolabo apparatus at a 15W power and for 10 min. After extraction, the sample was filtered and purified with concentrated sulphuric acid. The organic and acid phases were separated and the organic extract was diluted with pure water and dried over anhydrous sodium sulfate. The extract was concentrated under a gentle flow of nitrogen then purified a second time on a column packed with activated silica (2 g) and 1cm of activated copper on top for elimination of elemental

sulfur. The PCBs were eluted from this column with 3 × 5 mL 10:90 dichloromethane-pentane. The extract was concentrated under nitrogen and transferred to 0.5 mL isooctane. The solution was further re-concentrated to 0.05 mL in a conical injection vial. The same procedure was used for the blank sample which was run with every set of five samples to check for secondary contamination.

Chemical reagents

The PCBs standards were purchased from Promochem (Promochem, Molsheim, France) in solution at 99 % + purity. The surrogate standards PCB 30, 103, 155 and 198 and OCN were also obtained from Promochem (Promochem, Molsheim, France) as crystals of 99 % + purity. A certified solution of PCB, SRM 2262 was obtained from NIST (Gaithersburg, MD, USA). Dichloromethane was purchased from Prolabo (Prolabo, Fontenay sous Bois, France, pesticide grade). The anhydrous sodium sulfate and the concentrated acid were from Fluka Chemie (Buchs, Switzerland), and the silica gel (particle size 0.063-0.2 mm) from Merck (Darmstadt, Germany). The copper (40 meshes, 95.5 % purity) was purchased from Aldrich (Aldrich,

Strasbourg, France). Isooctane of spectroscopy grade quality and HPLC grade pentane were from Scharlau, ICS (St. Médard en Jalles, France).

Gas chromatography

The extract was analyzed by GC-ECD on a Hewlett-Packard 5890 Series II gaschromatograph equipped with a ⁶³Ni electron-capture detector using a HP5 capillary column (60 m × 0,25 mm i.d. × 0,25 µm film thickness). The GC conditions were as follows: splitless injection (1 µL); injector temperature: 280 °C; detector temperature: 290 °C; initial oven temperature: 60 °C held for 2 min, heated to 120 °C at 6 °C/min and held for 5 min, then heated to 280 °C at 2 °C/min and held for 20 min. Helium was used as the carrier gas. The PCB congeners were analyzed individually when possible, though in some cases the concentrations are reported as the sum of overlapping congeners due to coelution on the GC column. The relative response factors of different compounds were determined after each six samples by injecting a standard solution of PCBs (Table 1) spiked with the same solution of internal standards (PCB30, PCB103, PCB155, PCB198 and OCN)

Table 1: List of the studied PCBs and their corresponding internal standards

Internal standards	Chemical name	IUPAC nomenclature
PCB30	2,4'-dichlorobiphenyl	PCB 8
PCB30	2,2',5-trichlorobiphenyl	PCB 18
PCB30	2, 4,5-trichlorobiphenyl	PCB 29
PCB30	2, 4,4'-trichlorobiphenyl	PCB 28
PCB30	2,2',4,6-tetrachlorobiphenyl	PCB 50
PCB103	2,2',5,5'- tetrachlorobiphenyl	PCB 52
PCB103	2,2',4,6,6'-pentachlorobiphenyl	PCB 104
PCB103	2,2',3,5'-tetrachlorobiphenyl	PCB 44
PCB155	2,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl	PCB 66
PCB155	2,2',4,5,5'-pentachlorobiphenyl	PCB 101
PCB155	2,2',3,4,5'-pentachlorobiphenyl	PCB 87
PCB155	3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl	PCB 77
PCB155	2,2',4,4',5,6-hexachlorobiphenyl	PCB 154
PCB198	2,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl	PCB 118
PCB198	2,2',3,4',5,6,6'-heptachlorobiphenyl	PCB 188
PCB198	2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl	PCB 153
PCB198	2,3,3',4,4'-pentachlorobiphenyl	PCB 105
PCB198	2,2',3,4,4',5,6-hexachlorobiphenyl	PCB 138
PCB198	3,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl	PCB 126
PCB198	2,2',3,4',5,5',6-heptachlorobiphenyl	PCB 187
PCB198	2,2',3,3',4,4'-hexachlorobiphenyl	PCB 128
PCB198	2,2',3,3',4,5,6,6'-octachlorobiphenyl	PCB 200
PCB198	2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphenyl	PCB 180
PCB198	2,2', 3,3', 4,4',5-heptachlorobiphenyl	PCB 170
PCB198	2,2', 3,3', 4,4',5,6-octachlorobiphenyl	PCB 195
PCB198	2,2',3,3',4,4',5,5',6-nonachlorobiphenyl	PCB 206
PCB198	2,2', 3,3', 4,4',5,5', 6,6'-decachlorobiphenyl	PCB 209

as that used for spiking the samples. Blank injections of isooctane were performed before each sample injection to ensure the cleanliness of the injector. A certified solution of PCB, SRM 2262 obtained from NIST (MD, USA) was used. The limit detection was 0.01 ng.

RESULTS AND DISCUSSION

The concentrations of the PCBs in sediments are reported in Table 2 for the location 1, in Table 3 for the locations 2 and 5 and in Table 4 for the locations 3 and 4. All concentrations data are based on dry weight. The mean recovery of PCBs from three replicate sediment samples was 95 %. Twenty PCB congeners were detected at the port, sixteen in the locations two (2) and five (5) and fourteen in the locations 3 and 4. As example, two chromatograms of the PCBs extracts obtained in 30th day at locations 1 and 5 are shown in Fig. 4.

PCB8, PCB66, PCB126, PCB188 and PCB209 were not detected in any of the samples. Individual PCB concentrations of samples collected from the port were higher for congeners substituted with 5, 6 and 7 chlorine atoms (Table 2). In the same station, a 12 ng/g maximum concentration value was found for PCB138 (60th day),

and this extract corresponded to the most contaminated sample with a total PCB content of 70 ng/g. It has been also focused on the seven priority congeners which are known for their persistence in environment samples: PCBs 28, 52, 101, 118, 138, 153 and 180. In this study, the total seven PCBs priority concentrations ranged from 0.11 to 38 ng/g as shown in Fig. 5. They represented 50 % to 62 % of total PCBs in location 1 (the port) and 50 % to 100 % in the other locations.

Among the collected samples, the 12 sediments collected from the locations 2 and 3 were bulky. The particle size distribution of the 18 others was determined by laser. For the locations 4 and 5, the size of sediments was 63 % to 98 % below 650 µm. The sediment samples collected from the location 1 (the port) were fine, with particle sizes below 125µm.

PCBs levels in sediments

The sum of total PCBs concentrations in marine sediments samples collected from Tamentfoust basin ranged from 0 to 70 ng/g dry weight (Tables 2, 3 and 4) were lowest compared to some data collected during the last years in Mediterranean coast (Table 5). Indeed,

Table 2: Concentrations (ng/g d.w.) of PCBs for samples collected from location one (1) (the port at 2.5m depth)

Days	0 day	15 th . day	30 th . day	45 th . day	60 th . day	85 th . day
PCB 8	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB 18	0.11	0.01	0.20	0.17	0.01	0.17
PCB 29	0.25	0.01	0.01	0.17	0.01	0.01
PCB 50+28	0.01	0.01	0.30	0.01	0.37	0.50
PCB 52	0.33	3.21	1.72	3.33	2.68	1.22
PCB 104	0.01	0.01	0.01	nd	0.21	0.01
PCB 44	0.19	1.03	0.44	1.29	0.67	0.36
PCB 66	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB 101	1.15	4.20	4.24	6.77	5.81	3.41
PCB 87	1.28	1.62	3.74	2.87	3.84	4.83
PCB 154+77	1.35	6.54	5.53	10.63	7.95	4.89
PCB 118	0.99	4.65	3.75	7.32	5.37	3.16
PCB 188	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB 153	2.67	3.25	8.67	4.84	10.56	4.01
PCB 105	0.01	0.01	1.41	4.55	0.01	0.01
PCB 138	2.23	1.32	8.30	6.63	11.69	6.32
PCB 126	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB 187	0.90	4.48	3.08	0.71	6.37	3.23
PCB 128	0.43	3.68	1.63	1.74	4.81	1.57
PCB 200	0.01	0.01	0.44	nd	1.61	0.30
PCB 180	1.62	4.12	5.32	1.29	1.83	4.76
PCB 170	0.90	3.92	2.67	0.74	5.59	3.11
PCB 195	0.13	1.27	0.41	ND	0.50	0.37
PCB 206	0.06	0.40	0.20	ND	0.63	0.15
PCB 209	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Total PCBs	15	46	54	53	70	42
Σ7 PCBs	9	20	32	30	38	23

ND: Non detected

Table 3: Concentrations (ng/g d.w.) of PCBs for samples collected from locations 2 and 5 (at 3 m depth)

Dates	0 day		15 th day		30 th day		45 th day		60 th day		85 th day	
Locations	2	5	2	5	2	5	2	5	2	5	2	5
PCB8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB 18	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB 29	0.31	0.01	0.01	0.01	0.01	0.50	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
PCB 50+28	0.01	0.10	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.07	0.01	0.06
PCB 52	0.09	0.33	0.03	0.02	0.01	0.09	0.06	0.14	0.47	0.49	0.05	0.10
PCB 104	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.08
PCB 44	0.01	0.07	0.15	0.01	0.01	0.01	0.01	0.06	0.12	0.10	0.03	0.10
PCB 66	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB 101	0.37	0.30	0.96	0.04	0.06	0.14	0.16	0.28	0.73	0.49	0.12	0.26
PCB 87	0.26	0.03	0.54	0.30	0.04	0.23	0.05	0.20	0.32	0.25	0.04	0.16
PCB 154+77	0.01	0.01	0.45	0.01	0.01	0.08	0.23	0.30	0.73	0.54	0.38	0.21
PCB 118	0.04	0.66	0.66	0.01	0.01	0.01	0.04	0.12	0.28	0.01	0.07	0.01
PCB 188	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB 153	0.34	0.92	0.91	0.37	0.19	0.60	0.21	0.52	0.73	0.43	0.11	0.52
PCB 105	0.19	0.15	0.70	0.04	0.06	0.63	0.01	0.21	0.20	0.01	0.14	0.01
PCB 138	0.29	0.90	0.87	0.33	0.13	0.49	0.18	0.32	0.75	0.29	0.18	0.32
PCB 126	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB 187	0.10	0.44	0.31	0.23	0.09	0.27	0.10	0.18	0.25	0.16	0.03	0.17
PCB 128	0.07	0.01	0.23	0.01	0.01	0.07	0.06	0.01	0.16	0.02	0.07	0.08
PCB 200	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB 180	0.10	0.33	0.31	0.34	0.20	0.34	0.16	0.27	0.33	0.27	0.10	0.24
PCB 170	0.05	0.09	0.33	0.18	0.10	0.30	0.11	0.17	0.28	0.11	0.09	0.20
PCB 195	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB 206	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB 209	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Total PCBs	2	4	6	2	1	4	1	3	5	3	1	3
Σ7 PCBs	1	4	4	1	1	2	1	2	3	2	1	1

ND: Non detected

Table 4: Concentrations (ng/g d.w.) of PCBs for samples collected from locations 3 and 4 (at 10 m depth)

Dates	0 day		15 th day		30 th day		45 th day		60 th day		85 th day	
Locations	3	4	3	4	3	4	2	5	2	5	2	5
PCB 8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB 18	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB 29	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
PCB 50+28	0.26	0.32	0.05	0.01	0.01	0.20	0.01	0.02	0.01	0.07	0.01	0.06
PCB 52	0.18	0.21	0.01	0.28	0.06	0.54	0.06	0.14	0.47	0.49	0.05	0.10
PCB 104	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.08
PCB 44	0.01	0.01	0.01	0.06	0.01	0.08	0.01	0.06	0.12	0.10	0.03	0.10
PCB 66	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB 101	0.01	0.01	0.03	0.71	0.10	0.92	0.16	0.28	0.73	0.49	0.12	0.26
PCB 87	0.16	0.01	0.11	0.69	0.07	1.03	0.05	0.20	0.32	0.25	0.04	0.16
PCB 154+77	1.64	0.57	0.06	1.00	0.01	1.06	0.23	0.30	0.73	0.54	0.38	0.21
PCB 118	0.01	0.11	0.11	0.82	0.03	0.72	0.04	0.12	0.28	0.01	0.07	0.01
PCB 188	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB 153	0.30	0.43	0.29	0.85	0.30	2.46	0.21	0.52	0.73	0.43	0.11	0.52
PCB 105	0.01	0.14	0.02	0.60	0.10	0.01	0.01	0.21	0.20	0.01	0.14	0.01
PCB 138	0.43	0.85	0.05	0.62	0.07	2.15	0.18	0.32	0.75	0.29	0.18	0.32
PCB 126	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB 187	0.16	0.15	0.07	0.18	0.08	1.24	0.10	0.18	0.25	0.16	0.03	0.17
PCB 128	0.01	0.01	0.05	0.14	0.06	0.37	0.06	0.01	0.16	0.02	0.07	0.08
PCB 200	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB 180	0.14	0.05	0.19	0.27	0.10	0.96	0.16	0.27	0.33	0.27	0.10	0.24
PCB 170	0.01	0.01	0.21	0.17	0.06	0.54	0.11	0.17	0.28	0.11	0.09	0.20
PCB 195	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB 206	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB 209	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Total PCBs	3	3	1	6	1	12	1	3	5	3	1	3
Σ7 PCBs	1	2	1	4	1	8	1	2	3	2	1	1

ND: Non detected

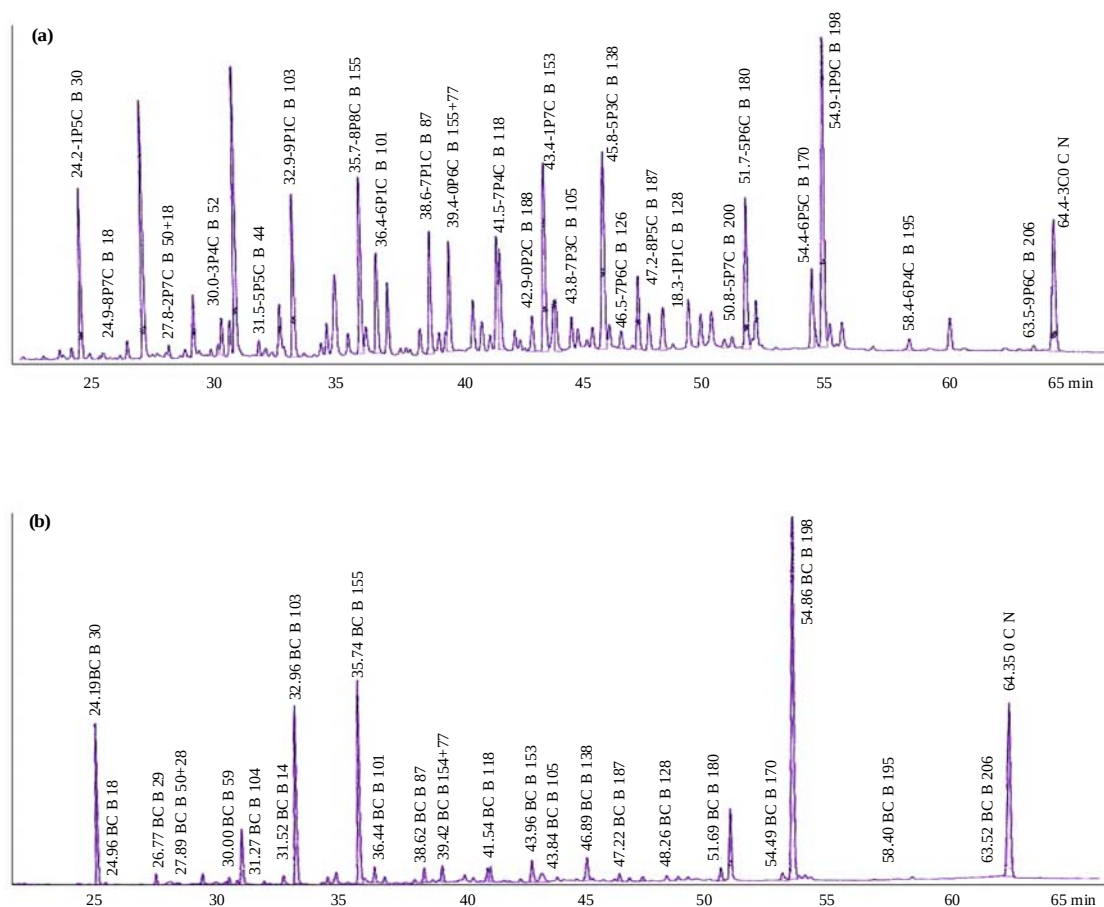


Fig. 4: Chromatograms of the PCBs extract obtained at 30th day (a: Location 1; b: Location 5)

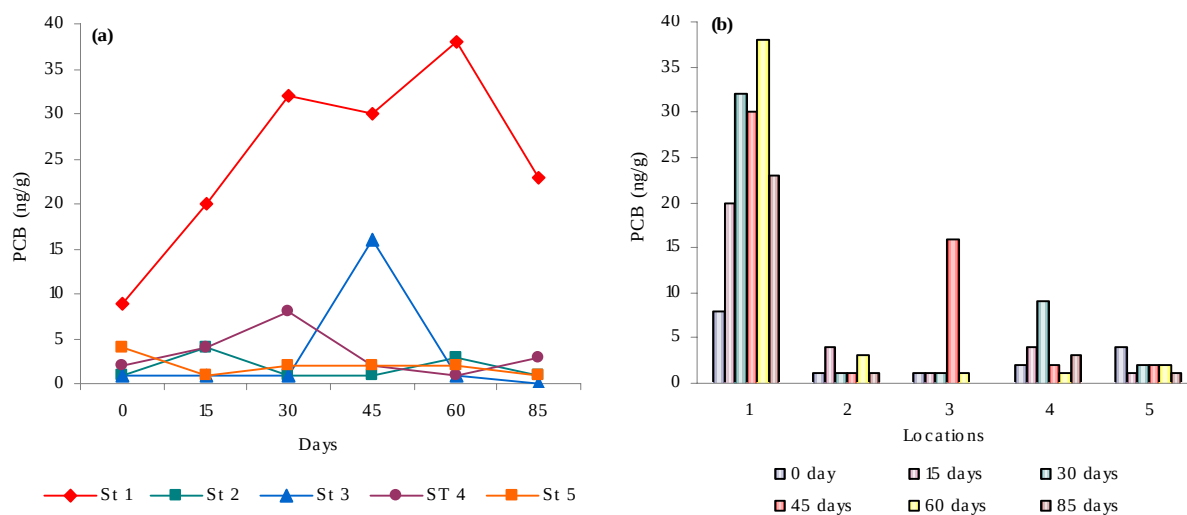


Fig. 5: Concentrations of the seven priority PCBs (a: Over the studied period; b: At the five locations)

Table 5: Comparison of PCB levels determined in sediments from different Mediterranean regions

Location	ng/g d.w.	Reference
Tamentfoust port, Algiers Bay, Algeria	0.31-70	The present work
Algerian coast	9	Elder et Villeneuve, 1975
Algerian coast	7-323	Cousteau, 1979
Arrone River, central Italy	10-200	Bazzanti et al., 1997
Sousse, Tunisian coast	40	Pavoni et al., 2000
Alexandria Harbour, Egypt ^a	0.9-1210	Barakat et al., 2002
Temsah Lake, Suez Canal, Egypt ^b	0.039-43.201	Tundo et al., 2004
Port of Bagnoli, Gulf of Naples, south Italy	4-100	Romano et al., 2004
Keratsini Harbour, Saronikos Gulf, Greece	47.8-351.8	Galanopoulou et al., 2005
Cortiou, Marseille, France	12.68-1559.3	Wafo et al., 2006
Naple Harbour, south Italy ^c	1-889	Sprovieri et al., 2007
Western Coast of Alexandria, Egypt	0.79-64.9	Said, 2007
Coastal Barcelona, Spain	2.33-44	Castells et al., 2008
Near submarine emissary, Barcelona	22.34-37.74	Castells et al., 2008

a: Surface sediments, b: Concentration of PCB118, c: Sum of 38 congeners

in some cases these levels could reach 1559,3 ng/g dry weight in Marseille (Wafo et al., 2006), 1210 ng/g in Alexandria (Barakat et al., 2002) and 889 ng/g in Naples (Sprovieri et al., 2007). In the past (1977), high levels of contamination with PCBs were found close to Algiers. Thus, 323 ng/g of Aroclor were found in marine sediments within an area of 10 km from Algiers (Cousteau, 1979). Compared with this data, the PCBs concentrations found in this work showed an environmental persistence but a decrease of approximately 5 times in 30 y, i.e. since the ban of the use of PCBs. These data did not reach the threshold concentrations established by some governments as France (Brunet et al., 2007).

Composition of PCBs

The composition of the different extracts was very similar to a slight fluctuation of the total PCBs content over the studied period, except for the sample collected at location three in September which corresponded to a total concentration of 26 ng/g. It was probably due to an accidental spill. The highest PCBs concentrations (70 ng/g) were recorded in sediment samples collected from the port (location 1). These PCBs have been probably emitted from a continental source in addition to the port activities. Off shore, PCBs high levels were 12 ng/g (location 4, 10 m depth) and 26 ng/g (location 3, 10 m depth). This let us to suppose that the contamination of locations situated off shore was originated from the port. This hypothesis was supported by the similar PCBs profile found at all locations and throughout the studied period. The PCBs congeners constituting this profile were ranged from trichloro to nonachlorobiphenyl. The most concentrated contaminants were PCBs 153, 138, 187 and 180 which are either hexa or heptasubstituted. This composition of individual PCBs in the sediments

was most similar to the industrial mixture Aroclor 1260 as it was previously reported by some authors (Schultz, 1989; Bazzanti et al., 1997). Indeed, it is thought that PCBs congeners in sediments closely resemble parent industrial mixture unless modified by bacterial mediated degradation (Brown and Wager, 1990). Compared to the reference matrix, light PCBs such as PCB8 in location 1, PCB8 and PCB18 in locations two and five, PCB8, PCB18 and PCB29 in locations three and four were not detected. This could be explained by their probable volatilization during storage and during analytical procedure. Indeed, the less chlorinated congeners are more volatile than the higher chlorinated congeners (Thompson et al., 2002). Furthermore, PCBs with a higher number of chlorine atoms are more stable in the marine environment since they undergo less readily enzymatic oxydation by bacteria (Abramowicz et al., 1993). Moreover, because of their lower solubility in water, highly chlorinated PCBs are preferentially associated to the sediments (Mangani et al., 1991). On the other hand, PCB195 (heptachloro-substituted) and PCB200 (octachloro-substituted) were only detected at the port. This could be related to the influence of the different sediment grain size fractions in sorbing and releasing PCBs as reported by Thompson et al. (1996), Edgar et al. (2003). According to Pierard et al. (1996), high chlorinated PCBs are preferentially associated with finer particle sizes of sediment fractions, while less chlorinated congeners are found with the bulky ones. As data shows, the particles sediment samples collected from the port were finer (< 125 µm) than those collected from the other locations.

CONCLUSION

The results of this study demonstrate that the PCBs concentrations remains still persistent in the marine

environment despite the ban of their production and use. These concentrations did not show significant fluctuations throughout the short studied period. Compared to the previous results reported for other Mediterranean industrial and urban concentrations, the levels of polychlorobiphenyls determined in the sediments in this region of Algiers Bay can be considered as moderate. The profile of the PCBs was very close to that of Aroclor 1260 mixture formerly used in electrical transformers, hydraulic fluids, plasticizer in synthetic resins and dedusting agents. Although the production and sale in Algeria was discontinued in late 1987, it is still present in many of the transformers and capacitors now in use. Relatively, high contamination levels of PCBs were found in samples collected from the port of Tamentfoust while the concentrations were much lower in the stations located outside the port. In addition, the chromatographic profiles of the different extracts showed a similar composition which probably indicates that the contamination originates from the port. However, it is necessary to implement measures to control industrial waste discharge and to avoid dispersal of these persistent toxic contaminants into the environment (Nouri *et al.*, 2008). Additional, since the very few investigations realized on PCBs in Algeria, further research work should be performed in order to establish a more detailed assessment of the target compounds levels in this area.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research was supported by the University of Houari Boumediene, Algiers, Algeria. This study was achieved with the kind assistance of the Laboratory of Physics and Toxicology-Chemistry (LPTC), University of Bordeaux1, France. The authors are grateful to Pr. Hélène BUDZINSKI, Research Director and all the laboratory team.

REFERENCES

- Abramowics, D. A.; Brennan, M. J.; Van Dort, H. M.; Gallagher, E. L., (1993). Factors influencing the rate of polychlorinated biphenyl dechlorination in Hudson River sediments. *Environ. Sci. Tech.*, 27 (6), 1125-1131 (7 pages).
- Abdallah, A. M. A.; Ha, A.; El-Seba, A., (1998). Level of chlorinated hydrocarbons in a teleost fish and a bivalve from the Egyptian Mediterranean Coast and Nile Estuary. *Z. Lebensm. Unters. Forsch. A*, 206 (1), 25-28 (4 pages).
- Barakat, A. O.; Kim M.; Qian, Y.; Wade, T. L., (2002). Organochlorine pesticides and PCB residues in sediments of Alexandria harbour, Egypt. *Marine Pollut. Bull.*, 44 (12), 1426-1434 (9 pages).
- Bazzanti, M.; Chiavarini, S.; Cremisini, C.; Soldati, P., (1997). Distribution of PCB congeners in aquatic ecosystems: A case study. *Environ. Int.*, 23 (6), 799-813 (15 pages).
- Bodin, N.; Burgeot, T.; Stanisière, J. Y.; Bocquené, G.; Menard, D.; Minier, C.; Boutet, I.; Amat, A.; Cherel, Y.; Budzinski, H., (2004). Seasonal variations of a battery of biomarkers and physiological indices for the mussel *Mytilus galloprovincialis* transplanted into the northwest Mediterranean Sea. *Comparat. Biochem. Physiol. Part C*, 138 (4), 411-427 (17 pages).
- Brown, J. F.; Wager, R. E., (1990). PCB movement, dechlorination and detoxication in the Acushnet Estuary. *Environ. Toxicol. Chem.*, 9 (10), 1215-1233 (19 pages).
- Brunet, J. F., (2007). Etat des lieux sur la pollution des fleuves par les PCB dans le monde. BRGM/RP 55835-FR, 167.
- Budzinski, H.; Letellier, M.; Thompson, S.; LeMenach, K.; Garrigues, P., (2000). Combined protocol for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorobiphenyls (PCBs) from sediments using focused microwave assisted (FMW) extraction at atmospheric pressure. *Fresenius Anal. Chem.*, 367 (2), 165-171 (7 pages).
- Castells, P.; Parera, J.; Santos, F. J.; Galceran, M. T., (2008). Occurrence of polychlorinated naphthalenes, polychlorinated biphenyls and short-chain chlorinated paraffins in marine sediments from Barcelona (Spain). *Chemosphere*, 70 (9), 1552-1562 (11 pages).
- Cousteau, J. Y., (1979). Rapport préliminaire de l'expédition C.I.E.S.M.-Cousteau Society effectuée par le navire Calypso pour contribuer à l'établissement d'un « bulletin de santé » de la Méditerranée. IV^{es} Journées études pollutions, Antalya, 21-31.
- Edgar, P. J.; Hursthouse, A. S.; Matthews, J. E.; Davies, I. M., (2003). An investigation of geochemical factors controlling the distribution of PCBs in intertidal sediments at a contamination hot spot, the Clyde Estuary, UK. *Appl. Geochem.*, 18 (2), 327-338 (12 pages).
- Edward Raja, C.; Selvam, G. S., (2009). Plasmid profile and curing analysis of *Pseudomonas aeruginosa* as metal resistant. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 6 (2), 259-266 (7 pages).
- Elder, D. L.; Villeneuve, J. P., (1977). Polychlorinated biphenyls in marine air, deep sediments, and water of the Mediterranean Sea. *Thalassia Jugoslavia*, 13, 59-62 (7 pages).
- Erickson, M. D., (1997). Analytical chemistry of PCBs, second ed, CRC Press, Boca Raton FL, 667.
- Floch, I.; Vaquero, M. T.; Comellas, L.; Broto-Puig, F., (1996). Extraction and clean-up methods for improvement of the chromatographic determination of polychlorinated biphenyls in sewage sludge-amended soils: Elimination of lipids and sulphur. *J. Chromatogr. A*, 719 (1), 121-130 (10 pages).
- Galanopoulou, S.; Vgenopoulos, A.; Conispoliatis, N., (2005). DDTs and other chlorinated organic pesticides and polychlorinated biphenyls pollution in the surface sediments of Keratsini harbour, Saronikos Gulf, Greece. *Marine Pollution Bulletin*, 50 (5), 520-525 (6 pages).
- Gervason, P., (1987). PCB : leurs propriétés et leurs applications dans l'électrotechnique. *Revue Générale de l'Electricité (RGE)*, 8, 5-11 (6 pages).
- Iwata, H.; Tanabe, S.; Armato, M.; Ueda, K.; Tatsukawa, R., (1995). Persistent organochlorine residues in air, water, sediments and soil from the lake Baikal Region, Russia. *Environ. Sci. Tech.*, 29 (3), 792-801 (10 pages).
- Jensen, S., (1966). Report of a new chemical hazard. *New Scientist*, 32, 612.
- Juang, D. F.; Lee, C. H.; Hsueh, S. C., (2009a). Chlorinated volatile organic compounds found near the water surface of heavily polluted rivers. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 6 (4),

- 545-556 (12 pages).
- Juang, D. F.; Yuan, C. S.; Hsueh, S. C.; Chiou, L. J., (2009b). Distribution of volatile organic compounds around a polluted river. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 6 (1), 91-104 (14 pages).
- Letellier, M.; Budzinski, H., (1999). Microwave assisted extraction of organic compounds. *Analisis*, 27 (3), 259-271 (14 pages).
- Magnani, F.; Crescentini, G.; Sisti, E.; Bruner, F.; Cannarsa, S., (1991). PAHs, PCB and Chlorinated Pesticides in Mediterranean coastal sediments. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 45 (2), 89-100 (12 pages).
- Nouri, J.; Karbassi, A. R.; Mirkia, S., (2008). Environmental management of coastal regions in the Caspian Sea. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 5 (1), 43-52 (10 pages).
- Pavoni, B.; Berto, D.; Rigoni, M.; Salizzato, M., (2000). Micro pollutants and organic carbon concentrations in surface and deep sediments in the Tunisian Coast near the city of Sousse. *Marine Environ. Res.*, 49 (2), 177-196 (20 pages).
- Pavoni, B.; Mecozzi, M.; Berto, D.; Ausili, A.; Romano, E.; Amici, M.; Zharova, N.; Amato, E., (2001). Environmental pollutants and organic carbon content in sediments from an area of the Moroccan Mediterranean coast. *Toxicol. Environ. Chem.*, 84 (1-4), 53-67 (15 pages).
- Persson, N. J.; Gustafsson, O.; Bucheli, T. D.; Ishaq, R.; Naes, K.; Broman, D., (2005). Distribution of PCNs, PCBs, and other POPs together with soot and other organic matter in the marine environment of the Grenlandsfjords, Norway. *Chemosphere*, 60 (2), 274-283 (10 pages).
- Piérard, C.; Budzinski, H.; Garrigues, P., (1996). Grain size distribution of PCBs in coastal sediments. *Environ. Sci. Tech.*, 30 (9), 2776-2783 (8 pages).
- Romano, E.; Ausili, A.; Zharova, N.; Magno, M. C.; Pavoni, B.; Gabellini, M., (2004). Marine sediment contamination of an industrial site at port of Bagnoli, Gulf of Naples, Southern Italy. *Marine Pollut. Bull.*, 49 (5-6), 487-495 (9 pages).
- Safe, S., (1992). Development, validation and limitations of toxic equivalent factors. *Chemosphere*, 25 (1-2), 61-64 (4 pages).
- Said, T. O., (2007). Determination of persistent organic pollutants in sediment of the western coast of Alexandria, Egypt. *Chem. Eco.*, 23 (4), 289-302 (14 pages).
- Schmidt, H.; Schultz, G., (1881). Einwirkung von Fiinfach-Chlorphosphor auf das y- diphenol. *Ann. Chim*, 207, 338-344 (7 pages).
- Schultz, D. E.; Petrick, G.; Duinker, J. C., (1989). Complete characterization of polychlorinated biphenyl congeners in commercial Aroclor and Clophen mixtures by multidimensional gas chromatography-electron capture detection. *Environ. Sci. Tech.*, 23 (7), 852-859 (8 pages).
- Sprovieri, M.; Feo, M. L.; Prevedello, L.; Salvaggio manta, D.; Sammartino, S.; Marsella, E., (2007). Heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in surface sediments of the Naples harbor (southern Italy). *Chemosphere*, 67 (5), 998-1009 (12 pages).
- Thompson, A.; Alen, J. R.; Dodoo, D.; Hunter, J.; Hawkins, S. J.; Wolff, G. A., (1996). Distribution of polychlorinated biphenyls in mussels and sediments from Great Britain and Irish Sea Coast. *Mar. Pollut. Bull.*, 32 (2), 232-237 (6 pages).
- Thompson, S.; Budzinski, H., (2000). Determination of polychlorinated biphenyls and chlorinated pesticides in environmental biological samples using focused microwave-assisted extraction. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 76 (1), 49-60 (12 pages).
- Thompson, S.; Budzinski, H.; LeMenach, K.; Letellier, M.; Garrigues, P., (2002). Multi-residue analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorobiphenyls and organochlorine pesticides in marine sediments. *Anal. Bioanal. Chem.*, 372 (1), 196-204 (8 pages).
- Tolosa, I.; Readman, J. W.; Fowler, S. W.; Villeneuve, J. P.; Dachs, J.; Bayona, J. M.; Albaiges, J., (1997). PCBs in the western Mediterranean: Temporal trends and mass balance assessment. *Deep-Sea Res. PT. II*, 44 (3-4), 907-928 (22 pages).
- Tundo, P.; Raccanelli, S.; Reda, L. A.; Ahmed, M. T., (2004). Distribution of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, polychlorinated dibenzofurans, dioxin-like polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediment of temsah lake, Suez Canal, Egypt. *Chem. Eco.*, 20 (4), 257-265 (9 pages).
- UNEP/MAP, (2003). Riverine transport of water, sediments and pollutants to the Mediterranean Sea, MAP technical reports series, Athens, Greece, 141.
- Wafo, E.; Sarrazin, L.; Diana, C.; Schembri, T.; Lagadec, V.; Monod, J. L., (2006). Polychlorinated biphenyls and DDT residues distribution in sediments of Cortiou (Marseille, France). *Marine Pollut. Bull.*, 52 (1), 104-107 (4 pages).

AUTHOR(S) BIOSKETCHES

Fouial-Djebbar, D., Ph.D. Candidate, Laboratory of Functional Organic Analysis, Faculty of Chemistry, University of Sciences and Technology Houari Boumediene, BP 32 El-Alia, 16111, Bab-Ezzouar, Algiers, Algeria. Email: djebbar_djamila@yahoo.fr

Badjah Hadji Ahmed, A. Y., Full Professor, Faculty of Chemistry and research director in Laboratory of Functional Organic Analysis, University of Sciences and Technology Houari Boumediene, BP 32 El-Alia, 16111, Bab-Ezzouar, Algiers, Algeria. Email: ybadjah@hotmail.com

Budzinski, H., Full Professor, Bordeaux 1 University and research director at Laboratory of Physico and Toxic Chemistry of Natural Systems, ISM - UMR 5255, Université de Bordeaux 1, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France. Email: h.budzinski@lptc.u-bordeaux1.fr

How to cite this article: (Harvard style)

Fouial-Djebbar, D.; Badjah Hadji Ahmed, A. Y.; Budzinski, H., (2010). Determination of organochlorine compounds in coastal marine sediments from the southern west of the Mediterranean Sea. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 7 (2), 271-280.

Level of polychlorinated biphenyls in marine environment

of Algiers Bay, Algeria.

In press (Analytical Letters)

Djamila FOUIAL-DJEBBAR^{1*}, Réda DJEBBAR², Ahmed Yacine BADJAH-HADJ-AHMED³, Hélène BUDZINSKI⁴

^{1*}Laboratory of Functional Organic Analysis, Faculty of Chemistry, University of Sciences and Technology Houari Boumediene, BP 32 El-Alia, 16111, Bab-Ezzouar, Algiers, Algeria.
Fax: +213 21247311, E-mail: **djebbar_djamila@yahoo.fr**

²Laboratory of Biology and Physiology of Organisms, Faculty of Biological Sciences
University of Sciences and Technology Houari Boumediene, BP 32 El-Alia, 16111, Bab-Ezzouar, Algiers, Algeria. **rdjebbar@usthb.dz**

³King Saud University, College of Science, Chemistry Department, P.O. Box 2455, 11451 Riyadh, Saudi Arabia, E-mail: **ybadjah@hotmail.com**

⁴Laboratory of Physico and Toxico Chemistry of Natural Systems, ISM - UMR 5255,
Université de Bordeaux 1, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France. E-mail:
h.budzinski@lptc.u-bordeaux1.fr

Abstract:

PCBs are persistent organic pollutants with significant bioaccumulation in the global environment. Owing to their high toxicity and lipophilic property, PCBs are potential threat to the human and ecological system.

The objective of this work was to investigate the polychlorinated biphenyls in seawater and mussels *Mytilus galloprovincialis* collected in the eastern coastal side of the Algiers bay. Surface and bottom water samples were collected at six different periods from July to October 2002 in the port of Tamentfoust and four locations around the port. Mussel samples were collected from Tamentfoust port and Surcouf beach. After extraction, the PCBs levels were determined in marine water and biological samples by gas chromatography with electron capture detector. Total polychlorinated biphenyls concentrations varied from 4.0 to 18.8 ng.L⁻¹ in surface and from 4.4 to 16.6 ng.L⁻¹ in bottom seawater and were relatively high in August (30th and 45th days).

In mussels which concentrate the organochlorinated compounds in their tissues, the sum of ICES 7 PCBs concentrations was relatively high. It ranged from 64.2 to 185.8 ng.g⁻¹ dw (average 125.8 ng.g⁻¹ dw) in samples collected from Surcouf. Level of contamination in Tamentfoust port mussels was about twice higher (225.2 ng.g⁻¹ dw).

The observed PCBs distribution was close to that of common commercial mixture and suggests an industrial origin of this pollution emitted from a continental source in addition to the port activities. Although the use of target compounds has been banned since more than three decades, they are still persistent in Algiers Bay.

Key words: Algiers Bay, marine pollution, mussels, seawater, polychlorinated biphenyls.

Introduction

Polychlorinated biphenyls (PCBs) are ubiquitous and persistent environmental contaminants represented by a large family of synthetic compounds (209 congeners) that differ in their physico-chemical and toxicological properties. They have been produced and used for industrial purposes for a long time and a large scale (Gervason1987). PCBs have been identified as contaminants in almost all components of the global ecosystem including air, water, sediment, soil, fish, wildlife and human adipose tissue, milk and blood (Safe 1992, Deudero *et al.* 2007, Juang *et al.* 2009a, 2009b). Large proportions of PCBs in the global environment reside in coastal sediments and open-ocean waters, suggesting the role of marine environment as a reservoir of persistent and semivolatile organochlorines (Tatsukawa and Tanabe 1990). Because of their high chemical stability, lipophilicity, and persistence, these compounds tend to bioconcentrate and biomagnify in the food chain to levels that cause physiological impairment at higher trophic levels and in human consumers (Alcock *et al.* 1998, Mackay and Fraser 2000). Long-term chronic exposure to PCBs has been correlated with severe injury to the nervous, endocrine, reproductive , and immune systems in birds, fish and mammals (Metcalf and Haffner 1995, Taleb and Boutiba 1999, Mazet 2002, Taleb *et al.* 2007).

Although the use of PCBs in Algeria has been banned, as in other countries (decree 87-182 issued on 18 August 1987), large quantities of PCB mixture remain in obsolete or damaged equipment such as transformers and other electrical hardware. On the other hand, some investigations were performed on PCBs in Algeria (Elder and Villeneuve 1977, Cousteau 1979, Choukhi *et al.* 1989, Taleb *et al.* 1997, Taleb and Boutiba 1999, Boutiba *et al.* 2003, Taleb *et al.* 2007, Taleb *et al.* 2009), but this remains insufficient given the level of pollution

in some parts of the Algerian coast. In 2001, several countries, including Algeria, signed the Stockholm convention under the United Nations Environment Program to implement measures in order to reduce and eliminate the release of persistent organic pollutants (POPs) into the environment, including bans on production, import, export and use of certain POPs.

The coast of Algiers department stretches on 115 km. About 4.3 million habitants (950 habitants km⁻²) live within this coast and are exposed to different anthropogenic perturbations. Indeed, 1000 factories are implanted in Algiers and its surrounding. The fields of their activities are petrochemistry, pharmaceuticals, mechanical, electrical and electronic engineering industries, metal-working, building materials, food and paper production (Larid 2003, PAC 2005). Otherwise, Algiers Bay is influenced by two river flows El-Hamiz and El-Harrach (970 km², 6 m³ h⁻¹); the latter drains untreated domestic and industrial waste waters of the city of Algiers (PAC 2005). Thus, 100 000 t year⁻¹ of organic chemical compounds, 175 000 suspended matters, 1500 t year⁻¹ of nitrogen, and 4000 t year⁻¹ of phosphorus are the most important pollutants discharged into the marine area from Algiers metropolis (Larid 2003). The marine ecosystem in this area is seriously affected by the pollution (Semroud 1993), and a decrease of biodiversity of 14% for the species of major ecological interest has been documented (PAC 2005). Recently, limit values of discharges of industrial liquid effluents have been fixed to 0.005 mg/L for bioaccumulative toxic substances and to 5 mg/L for organochlorine compounds (decree 2006-141 issued on 19 April 2006, Ministère de l'Amenagement du Territoire et de l'Environnement).

The current work was initiated to assess the levels, distribution and sources of PCBs in seawater samples collected from the region of Tamentfoust and in the mussel *Mytilus galloprovincialis* samples collected from Tamentfoust port and Surcouf Sea located in the Eastern coastal side of the Algiers bay.

Materials and methods

Study area

Tamentfoust is a bathing station located on the eastern side of Algiers coast (36° 48'N, 03° 15'E) (Figure 1) at 25 km from the capital. Besides of fishing port, it exists in the antique city of Tamentfoust, roman ruins, a school of sail and the naval academy known as the biggest on the continent. Surcouf is located 7 km east of Tamentfoust (Figure 1). These cities have agricultural and touristic vocation. During the summer period, tourist activities take place and the number of inhabitants increases markedly in this region.

Samples collection

The sampling was carried out by the divers of "Club Récifs" located at Tamentfoust.

Seawater

Five sampling sites were selected for seawater collection: the port (location 1), two sites on the right side (locations 2 and 3) and two sites on the left side (locations 4 and 5) of the port (Figure 1). The seawater samples were collected in surface and bottom in all the locations. The bottoms were at 2.5 m inside the port (location 1), 3 m in locations 2 and 5 and 10 m in locations 3 and 4. The sampling was carried out at six different periods from July to October 2002. The temperature of the seawater varied from 21 to 32 degrees during the period of sampling with 1 to 2 degrees difference between surface and depth. The pH varied from 6.8 to 8.6.

Seawater samples were collected using 2 L dark glass bottles thoroughly cleaned with detergents, then rinsed with pure water, heated overnight and closed with PTFE screw caps.

Dichloromethane (120 mL) was used as extraction solvent and added to the water sample immediately after collection.

Mussels

Mussels were collected from the rocks of the port of Tamentfoust and from Surcouf beach (at 300 m from the seaside and 23 m depth) in September 2007. Mussels from the port of Tamentfoust (20 individuals) measured from 2 to 4 cm length, whereas those collected at Surcouf station measured from 6 to 10 cm length, and were separated into three classes of sizes : S_1 (length < 7 cm, 9 individuals), S_2 (7 cm to 8 cm, 18 individuals) and S_3 (length > 8 cm, 8 individuals). Characteristics of these mussels were summarized in table 1.

After dissection of mussels, all organs were lyophilized and stored in glass containers. Water content was ranged from 81.4 % to 88.4 %.

Analytical procedure

After their transfer to the laboratory, each of the 60 seawater samples was shaken for 2 hours and PCBs were liquid-liquid extracted (Bazzanti *et al.* 1997). The organic phase was concentrated to 0.05 mL.

All the following work was realized at the Laboratory of Physics and Toxicological Chemistry (LPTC), Institute of the Molecular Sciences (ISM), Bordeaux 1 University, France. Isooctane was added to the organic extracts of water samples which were then treated for 15 minutes in an ultrasound bath. Accurate amounts of the internal standard mixtures PCBs 30, 103, 155, and 198 were then added to each solution. The extracts were eluted through acidified silica gel and activated copper micro-columns using 3x5 mL of a 90/10 pentane/dichloromethane mixture (Tapie 2006). The obtained extracts were concentrated and

transferred to 0.5 mL isooctane. Each solution was further re-concentrated to 0.05 mL in a conical injection vial and octachloronaphthalene (OCN) was then added.

Mussel lyophilized samples were ground. The same internal standards were added to 0.5 g of each sample before microwave extraction with 20 mL of dichloromethane (Budzinski *et al.* 1996, Carro *et al.* 2000). After extraction, the sample was purified and concentrated following the same steps as for seawater samples. Lipids were determined as follows: 0.1g of the freeze-dried tissue was microwave extracted for 10 min at 20 W with 20 ml of dichloromethane. The solvent was evaporated to dryness and the lipid content was determined gravimetrically (Mann 1991, Leray *et al.* 1995, Thompson and Budzinski 2000).

Chemical reagents

Internal standards PCB 30, 103, 155, and 198 and OCN were purchased from Promochem (Molsheim, France), and spectroscopy grade isooctane from Scharlau ICS (St. Médard en Jalles, France). Dichloromethane for residue and pesticide analysis was obtained from Acros Organics (Geel, Belgium) while Silica (0.063-0.2mm) was from Merck (Darmstadt, Germany). Anhydrous sodium sulfate (with purity >99%) was purchased from Fluka Chemie (Buchs, Switzerland). Before use, silica and anhydrous sodium sulphate were rinsed several times with dichloromethane and activated at 150°C overnight.

GC Analysis

PCBs analyses were performed on a Hewlett-Packard (Avondale, MA, USA) 5890A, Series II gas chromatograph equipped with a ⁶³Ni electron-capture detector (ECD) using a HP-5ms capillary column (60 meters x 0.25 mm internal diameter x 0.25 µm film thickness)(5%

phenyl-95% dimethyl polysiloxane, Agilent technology, USA) . The GC conditions were as follows : splitless injection (1 μ l) ; injector temperature: 280°C; detector temperature: 290°C; initial oven temperature: 60°C held for 2 min, heated to 120°C at 6°C/min and held for 5 min, then heated to 280°C at 2°C/min and held for 20 min. Helium was used as the carrier gas.

The PCBs investigated in this study were: PCB 8, 18, 29, 28, 50, 52, 104, 44, 66, 101, 87, 77, 154, 118, 188, 153, 105, 138, 126, 187, 128, 200, 180, 170, 195, 206, and 209.

Concentration of PCB congeners in each extract of water and mussels were calculated according to the response factors determined by injecting a standard solution SRM 2262 obtained from NIST (MD, USA) spiked with the same solution of internal standards (PCB30, PCB103, PCB155, PCB198 and OCN) as that use for spiking the samples. Recovery tests for each analysis were based on octachloronaphtalene (OCN) (Pierard *et al.* 1996). Blank injections of isooctane were performed before each sample injection to ensure the cleanliness of the injector. Detection limits of PCBs was 0.01 ng.

Quality control

The experiments were repeated three times for each sample, the mean recovery of PCBs exceeded 90% and the standard deviations were low (inferior to 15%).

On the other hand, in order to ensure the quality of trace analysis is required to perform control protocol to verify the absence of contaminants and clean equipment and glassware. This involves applying the same treatment as the samples, but white, with no added matrix (mussel, water). All these checks did not reveal any significant problem of contamination during the protocol that could taint the measure contaminants sought. Indeed, analytical blanks were routinely measured every five samples and PCB Concentrations were corrected for the blank values which contained maximum 10% of the substance quantity present in the samples.

Besides, two solutions each composed of a mixture of a certified solution of PCBs (SRM 2262) and a solution of internal standards were also injected before and after each series analysis to verify the reproducibility and accuracy of quantification.

Statistical analyses

The significance of differences was determined using Student's test ($P < 0.05$).

Results and discussion

The results given in this study represent the mean of three replicates which were used for both seawater and mussel samples (Tables 2, 3, 4, 5, 6, and 7).

PCB levels in the seawater

The results of PCBs distribution in seawater samples collected in the region of Tamentfoust are summarized in Tables 2, 3, 4, 5, and 6.

The total amount of the 27 congeners detected in this study area is ranging from 4 to 18.8 ng.L⁻¹ in surface water and from 4.4 to 16.6 ng.L⁻¹ in bottom water. The comparison of the measured concentrations in seawater extracts (using Student's test) shows that the total PCBs distribution is similar in the investigated stations at both superficial and bottom levels except for locations 1, 3, 4 and 5 of days 30. This similarity could be explained by the fact that the period studied was short.

PCBs concentrations found in this study were comparative with those reported for Mediterranean region and other sites of the world. In some case they were similar, in the North Eastern and South Western the Singapore coastal regions for example, Basheer *et al.* (2003) reported, the concentrations of total PCBs 1, 5, 29, 47, 98, 154, 171 and 200 ranging,

respectively from 0.04 to 61.7 ng.L⁻¹ and 0.22 to 20.1 ng.L⁻¹. In the North Western Mediterranean sea, Garcia-Flor *et al.* (2005) have found the concentrations of 41 PCBs ranged from 1.83 to 45.26 ng.L⁻¹ in Barcelona (Spain) and from 0.45 to 32.51 ng.L⁻¹ in Banyuls-sur-Mer (France). In the Western Mediterranean Sea near the Ebro River mouth, Gomez-Gutierrez *et al.* (2006) found 2.2 to 18.1 ng.L⁻¹ for the sum of PCB 28, 52, 99+101, 149+118, 153, 138, and 180 in the aqueous phase. In otherwise, smaller levels were detected in the superficial seawater of the Western Mediterranean (28 to 63 pg.L⁻¹) (Dachs *et al.*, 1997) and in the surface water of the Venice lagoon (250 to 792 pg.L⁻¹) (Moret *et al.*, 2005).

The total PCB concentrations were maximum at the end of August for location 1 (inside the port) (16.6 ng.L⁻¹) whereas for the other stations, the highest total PCBs concentrations was noted at the surface level: station 2 (15.2 ng.L⁻¹), station 3 (16 ng.L⁻¹), station 4 (18.8 ng.L⁻¹) and station 5 (14.6 ng.L⁻¹), and decreased at the end of October (Figure 2). A similar evolution was found in the Western Mediterranean Sea, where higher values were observed during the dry period from May to August while the concentration of PCBs in aqueous phase decreased in October (Gómez-Gutiérrez *et al.* 2006).

Composition of PCBs in the seawater

Among the 27 investigated PCBs, less chlorinated homologues PCBs 8, 18 were not detected in all samples. Previous studies reported that the loss of less chlorinated PCBs could be attributed to their probable volatilization due to the relatively high temperature of the surface water (Dachs *et al.* 1997), or during analytical procedure (Thompson *et al.* 2002). On the other hand, PCB 195 (heptachloro), PCB 206 (nonachloro) and PCB 209 (decachloro) were not detected in all the water extracts. In fact, several authors have suggested that heavy

congeners are strongly bound to the sediments which explain their absence in water (Bergen *et al.* 1998, Bremle and Larsson 1998)

PCBs profile is characterized by the predominance of PCBs 153 and 138 followed by the 180 and 101 congeners, respectively. This profile is similar to commercial mixtures whose patterns show the presence of congeners 52, 101, 118, 138 and 153 as predominant polychlorinatedbiphenyls (Schulz-bull *et al.* 1998). This suggests that PCBs have been probably introduced from a continental source (river inputs and continental runoff) in addition to the port activities. Indeed, in the Ebro River, high levels (43.17-108.0 ng.L⁻¹) of the total congeners # 77, 101, 105, 118, 126, 138, 153, 156, 167, 169, 170, 180 and 194 were noted by Fernandez *et al.* (1999). In the other hand, Cailleaud *et al.* (2007) have found concentration of total PCBs in water collected at the Seine Estuary ranging from 2.0 to 21.1 ng.L⁻¹. Furthermore, Park *et al.* (2001) have reported that tri-chlorinated congeners were the predominant group in both air and rain. Thus, this difference with PCB congener's profiles in Tamentfoust area suggests a low impact from atmospheric inputs, and may also suggest the presence of non-atmospheric sources of PCBs.

PCBs in Mussels

Mussels have been worldwide used as sentinel organisms for monitoring the biological effects of environment pollution because they accumulate contaminants to a great extent and respond significantly to pollutant exposure, particularly in the Mediterranean Sea (El Nemr *et al.* 2003, Taleb and Boutiba 2007, Taleb *et al.* 2007, Zorita *et al.* 2007, Taleb *et al.* 2009). The PCBs concentrations measured in the mussels collected from Tamentfoust and Surcouf are summarized in Table 7. In order to compare our results with previous studies, the Σ 7 PCBs concentrations were given on the basis of both dry weight and fat content (table 7).

Highly variable individual PCBs concentrations have been measured in mussels collected in both sites. However, the contamination level in mussels collected from the port of Tamentfoust (225.2 ng.g-1d.w.) was nearly twice higher than in those from Surcouf (average S1, S2, and S3: 125.8 ng.g-1d.w.) (Table 7). This could be explained by the fact that, in addition to the continental inputs, Tamentfoust as port has important activities in summer period.

The PCB concentration in mussels, estimated on the basis of dry weight, increases during summer, autumn and winter and strongly decreases during spring. The decrease is related to the spawning of gametes. In fact, seasonal changes in the PCB concentration on the basis of the dry weight were not related to changes in the fat content. Only PCBs on a fat basis were negatively related to fat content, indicating a dilution of PCBs during seasonal fat accumulation and concentration of PCBs during fat utilization, in such a way that the total PCB concentration in the animal remains the same. It seems that, besides reproduction, equilibrium partitioning is the most probable mechanism that determines the PCB content of mussels (Hummel *et al.*, 1990).

Total concentrations of ICES 7 PCBs in samples taken from Surcouf varied with the mussels sizes in the order $S_3 < S_2 < S_1$ (Table 7). The three classes are representative of the global mussels population, the S2 class being the most represented. In fact, the size is in relation to the age of the mussel, which could highlight the phenomenon of bio-accumulation.

The profile of the seven ICES individual PCB in both sites was dominated by PCB 153, 138, 101, and 118 (Figure 3). Similar results have been found in mussels collected in other Mediterranean sites and revealed that according to the degree of chlorination, hexachlorobiphenyls were predominant (Thompson *et al.* 1999, Solé *et al.* 2000, Bayarri *et al.*

2001, Perugini *et al.* 2004, Naso *et al.* 2005). ‘Signature’ characteristic congeners in the environmental matrices are indicative of certain commercial PCB formulations (Jones 1988).

Within the framework of the program of continuous surveillance MED-POL III, organochlorine compounds were studied in mussels *Mytilus galloprovincialis* and *Perna perna* collected between 1985 and 1987 in the Bay of Algiers (Chouikhi *et al.* 1989). The concentrations of PCBs varied from 30.47 to 487.37 ppb fresh weight in *Mytilus galloprovincialis* and from 17.66 to 386.52 ppb fresh weight in *Perna perna*. It should be noted that after twenty years, the rate of PCBs remains still high in mussels from the Bay of Algiers.

The total PCBs concentrations obtained in this investigation were compared with those given for mussels *Mytilus galloprovincialis* which are the most studied species in Mediterranean Sea (Table 8).

Compared with the PCB levels determined in *Mytilus edulis* mussels studied in other regions, our results were in the range of those given for ten stations along the Baltic Sea (23.6-487.1 ng.g⁻¹d.w.) (Lee *et al.* 1996). However, they were higher than the concentrations obtained at Arcachon Bay, France (33.92 ng.g⁻¹d.w. for 20 PCBs) (Thompson *et al.* 1999). The concentrations of PCBs in *Mytilus edulis* mussels collected from 20 locations along the coastal waters of Korea varied from 17 to 1000 ng.g⁻¹ lipid w. (Ramu *et al.* 2007).

In other bivalves, PCBs concentration levels were determined. They varied from 29.0 to 37.6 ng.g⁻¹ ww in *Donax sp* from Egyptian Mediterranean coast and Nile estuary (Abd-allah *et al.* 1998), from 0.960 to 107 µg.kg⁻¹ dw in *Macra Coralina*, whereas in *Tapes decussata*

concentrations ranged from 0.534 to 10.1 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ dw (Khairy 2009). In bivalve *Brachiodontes* sp. from Egyptian Red Sea coast, PCBs concentrations ranged from 6.7 to 66.4 ng.g^{-1} ww (Khaled *et al.* 2004). High concentrations were obtained in *Modiolus auriculatus* and *Donax* sp. collected from the Egyptian Mediterranean coast (8-437 ng.g^{-1} ww) (El-Nemr 2003).

Our results were comparable to some recent studies data given on the basis of fat content. Thus, Deudero *et al.* (2007) have found the sum of the seven ICES PCB congeners ranging from 264 to 3329 ng.g^{-1} lipid w in mussels *Mytilus galloprovincialis* from Balearic Islands (Western Mediterranean), while the total concentrations of 23 PCB congeners measured in Mussel *Dreissena polymorpha* samples collected in the Italian sub alpine great lakes were ranged from 336 to 2509 ng.g^{-1} lipids (Riva *et al.* 2008).

Conclusion

PCB congeners and mussels from Algiers Bay were ranging from trichloro to heptachlorobiphenyl, the most concentrated contaminants being detected in seawater hexa or heptasubstituted. The contamination levels in seawater were moderate in comparison with other regions in the world, but there were high in mussels. Mussels collected from Tamentfoust port were more polluted by PCBs than those collected from Surcouf beach; because in addition to the continental contamination, the port knows intense shipping activity during the summer period. PCBs concentrations in mussels were higher than in seawater, because bivalves are sessile and filter feeding organisms, concentrate contaminants to level above those present in water. Congener distributions in all samples were similar and possibly resembled those of mixtures of the commercial products. These results demonstrate that the PCBs concentrations remain still high in the marine environment of Algiers Bay despite the ban of their production and use. Indeed, in previous study in Tamentfoust region, the concentrations of PCBs were also determined in sediments (Fouial-Djebbar *et al.* 2010); they

were ranged between 0 and 70 ng.g⁻¹. Then, further studies should be conducted for the target compounds on a larger scale and extended for a longer period at different locations in Algerian coast.

Acknowledgements

This study was achieved with the kind assistance of the Laboratory of Physics and Toxicology (LPTC), ISM, UMR 5255 CNRS, University of Bordeaux 1, France. We are grateful to Pr. Hélène BUDZINSKI, Laboratory Director and all her team.

DFD is grateful to the team of "Club Récifs" for their help in collecting samples.

References

Abd-Allah, A. M. A., Hassan, A. A., and A. El-sebae. 1998. Level of chlorinated hydrocarbons in teleost fish and bivalve from Egyptian Mediterranean coast and Nile Estuary. *Lebensm. Unters. Forsch* 206: 25-28.

Alcock, R. E., Behnisch, P. A., Jones, K. C., and H. Hagenmaier. 1998. Dioxine-like PCBs in the environment-human exposure and the significance of sources. *Chemosphere* 37: 1457-1472.

Basheer, C., Obbard, J. P., and H. K. Lee. 2003. Persistent Organic Pollutants in Singapore's Coastal Marine Environment: Part 1, Seawater. *Water, Air, and Soil Pollution* 149: 295-313.

Bayarri, S., Baldassarri, L. T., Iacovella, N., Ferrara, F., and A. di Domenico. 2001. PCDDs, PCDFs, PCBs and DDE in Edible Marine Species from the Adriatic Sea. *Chemosphere* 43: 601-610.

Bazzanti, M., Chiavarini, S., Cremisini, C., and P. Soldati. 1997. Distribution of PCB congeners in aquatic ecosystems: A case study. *Environment International* 23: 799-813.

Bergen, B. J., Rahn, K. A., and W. G. Nelson. 1998. Remediation at a Marine Superfund Site: Superficial Sediment PCB Congener Concentration, Composition, and Redistribution. *Environ. Sci. Technol.* 32 : 3496-3501.

Bodin, N., Burgeot, T., Stanisière, J. Y., Bocquené, G., Menard, D., Minier, C., Boutet, I., Amat, A., Cherel, Y., and H. Budzinski. 2004. Seasonal Variations of a Battery of Biomarkers and Physiological Indices for the Mussel *Mytilus galloprovincialis* Transplanted into The Northwest Mediterranean Sea. *Comparative Biochemistry and Physiology, Part C* 138: 411-427.

Boutiba, Z., Taleb, M. Z., and A. Abi Ayad SMEI. 2003. Etat de la pollution marine de la côte oranaise. Ed. Dar El Gharb, Oran, 69 pp.

Bremle, G., and P. Larsson. 1998. PCB Concentration in Fish in a River System after Remediation of Contaminated Sediment. *Environ. Sci. Technol.* 32: 3492-3495.

Budzinski, H., Baumard, P., Papineau, A., Wise, S., and P. Garrigues. 1996. Focused Microwave-Assisted Extraction of polycyclic aromatic compounds from standard reference materials, sediments and biological tissues. *Polycyclic Aromatic Compounds* 9: 225-232.

Cailleaud, K., Forget-Leray, J., Souissi, S., Hilde, D. LeMenach, K. And H. Budzinski. 2007. Seasonal Variation of Hydrophobic Organic Contaminants Concentrations in the Water-Column of the Seine Estuary and their Transfer to a Planktonic Species *Eurytemora affinis* (Calanoïda, copepoda). Part 1: PCBsand PAHs. *Chemosphere* 70: 270-280.

Carro, N., Garcia, I., and M. Llompart. 2000. Closed-vessel assisted microwave extraction of polychlorinated biphenyls in marine mussels. *Analisis* 28: 720-724.

Chouikhi, A., Naceur, I., and D. Tabti. 1989. Niveaux en Pesticides Organochlorés et en PCB dans les Moules Présentes dans la Baie d'Alger. *Pelagos VII* : 8-10.

Cousteau J. I. (1979). Rapport Préliminaire de l'expédition C.I.E.S.M effectuée par le Navire Calypso pour Contribuer à l'Etablissement d'un « Bulletin de Santé » de la Méditerranée. IV^{es} Journées Etudes Pollutions. *Antalya, C.I.E.S.M.*: 21-31.

Dachs, J., Bayona, J. M., Albaigés. J. (1997). Spatial Distribution, Vertical Profiles and Budget of Organochlorine Compounds in Western Mediterranean Seawater. *Marine Chemistry* 57, 313-324.

Deudero S., Box A., March D., Valencia J. M., Grau A. M., Tinore J., Calvo M., Caixach J. (2007). Organic Compounds Temporal Trends at some Invertebrate Species from the Balearics Western Mediterranean. *Chemosphere* 68, 1650-1659.

Elder D. L., et Villeneuve J. P. (1977). Polychlorinated Biphenyls in Marine Air, Deep Sediments, and Water of the Mediterranean Sea. *Thalassia Jugoslavia* 13, 59-62.

El Nemr A., Said, T. O., Khaled, A., El Sikaily, A. and A. M. A. Abd-Allah. 2003. Polychlorinated Biphenyls and Chlorinated Pesticides in Mussels Collected from the Egyptian Mediterranean Coast. *Bull. Environ. Contamin. Toxicol.* 71: 290-297.

Fernández, M. A., Alonso, C., González, M. J., and L. M. Hernández. 1999. Occurrence of organochlorine insecticides, PCBs and PCB congeners in water and sediments of the Ebro River (Spain). *Chemosphere* 38 : 33-43.

Fouial-Djebbar, D., Badjah Hadj-Ahmed, A.Y., and H. Budzinski. 2010. Determination of organochlorine compounds in coastal marine sediments from the southern west of the Mediterranean Sea. *Int. J. Environ. Sci. Tech.* 7: 271-280.

García-Flor, N., Guitart, C., Bodineau, L. Dachs, J. Bayona, J. M., and J. Albaigés. 2005. Comparison of Sampling Devices for the Determination of Polychlorinated Biphenyls in the Sea Surface Microlayer. *Marine Environmental Research* 59: 255-275.

Gómez-Gutiérrez, A. I., Jover, E., Bodineau, L., Albaigés, J., and J. M. Bayona. 2006. Organic Contaminant Loads into the Western Mediterranean Sea: Estimate of Ebro River Inputs. *Chemosphere*, 65: 224-236.

Gervason, P. 1987. PCB : leurs propriétés et leurs applications dans l'électrotechnique. *Revue Générale de l'Electricité (RGE)* 8 : 5-11.

Hummel, H., Bogaards, R. H., Nieuwenhuise, J., De wolf, L., and J. M. Van Liere. 1990. Spatial and seasonal differences in the PCB content of the mussel *Mytilus edulis*. *The Science of the Total Environment* 92: 155-163.

Jones, K. C. 1988. Determination of Polychlorinated Biphenyls in Human Foodstuffs and Tissue: Suggestions for a Selective Congener Analytical Approach. *Sci. Total Environ.* 68: 141-149.

Juang, D. F., Lee, C. H., and S. C. Hsueh. 2009a. Chlorinated volatile organic compounds found near the water surface of heavily polluted rivers. *Int. J. Environ. Sci. Tech.* 6: 545-556.

Juang, D. F.; Yuan, C. S.; Hsueh, S. C.; Chiou, L. J., (2009b). Distribution of volatile organic compounds around a polluted river. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 6 (1), 91-104.

Khairy, M.A. 2009. Risk Posed by Anthropogenically Driven Toxic Pollutants in Abu Qir Bay, East Alexandria, Egypt. PhD thesis, Technical University of Braunschweig, Germany.

Khaled, A., El Nemr, A., Said, T.O., El-Sikaily, A., and A. M. A. Abd-Allah. 2004. Polychlorinated biphenyls and chlorinated pesticides in mussels from the Egyptian Red Sea coast. *Chemosphere* 54: 1407-1412.

Larid M. (2003). Analyse de la durabilité dans le cadre du PAC " zone côtière Algéroise" (Algérie). Rapport de la première étape. 36 pp.

Lee, K. M., Kruse, H., and O. Wassermann. 1996. Seasonal Fluctuation of Organochlorines in *Mytilus edulis* L. from the South West Baltic Sea. *Chemospher*, 32 : 1883-1895.

Leray, C., Grcic, T., Gutbier, G., and M. Bnouham. 1995. Microwave oven extraction proceduer for lipid analysis in biological samples. *Analusis* 23: 65-67.

Mackay, D., and A. Fraser. 2000. Bioaccumulation of persistent organic chemicals: Mechanisms and models. *Environ. Pollut.* 110: 375-391.

Mann, N., Sinclair, A., Watson, M., and K. O'Dea. 1991. Evaluation of rapid fat determination in meats using the CEM automated analyser. *Food Australia* 43 : 67-68.

Mazet, A. 2002. Effets à long terme de certains polluants sur la reproduction : Impacts des polychlorobiphényles sur les mustélidés. PhD thesis, Ecole Nationale Vétérinaire de Lyon. 103 pp.

Metcalfe, C. D., and G. D. Haffner. 1995. The ecotoxicology of coplanar polychlorinated biphenyls. *Environ. Rev./Dossiers Environ.* 3 : 171-190.

Moret, I., Gambaro, A., Piazza, R., Ferrari, S., and L. Manodori. 2005. Determination of Polychlorobiphenyl Congeners (PCBs) in the Surface Water of the Venice Lagoon. *Marine Pollution Bulletin* 50: 167-174.

Naso, B., Perrone, D., Ferrante, M. C., Bilancione, M., and A. Lucisano. 2005. Persistent Organic Polluants in Edible Marine Species from the Gulf of Naples, Southern Italy. *Science of the Total Environment* 343: 83-95.

PAC (Rapport d'aménagement côtier). 2005. " Zone côtière Algéroise". Protection des sites sensibles naturels marins du secteur Cap Djinet au Mont Chenoua . Impact des activités anthropiques. Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'environnement. République Algérienne démocratique et populaire, 88 pp.

Park, J. S., Wade, T. L., and S. Sweet. 2001. Atmospheric deposition of organochlorine contaminants to Galveston Bay, Texas. *Atmos. Environ.* 35: 3315-3324.

Perugini, M., Cavaliere, M., Giammarino, A., Mazzone, P., Olivieri, V., and M. Amorena. 2004. Levels of Polychlorinated Biphenyls and Organochlorine Pesticides in Some Edible Marine Organisms from the Central Adriatic Sea. *Chemosphere*, 57: 391-400.

Pierard, C., Budzinski, H., and P. Garrigues. 1996. Graine-size distribution of polychlorobiphenyls in coastal sediments. *Environ. Sci. Technol.* 30: 2776-2783.

Ramu, K., Kajiwarra, N., Isobe, T., Takahashi, S., Kim, E. Y., Min, B. Y., WE, S. U., and S., Tanabe. 2007. Spatial distribution and accumulation of brominated flame retardants, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in blue mussels (*Mytilus edulis*) from coastal waters of Korea. *Environ. Pollut.* 148: 562-569.

Riva, C., Binelli, A, and A. Provini. 2008. Evaluation of several priority pollutants in Zebra mussels (*Dreissena polymorpha*) in the largest Italian subalpine lakes. *Environmental Pollution* 151: 652-662.

Safe, S. 1992. Development, Validation and Limitations of Toxic Equivalent Factors. *Chemosphere* 25: 61-64.

Schulz-Bull, D.E., Petrick, G., Bruhn, R., and J.C. Duinker. 1998. Chlorobiphenyls (PCBs) and PAHs in Water Masses of the Northern North Atlantic. *Marine Chemistry* 61: 101-114.

Semroud, R. 1993. Contribution à la connaissance de l'écosystème à *Posidonia oceanica* (L) Delile dans la région d'Alger (Algérie): Etude de quelques compartiments. PhD thesis, Institut des Sciences de la Nature, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, Algérie. 129 pp.

Solé, M., Porte, C., Barcelo, D., and J. Albaiges. 2000. Bivalves Residue Analysis for the Assessment of Coastal Pollution in the Ebro Delta (NW Mediterranean). *Marine Pollution Bulletin* 40 : 746-753.

Taleb, Z.M., Abdelghani, F., and Z. Boutiba. 1997. Accumulation of organochlorine compounds in tissues of common dolphin (*Delphinus delphis*) in Algerian waters. Proceeding of the 11th Annual European Cetaceans Society (ECS) Conference, Stralsund, Germany. 10-12 March.

Taleb, Z. M., Benali, I., Gherras, H., Ykhlef-Allal, A., Bachir-Boudjra, B., Amiard, J. C., and Z. Boutiba. 2009. Biomonitoring of environment pollution on the Algerian west coast using caged mussels *Mytilus galloprovincialis*. *Oceanologia, Polish Academy of Sciences* 51: 63-84.

Taleb, Z. M., Benghali, S., Kaddour, A., and Z. Boutiba. 2007. Monitoring the Biological Effects of Pollution on the Algerian West Coast using Mussels *Mytilus galloprovincialis*. *Oceanologia* 49: 543-564.

Taleb, Z. M. and Z. Boutiba. 1999. The Organchlorine compounds: Threat of the Cetaceans of the Algerian waters, Proceeding of the 13th Annual European Cetaceans Society (ECS) Conference, 05-08 April 1999, Valencia, Spain. 25-30.

Taleb, M. Z. and Z. Boutiba. 2007. La moule *Mytilus galloprovincialis*: bioindicatrice de pollution marine – Cas du port d’Oran. *Sciences & technologie C* 25 : 59-64.

Tapie, N. 2006. Contamination des écosystèmes aquatiques par les PCB et PBDE : Application à l’estuaire de la Gironde. PhD thesis, LPTC UMR 5472, Université Bordeaux I, France.

Tatsukawa, R. and S. Tanabe. 1990. Fate and bioaccumulation of persistent organochlorine compounds in the marine environment. In: Baumgatter DJ, Duedall IW, editors. *Oceanic process in marine pollution* 6: 39-52.

Thompson, S., and H. Budzinski. 2000. Determination of Polychlorinated Biphenyls and Chlorinated Pesticides in Environmental Biological Samples using Focused Microwave-Assisted Extraction. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 76 : 49-60.

Thompson, S., Budzinski, H., Garrigues, P., and J. F. Narbonne. 1999. Comparison of PCB and DDT Distribution Between Water-Column and Sediment-Dwelling Bivalves in Arcachon Bay, France. *Marine Pollution Bulletin* 38 : 655-662.

Villeneuve, J. P., Carvalho, F. P., Fowler, S. W., and C. Cattini. 1999. Levels and Trends of PCBs, Chlorinated Pesticides and Petroleum Hydrocarbons in Mussels from the NW Mediterranean Coast: Comparison of Concentrations in 1973-1974 and 1988-1989. *The Science of Total Environment* 237-238: 57-65.

Zorita, I., Apraiz, I., Ortiz-Zarragoitia, M., Orbera, A., Cancio, I., Soto, M., Marigomez, I., and M. P. Cajaraville. 2007. Assessment of Biological Effects of Environment Pollution along the NW Mediterranean Sea using Mussels as Sentinel Organisms. *Environment pollution* 148: 236-25.

Table 1

Characteristics of Mussels sampled in September 2007 from Tamentfoust port (T) and Surcouf Sea (S₁, S₂, and S₃). Size: S₁ [5 cm-7 cm], S₂ [7 cm-8 cm], S₃ [> 8 cm].

Stations	Classes	Size (cm)	Age (months)	Fresh weight (g)	Fat (%)
Surcouf	S ₁	5- 7	> 24	5.7	7.6
	S ₂	7-8		6.8	13.3
	S ₃	>8		8.9	9 .0
Tamentfoust	T	2-4	>18	0.73	8.4

Table 2

Concentrations (ng.L⁻¹) of congeners and total PCBs in seawater surface (S) and at 2.5 m depth (D) for samples collected from location 1 (Tamentfoust port area) from July to October 2002. Data are means ± SD of three replicates.

Days	0 day		15 th day		30 th day		45 th day		60 th day		85 th day	
	S	D	S	D	S	D	S	D	S	D	S	D
PCB 29	0.7±0.02	0.4±0.01	0.8±0.06	0.5±0.03	0.7±0.03	0.7±0.05	0.5±0.05	0.6±0.05	0.4±0.03	0.7±0.04	0.3±0.02	0.5±0.03
PCB 52	0.5±0.03	0.4±0.03	0.6±0.02	0.6±0.04	0.5±0.02	0.7±0.04	0.5±0.03	0.6±0.02	0.4±0.02	0.5±0.03	0.4±0.02	0.4±0.02
PCB 66	0.5±0.01	0.7±0.05	0.5±0.03	0.6±0.03	0.6±0.06	1.0±0.05	0.8±0.06	0.5±0.03	1.0±0.11	0.9±0.06	0.6±0.05	0.5±0.04
PCB101	0.6±0.05	0.5±0.03	0.5±0.06	0.7±0.05	0.8±0.05	1.2±0.10	0.7±0.03	1.0±0.08	0.4±0.02	0.6±0.04	0.3±0.03	0.8±0.07
PCB 87	0.4±0.02	0.4±0.01	0.2±0.02	0.5±0.02	0.4±0.03	0.5±0.02	0.6±0.04	0.9±0.07	0.3±0.01	0.9±0.05	0.6±0.04	0.5±0.05
PCB 154+77	0.9±0.07	0.5±0.03	0.7±0.04	0.7±0.05	0.8±0.03	1.2±0.07	1.4±0.10	1.2±0.08	1.2±0.10	1.0±0.07	0.9±0.06	0.7±0.06
PCB118	0.6±0.03	0.2±0.02	0.4±0.03	0.6±0.04	0.8±0.05	1.4±0.011	1.0±0.07	0.6±0.05	0.8±0.05	0.5±0.03	0.6±0.04	0.4±0.02
PCB153	1.6±0.11	1.4±0.12	1.8±0.15	1.5±0.13	1.9±0.13	2.8±0.23	1.7±0.13	2.0±0.17	1.6±0.09	1.5±0.12	1.2±0.10	1.0±0.08
PCB138	1.2±0.07	1.1±0.08	1.1±0.07	1.8±0.12	1.3±0.11	2.6±0.18	0.7±0.05	1.9±0.15	1.0±0.07	1.4±0.013	0.6±0.06	0.8±0.06
PCB126	0.4±0.03	nd	0.4±0.02	0.3±0.01	nd	nd	nd	0.3±0.01	0.2±0.02	0.2±0.01	nd	nd
PCB187	0.4±0.03	0.7±0.05	0.4±0.03	0.8±0.05	0.5±0.02	1.0±0.03	0.4±0.01	1.2±0.07	0.5±0.03	0.7±0.05	0.6±0.04	0.7±0.05
PCB128	0.3±0.01	0.4±0.02	0.3±0.01	0.4±0.04	0.4±0.02	0.6±0.04	0.4±0.02	1.0±0.08	0.2±0.01	0.8±0.06	nd	0.5±0.05
PCB180	0.8±0.05	0.8±0.05	1.3±0.09	1.4±0.08	1.1±0.05	1.2±0.08	0.6±0.04	1.3±0.11	0.9±0.06	1.3±0.10	0.7±0.03	0.6±0.03
PCB170	0.5±0.03	0.7±0.04	0.3±0.02	0.9±0.07	0.4±0.02	1.3±0.011	0.4±0.02	1.4±0.10	0.5±0.03	1.0±0.07	0.4±0.02	0.8±0.05
Total PCBs	9.6±0.73	9.5±0.69	9.3±0.66	11.6±1.02	10.2±0.87	16.6±1.13	9.7±0.73	14.5±1.15	9.4±0.81	12.0±0.98	7.0±0.46	7.7±0.62

nd : not detected

Table 3

Concentrations (ng.L⁻¹) of congeners and total PCBs in seawater surface (S) and at 3 m depth (D) for samples collected from location 2 (Tamentfoust port area) from July to October 2002. Data are means $\pm$ SD of three replicates.

Days	0 day		15 th day		30 th day		45 th day		60 th day		85 th day	
	S	D	S	D	S	D	S	D	S	D	S	D
PCB 29	Nd	nd	0.7 $\pm$ 0.05	nd	0.7 $\pm$ 0.04	nd	0.6 $\pm$ 0.02	nd	0.4 $\pm$ 0.05	Nd	nd	nd
PCB 50+28	0.3 $\pm$ 0.02	nd	0.4 $\pm$ 0.06	nd	nd	nd	0.3 $\pm$ 0.04	0.3 $\pm$ 0.04	0.4 $\pm$ 0.05	0.4 $\pm$ 0.02	nd	nd
PCB 52	Nd	0.2 $\pm$ 0.03	0.8 $\pm$ 0.1	0.2 $\pm$ 0.03	0.7 $\pm$ 0.05	0.7 $\pm$ 0.04	0.5 $\pm$ 0.03	0.4 $\pm$ 0.02	0.5 $\pm$ 0.02	0.4 $\pm$ 0.02	nd	nd
PCB 44	0.5 $\pm$ 0.03	nd	0.5 $\pm$ 0.03	0.4 $\pm$ 0.04	0.4 $\pm$ 0.03	nd	0.4 $\pm$ 0.02	0.3 $\pm$ 0.01	0.3 $\pm$ 0.01	0.2 $\pm$ 0.01	nd	nd
PCB 66	0.1 $\pm$ 0.01	1.0 $\pm$ 0.13	0.4 $\pm$ 0.01	0.7 $\pm$ 0.05	0.5 $\pm$ 0.03	1.2 $\pm$ 0.08	0.3 $\pm$ 0.02	0.7 $\pm$ 0.04	0.2 $\pm$ 0.01	0.5 $\pm$ 0.03	nd	nd
PCB101	0.7 $\pm$ 0.02	1.2 $\pm$ 0.07	0.7 $\pm$ 0.04	1.0 $\pm$ 0.05	1.0 $\pm$ 0.07	1.2 $\pm$ 0.09	0.6 $\pm$ 0.03	1.1 $\pm$ 0.08	0.7 $\pm$ 0.02	1.0 $\pm$ 0.06	0.4 $\pm$ 0.02	0.6 $\pm$ 0.02
PCB 87	0.6 $\pm$ 0.03	0.4 $\pm$ 0.02	0.4 $\pm$ 0.02	0.3 $\pm$ 0.01	0.4 $\pm$ 0.01	0.4 $\pm$ 0.03	0.5 $\pm$ 0.02	0.3 $\pm$ 0.01	0.4 $\pm$ 0.02	0.4 $\pm$ 0.01	nd	nd
PCB 154+77	0.5 $\pm$ 0.03	0.8 $\pm$ 0.02	0.8 $\pm$ 0.03	0.7 $\pm$ 0.03	1.2 $\pm$ 0.05	1.0 $\pm$ 0.04	0.7 $\pm$ 0.03	0.9 $\pm$ 0.04	0.5 $\pm$ 0.01	0.7 $\pm$ 0.02	0.2 $\pm$ 0.01	0.5 $\pm$ 0.02
PCB118	0.2 $\pm$ 0.01	0.4 $\pm$ 0.03	0.2 $\pm$ 0.02	0.4 $\pm$ 0.02	0.3 $\pm$ 0.01	0.4 $\pm$ 0.02	0.2 $\pm$ 0.01	0.4 $\pm$ 0.02	0.3 $\pm$ 0.02	0.4 $\pm$ 0.03	0.3 $\pm$ 0.01	0.3 $\pm$ 0.01
PCB153	0.8 $\pm$ 0.03	1.5 $\pm$ 0.11	1.3 $\pm$ 0.09	1.7 $\pm$ 0.12	3.0 $\pm$ 0.21	2.1 $\pm$ 0.13	0.8 $\pm$ 0.04	1.4 $\pm$ 0.11	1.0 $\pm$ 0.07	1.1 $\pm$ 0.05	0.6 $\pm$ 0.02	0.8 $\pm$ 0.03
PCB138	1.9 $\pm$ 0.12	1.4 $\pm$ 0.11	1.6 $\pm$ 0.14	1.5 $\pm$ 0.08	3.2 $\pm$ 0.18	2.4 $\pm$ 0.12	2.1 $\pm$ 0.11	1.5 $\pm$ 0.09	1.6 $\pm$ 0.09	1.2 $\pm$ 0.06	0.9 $\pm$ 0.05	0.8 $\pm$ 0.04
PCB126	0.4 $\pm$ 0.01	0.3 $\pm$ 0.01	0.3 $\pm$ 0.01	0.3 $\pm$ 0.02	0.3 $\pm$ 0.01	0.4 $\pm$ 0.03	0.4 $\pm$ 0.03	0.3 $\pm$ 0.01	0.2 $\pm$ 0.02	0.2 $\pm$ 0.01	nd	nd
PCB187	0.8 $\pm$ 0.03	0.4 $\pm$ 0.02	0.6 $\pm$ 0.03	0.4 $\pm$ 0.02	0.6 $\pm$ 0.02	0.5 $\pm$ 0.01	0.7 $\pm$ 0.02	0.5 $\pm$ 0.03	0.8 $\pm$ 0.02	0.5 $\pm$ 0.02	0.4 $\pm$ 0.01	0.4 $\pm$ 0.01
PCB128	0.6 $\pm$ 0.02	0.3 $\pm$ 0.01	0.5 $\pm$ 0.01	0.3 $\pm$ 0.01	0.8 $\pm$ 0.03	0.3 $\pm$ 0.02	0.8 $\pm$ 0.04	0.4 $\pm$ 0.01	0.6 $\pm$ 0.02	0.3 $\pm$ 0.02	0.5 $\pm$ 0.02	0.1 $\pm$ 0.05
PCB180	0.3 $\pm$ 0.02	0.5 $\pm$ 0.03	0.5 $\pm$ 0.03	0.7 $\pm$ 0.02	0.6 $\pm$ 0.01	0.7 $\pm$ 0.03	0.5 $\pm$ 0.02	0.7 $\pm$ 0.04	0.4 $\pm$ 0.03	0.5 $\pm$ 0.02	0.3 $\pm$ 0.01	0.4 $\pm$ 0.02
PCB170	0.6 $\pm$ 0.03	0.4 $\pm$ 0.01	0.6 $\pm$ 0.02	0.4 $\pm$ 0.01	1.0 $\pm$ 0.07	0.8 $\pm$ 0.04	0.7 $\pm$ 0.02	0.6 $\pm$ 0.03	1.0 $\pm$ 0.04	0.5 $\pm$ 0.02	0.4 $\pm$ 0.01	0.5 $\pm$ 0.01
Total PCBs	9.0 $\pm$ 0.58	9.3 $\pm$ 0.70	10.3 $\pm$ 0.53	9.4 $\pm$ 0.61	15.2 $\pm$ 0.8	12.1 $\pm$ 0.72	10.4 $\pm$ 0.62	10.1 $\pm$ 0.59	10.0 $\pm$ 0.48	8.8 $\pm$ 0.53	4.0 $\pm$ 0.32	4.4 $\pm$ 0.35

nd : not detected

Table 4

Concentrations (ng.L⁻¹) of congeners and total PCBs in seawater surface (S) and at 10 m depth (D) for samples collected from location 3 (Tamentfoust port area) from July to October 2002. Data are means $\pm$ SD of three replicates.

Days	0 day		15 th day		30 th day		45 th day		60 th day		85 th day	
	S	D	S	D	S	D	S	D	S	D	S	D
PCB 29	0.1 $\pm$ 0.03	0.3 $\pm$ 0.03	0.1 $\pm$ 0.01	0.3 $\pm$ 0.01	0.2 $\pm$ 0.01	0.3 $\pm$ 0.02	0.3 $\pm$ 0.02	0.2 $\pm$ 0.02	0.2 $\pm$ 0.01	0.2 $\pm$ 0.01	0.1 $\pm$ 0.01	0.1 $\pm$ 0.02
PCB 50+28	0.4 $\pm$ 0.02	0.4 $\pm$ 0.05	0.5 $\pm$ 0.04	0.5 $\pm$ 0.03	0.6 $\pm$ 0.05	0.7 $\pm$ 0.03	0.8 $\pm$ 0.06	0.5 $\pm$ 0.02	0.6 $\pm$ 0.05	0.5 $\pm$ 0.03	0.3 $\pm$ 0.02	0.4 $\pm$ 0.01
PCB 52	0.4 $\pm$ 0.02	0.9 $\pm$ 0.07	0.4 $\pm$ 0.03	0.5 $\pm$ 0.03	1.0 $\pm$ 0.12	0.6 $\pm$ 0.02	0.9 $\pm$ 0.08	0.6 $\pm$ 0.04	0.6 $\pm$ 0.05	0.5 $\pm$ 0.04	0.5 $\pm$ 0.4	0.5 $\pm$ 0.03
PCB 44	0.1 $\pm$ 0.01	0.2 $\pm$ 0.01	0.2 $\pm$ 0.01	nd	Nd	nd	0.3 $\pm$ 0.04	nd	0.3 $\pm$ 0.02	Nd	0.3 $\pm$ 0.02	nd
PCB 66	0.4 $\pm$ 0.01	0.7 $\pm$ 0.03	0.5 $\pm$ 0.03	0.3 $\pm$ 0.02	0.6 $\pm$ 0.03	0.4 $\pm$ 0.03	0.4 $\pm$ 0.03	0.4 $\pm$ 0.03	0.6 $\pm$ 0.05	0.5 $\pm$ 0.04	0.4 $\pm$ 0.02	0.4 $\pm$ 0.02
PCB101	0.9 $\pm$ 0.04	1.1 $\pm$ 0.08	0.7 $\pm$ 0.05	0.7 $\pm$ 0.04	1.2 $\pm$ 0.09	0.6 $\pm$ 0.07	0.9 $\pm$ 0.04	1.4 $\pm$ 0.08	1.1 $\pm$ 0.07	1.0 $\pm$ 0.08	0.8 $\pm$ 0.05	0.7 $\pm$ 0.04
PCB 87	0.3 $\pm$ 0.02	0.4 $\pm$ 0.02	0.3 $\pm$ 0.02	0.2 $\pm$ 0.02	1.0 $\pm$ 0.07	0.4 $\pm$ 0.03	0.7 $\pm$ 0.05	0.6 $\pm$ 0.05	1.0 $\pm$ 0.08	0.4 $\pm$ 0.05	0.4 $\pm$ 0.03	0.4 $\pm$ 0.02
PCB 154+77	0.9 $\pm$ 0.07	2.4 $\pm$ 0.15	0.7 $\pm$ 0.04	1.4 $\pm$ 0.06	1.0 $\pm$ 0.06	2.2 $\pm$ 0.15	1.2 $\pm$ 0.10	2.2 $\pm$ 0.16	1.0 $\pm$ 0.07	2.3 $\pm$ 0.13	0.6 $\pm$ 0.07	2.0 $\pm$ 0.12
PCB118	0.6 $\pm$ 0.04	0.3 $\pm$ 0.02	0.5 $\pm$ 0.02	0.4 $\pm$ 0.03	1.0 $\pm$ 0.06	0.6 $\pm$ 0.06	0.6 $\pm$ 0.04	0.2 $\pm$ 0.01	0.5 $\pm$ 0.03	0.3 $\pm$ 0.03	0.3 $\pm$ 0.02	0.3 $\pm$ 0.02
PCB153	2.0 $\pm$ 0.11	0.6 $\pm$ 0.04	1.9 $\pm$ 0.15	1.8 $\pm$ 0.08	1.8 $\pm$ 0.07	1.2 $\pm$ 0.11	1.5 $\pm$ 0.11	1.5 $\pm$ 0.09	1.1 $\pm$ 0.04	1.1 $\pm$ 0.09	1.1 $\pm$ 0.08	1.0 $\pm$ 0.07
PCB138	2.1 $\pm$ 0.09	0.8 $\pm$ 0.05	1.9 $\pm$ 0.12	1.7 $\pm$ 0.09	2.6 $\pm$ 0.10	1.2 $\pm$ 0.10	1.4 $\pm$ 0.08	1.6 $\pm$ 0.10	1.2 $\pm$ 0.05	1.4 $\pm$ 0.11	1.0 $\pm$ 0.07	0.9 $\pm$ 0.06
PCB126	0.2 $\pm$ 0.01	Nd	0.1 $\pm$ 0.01	0.3 $\pm$ 0.02	0.2 $\pm$ 0.01	0.2 $\pm$ 0.01	0.3 $\pm$ 0.01	nd	0.2 $\pm$ 0.02	Nd	nd	nd
PCB187	0.5 $\pm$ 0.03	0.5 $\pm$ 0.03	0.6 $\pm$ 0.03	0.6 $\pm$ 0.04	1.0 $\pm$ 0.07	0.4 $\pm$ 0.01	0.6 $\pm$ 0.04	0.4 $\pm$ 0.03	0.7 $\pm$ 0.05	0.4 $\pm$ 0.03	0.6 $\pm$ 0.04	0.4 $\pm$ 0.01
PCB128	0.5 $\pm$ 0.02	0.5 $\pm$ 0.02	0.4 $\pm$ 0.03	0.4 $\pm$ 0.03	0.6 $\pm$ 0.02	0.3 $\pm$ 0.02	0.4 $\pm$ 0.02	0.2 $\pm$ 0.02	0.4 $\pm$ 0.03	0.3 $\pm$ 0.03	0.2 $\pm$ 0.02	0.3 $\pm$ 0.02
PCB180	0.5 $\pm$ 0.02	0.4 $\pm$ 0.03	0.6 $\pm$ 0.04	0.9 $\pm$ 0.05	0.8 $\pm$ 0.03	0.7 $\pm$ 0.05	0.7 $\pm$ 0.04	0.9 $\pm$ 0.05	0.7 $\pm$ 0.05	0.7 $\pm$ 0.04	0.5 $\pm$ 0.03	0.5 $\pm$ 0.05
PCB170	0.7 $\pm$ 0.04	0.4 $\pm$ 0.03	1.0 $\pm$ 0.07	0.4 $\pm$ 0.03	1.0 $\pm$ 0.07	0.5 $\pm$ 0.03	0.8 $\pm$ 0.06	0.4 $\pm$ 0.03	0.7 $\pm$ 0.04	0.4 $\pm$ 0.03	0.6 $\pm$ 0.04	0.3 $\pm$ 0.03
Total PCBs	11.2 $\pm$ 0.88	9.9 $\pm$ 0.71	10.7 $\pm$ 0.76	10.9 $\pm$ 0.83	16 $\pm$ 1.10	10.4 $\pm$ 0.82	12.2 $\pm$ 1.0	11.3 $\pm$ 0.89	11.3 $\pm$ 0.88	10.1 $\pm$ 0.75	8.0 $\pm$ 0.52	8.2 $\pm$ 0.64

nd : not detected.

Table 5

Concentrations (ng.L⁻¹) of congeners and total PCBs in seawater surface (S) and at 10 m depth (D) for samples collected from location 4 (Tamentfoust port area) from July to October 2002. Data are means $\pm$ SD of three replicates.

Days	0 day		15 th day		30 th day		45 th day		60 th day		85 th day	
	S	D	S	D	S	D	S	D	S	D	S	D
PCB 29	0.4 $\pm$ 0.03	1.0 $\pm$ 0.08	0.5 $\pm$ 0.03	0.9 $\pm$ 0.04	0.4 $\pm$ 0.01	1.1 $\pm$ 0.07	0.4 $\pm$ 0.04	1.0 $\pm$ 0.06	0.3 $\pm$ 0.02	0.9 $\pm$ 0.08	0.3 $\pm$ 0.02	0.9 $\pm$ 0.03
PCB 50+28	0.6 $\pm$ 0.02	0.7 $\pm$ 0.05	0.7 $\pm$ 0.05	1.0 $\pm$ 0.07	0.9 $\pm$ 0.05	0.8 $\pm$ 0.06	1.1 $\pm$ 0.09	1.1 $\pm$ 0.07	1.0 $\pm$ 0.06	0.9 $\pm$ 0.04	0.7 $\pm$ 0.05	0.8 $\pm$ 0.03
PCB 52	0.6 $\pm$ 0.04	0.7 $\pm$ 0.06	0.7 $\pm$ 0.03	0.8 $\pm$ 0.05	0.7 $\pm$ 0.05	1.2 $\pm$ 0.03	0.6 $\pm$ 0.04	1.1 $\pm$ 0.12	0.7 $\pm$ 0.03	1.0 $\pm$ 0.06	0.6 $\pm$ 0.06	1.0 $\pm$ 0.07
PCB 44	Nd	0.5 $\pm$ 0.02	nd	0.4 $\pm$ 0.03	0.3 $\pm$ 0.02	0.4 $\pm$ 0.03	nd	nd	nd	Nd	nd	nd
PCB 66	0.5 $\pm$ 0.03	0.3 $\pm$ 0.01	0.8 $\pm$ 0.06	0.2 $\pm$ 0.01	1.0 $\pm$ 0.06	0.3 $\pm$ 0.01	0.3 $\pm$ 0.02	0.1 $\pm$ 0.01	0.3 $\pm$ 0.02	0.4 $\pm$ 0.01	0.3 $\pm$ 0.04	0.2 $\pm$ 0.02
PCB101	0.3 $\pm$ 0.01	1.4 $\pm$ 0.11	1.0 $\pm$ 0.08	0.7 $\pm$ 0.04	1.2 $\pm$ 0.05	0.6 $\pm$ 0.04	1.1 $\pm$ 0.08	0.5 $\pm$ 0.03	0.7 $\pm$ 0.04	0.8 $\pm$ 0.02	0.7 $\pm$ 0.06	0.6 $\pm$ 0.07
PCB 87	0.2 $\pm$ 0.01	0.4 $\pm$ 0.03	0.4 $\pm$ 0.03	0.2 $\pm$ 0.01	0.5 $\pm$ 0.03	0.3 $\pm$ 0.02	0.4 $\pm$ 0.02	0.4 $\pm$ 0.03	0.4 $\pm$ 0.03	0.4 $\pm$ 0.05	0.4 $\pm$ 0.03	0.5 $\pm$ 0.03
PCB 154+77	0.8 $\pm$ 0.05	1.0 $\pm$ 0.06	2.1 $\pm$ 0.09	0.8 $\pm$ 0.05	1.5 $\pm$ 0.08	1.3 $\pm$ 0.10	1.5 $\pm$ 0.12	1.4 $\pm$ 0.10	1.4 $\pm$ 0.11	2.0 $\pm$ 0.12	1.4 $\pm$ 0.11	1.3 $\pm$ 0.10
PCB153	1.4 $\pm$ 0.09	1.5 $\pm$ 0.06	2.2 $\pm$ 0.07	1.2 $\pm$ 0.08	3.4 $\pm$ 0.21	0.9 $\pm$ 0.05	1.7 $\pm$ 0.13	1.6 $\pm$ 0.12	1.4 $\pm$ 0.15	0.9 $\pm$ 0.06	1.0 $\pm$ 0.12	0.6 $\pm$ 0.02
PCB138	1.6 $\pm$ 0.11	1.5 $\pm$ 0.12	2.1 $\pm$ 0.04	1.4 $\pm$ 0.11	3.5 $\pm$ 0.25	1.6 $\pm$ 0.12	1.9 $\pm$ 0.11	1.4 $\pm$ 0.09	1.4 $\pm$ 0.12	0.9 $\pm$ 0.04	0.8 $\pm$ 0.05	0.7 $\pm$ 0.03
PCB126	0.4 $\pm$ 0.02	0.3 $\pm$ 0.02	0.5 $\pm$ 0.04	0.5 $\pm$ 0.04	0.4 $\pm$ 0.03	nd	0.3 $\pm$ 0.01	nd	nd	Nd	nd	nd
PCB187	0.3 $\pm$ 0.01	0.5 $\pm$ 0.03	0.6 $\pm$ 0.07	0.5 $\pm$ 0.04	0.7 $\pm$ 0.05	0.6 $\pm$ 0.05	0.6 $\pm$ 0.04	0.5 $\pm$ 0.04	0.2 $\pm$ 0.02	0.2 $\pm$ 0.02	nd	nd
PCB128	0.2 $\pm$ 0.02	0.3 $\pm$ 0.02	0.4 $\pm$ 0.03	0.2 $\pm$ 0.01	0.5 $\pm$ 0.02	0.4 $\pm$ 0.04	0.3 $\pm$ 0.02	0.3 $\pm$ 0.01	0.2 $\pm$ 0.02	0.2 $\pm$ 0.02	nd	nd
PCB180	0.5 $\pm$ 0.03	1.0 $\pm$ 0.06	0.5 $\pm$ 0.02	0.6 $\pm$ 0.04	1.5 $\pm$ 0.04	0.7 $\pm$ 0.04	1.3 $\pm$ 0.11	0.8 $\pm$ 0.05	1.1 $\pm$ 0.08	0.5 $\pm$ 0.04	0.7 $\pm$ 0.03	0.3 $\pm$ 0.01
PCB170	0.6 $\pm$ 0.02	0.3 $\pm$ 0.01	0.7 $\pm$ 0.02	0.4 $\pm$ 0.03	1.0 $\pm$ 0.07	nd	0.9 $\pm$ 0.06	0.3 $\pm$ 0.02	0.8 $\pm$ 0.06	0.2 $\pm$ 0.02	0.6 $\pm$ 0.02	nd
Total PCBs	9.1 $\pm$ 0.75	12.4 $\pm$ 1.07	14.0 $\pm$ 1.12	10.6 $\pm$ 0.78	18.8 $\pm$ 1.34	10.2 $\pm$ 0.76	14.5 $\pm$ 1.11	12.2 $\pm$ 0.94	11.3 $\pm$ 0.97	10.0 $\pm$ 0.81	8.1 $\pm$ 0.65	7.2 $\pm$ 0.58

nd : not detected

Table 6

Concentrations (ng.L⁻¹) of congeners and total PCBs (in seawater surface (S) and at 3 m depth (D) for samples collected from location 5 (Tamentfoust area) from July to October 2002. Data are means $\pm$ SD of three replicates.

Days	0 day		15 th day		30 th day		45 th day		60 th day		85 th day	
	S	D	S	D	S	D	S	D	S	D	S	D
PCB 29	0.7 $\pm$ 0.03	0.3 $\pm$ 0.01	1.0 $\pm$ 0.06	0.3 $\pm$ 0.04	1.0 $\pm$ 0.07	0.2 $\pm$ 0.02	0.8 $\pm$ 0.07	0.3 $\pm$ 0.02	1.0 $\pm$ 0.07	Nd	1.0 $\pm$ 0.05	nd
PCB 52	0.2 $\pm$ 0.02	0.3 $\pm$ 0.03	0.2 $\pm$ 0.01	0.3 $\pm$ 0.03	0.4 $\pm$ 0.03	nd $\pm$	nd	nd	0.2 $\pm$ 0.02	Nd	Nd	nd
PCB 66	0.2 $\pm$ 0.01	0.4 $\pm$ 0.03	0.4 $\pm$ 0.03	0.4 $\pm$ 0.03	0.6 $\pm$ 0.02	0.4 $\pm$ 0.03	0.5 $\pm$ 0.02	0.8 $\pm$ 0.05	0.4 $\pm$ 0.03	1.0 $\pm$ 0.11	0.4 $\pm$ 0.03	0.3 $\pm$ 0.02
PCB 101	0.6 $\pm$ 0.02	1.3 $\pm$ 0.11	0.8 $\pm$ 0.04	0.7 $\pm$ 0.05	1.0 $\pm$ 0.1	1.2 $\pm$ 0.10	0.7 $\pm$ 0.03	1.2 $\pm$ 0.11	0.6 $\pm$ 0.05	0.5 $\pm$ 0.04	0.6 $\pm$ 0.01	0.7 $\pm$ 0.05
PCB 87	0.4 $\pm$ 0.04	0.4 $\pm$ 0.05	0.3 $\pm$ 0.02	0.2 $\pm$ 0.01	0.3 $\pm$ 0.01	0.2 $\pm$ 0.03	nd	0.2 $\pm$ 0.02	0.2 $\pm$ 0.01	0.3 $\pm$ 0.01	nd	nd
PCB 154+77	0.6 $\pm$ 0.05	0.8 $\pm$ 0.03	0.6 $\pm$ 0.05	0.7 $\pm$ 0.04	0.5 $\pm$ 0.02	0.8 $\pm$ 0.03	0.5 $\pm$ 0.01	0.6 $\pm$ 0.02	0.6 $\pm$ 0.04	0.4 $\pm$ 0.03	0.3 $\pm$ 0.01	0.4 $\pm$ 0.03
PCB 118	0.3 $\pm$ 0.03	0.7 $\pm$ 0.05	0.4 $\pm$ 0.03	0.4 $\pm$ 0.02	0.4 $\pm$ 0.02	0.4 $\pm$ 0.03	nd	0.3 $\pm$ 0.01	0.2 $\pm$ 0.02	0.4 $\pm$ 0.03	0.1 $\pm$ 0.02	0.5 $\pm$ 0.03
PCB 153	1.1 $\pm$ 0.05	1.9 $\pm$ 0.13	1.8 $\pm$ 0.11	1.6 $\pm$ 0.06	3.8 $\pm$ 0.42	1.6 $\pm$ 0.12	2.9 $\pm$ 0.21	1.6 $\pm$ 0.13	1.9 $\pm$ 0.09	1.3 $\pm$ 0.11	1.4 $\pm$ 0.04	0.9 $\pm$ 0.02
PCB 138	0.7 $\pm$ 0.04	1.9 $\pm$ 0.12	1.7 $\pm$ 0.13	1.4 $\pm$ 0.06	3.7 $\pm$ 0.36	1.9 $\pm$ 0.13	2.7 $\pm$ 0.32	1.5 $\pm$ 0.07	1.7 $\pm$ 0.12	1.2 $\pm$ 0.08	1.0 $\pm$ 0.03	1.1 $\pm$ 0.05
PCB 126	nd	0.4 $\pm$ 0.04	0.4 $\pm$ 0.02	0.5 $\pm$ 0.03	0.4 $\pm$ 0.01	0.5 $\pm$ 0.05	0.1 $\pm$ 0.01	0.1 $\pm$ 0.01	0.3 $\pm$ 0.02	Nd	nd	nd
PCB 187	0.4 $\pm$ 0.01	0.6 $\pm$ 0.02	0.6 $\pm$ 0.05	0.4 $\pm$ 0.03	0.6 $\pm$ 0.02	0.6 $\pm$ 0.05	0.2 $\pm$ 0.01	0.4 $\pm$ 0.03	0.2 $\pm$ 0.02	0.2 $\pm$ 0.01	nd	nd
PCB 128	0.3 $\pm$ 0.02	0.4 $\pm$ 0.03	0.4 $\pm$ 0.04	0.3 $\pm$ 0.02	0.4 $\pm$ 0.03	0.3 $\pm$ 0.02	0.1 $\pm$ 0.01	0.2 $\pm$ 0.02	0.4 $\pm$ 0.03	0.3 $\pm$ 0.01	nd	nd
PCB 180	0.4 $\pm$ 0.03	0.7 $\pm$ 0.06	0.7 $\pm$ 0.06	0.7 $\pm$ 0.03	0.8 $\pm$ 0.05	0.9 $\pm$ 0.03	0.5 $\pm$ 0.03	0.8 $\pm$ 0.06	0.5 $\pm$ 0.02	0.6 $\pm$ 0.04	0.4 $\pm$ 0.01	0.6 $\pm$ 0.05
PCB 170	0.3 $\pm$ 0.02	0.4 $\pm$ 0.03	0.5 $\pm$ 0.02	0.4 $\pm$ 0.03	0.5 $\pm$ 0.03	0.6 $\pm$ 0.02	0.3 $\pm$ 0.02	0.5 $\pm$ 0.02	0.3 $\pm$ 0.02	0.5 $\pm$ 0.03	0.3 $\pm$ 0.02	0.5 $\pm$ 0.03
Total PCBs	6.6 $\pm$ 0.52	10.4 $\pm$ 0.85	10.2 $\pm$ 0.83	8.4 $\pm$ 0.56	14.6 $\pm$ 1.07	9.6 $\pm$ 0.87	9.7 $\pm$ 0.77	8.7 $\pm$ 0.56	8.7 $\pm$ 0.64	6.7 $\pm$ 0.47	5.5 $\pm$ 0.43	5 $\pm$ 0.37

nd : not detected

Table 7

Concentrations of individuals PCBs (ng.g⁻¹ dw) and total PCBs (ng.g⁻¹ d.w. and ng.g⁻¹ lipids weight) in Mussels collected in September 2007 from Tamentfoust port (T) and Surcouf. Size: S₁ [5 cm-7 cm], S₂ [7 cm-8 cm], S₃ [> 8 cm].

Stations	Surcouf			Tamentfoust port
PCBs	S ₁	S ₂	S ₃	T
50+28	4.3 ± 0.2	2.7 ± 0.1	2.9 ± 0.1	6.8 ± 0.8
52	2.7 ± 0.1	2.7 ± 0.1	3.9 ± 0.2	10.0 ± 1.1
101	12.7 ± 0.6	37.8 ± 4.2	36.5 ± 3.5	42.1 ± 5.0
118	12.7 ± 0.6	21.0 ± 3.0	36.1 ± 4.0	18.7 ± 2.0
153	20.3 ± 3.0	20.6 ± 3.1	42.8 ± 4.6	96.4 ± 8.2
138	16.5 ± 1.2	24.3 ± 3.5	50.6 ± 5.5	75.8 ± 6.7
180	3.2 ± 0.3	3.3 ± 0.4	13.1 ± 0.7	17.5 ± 1.4
Σ 7PCBs	64.2 ± 6.2 ^a	127.5 ± 12.6 ^b	185.8 ± 15.3 ^c	222.2 ± 20.4 ^d
Σ 7PCBs*	844.7 ± 42.5 ^e	958.6 ± 80.6 ^f	2064.4 ± 125.0 ^g	2681.0 ± 136.2 ^h

Σ7PCBs* concentrations in ng.g⁻¹ lipids weight.

Data are means ± SD of three replicates.

The significance of differences was determined using Student's test (P<0.05). Significant differences between values are indicated by different letters (^{a, b, c, d, e, f, g, h}).

Table 8

Total concentrations of PCBs in mussels *Mytilus galloprovincialis* in the Mediterranean Sea reported by some authors.

Locations	PCBs (ng.g ⁻¹ dw)	References
Algeria	64.2 – 225.2	This work (<i>Mytilus edulis</i>)
France	nd - 584.8	(Villeneuve <i>et al.</i> 1999, Bodin <i>et al.</i> 2004, Zorita <i>et al.</i> , 2007)
Italy	39 – 343	(Villeneuve <i>et al.</i> 1999, Zorita <i>et al.</i> , 2007)

nd: not detected

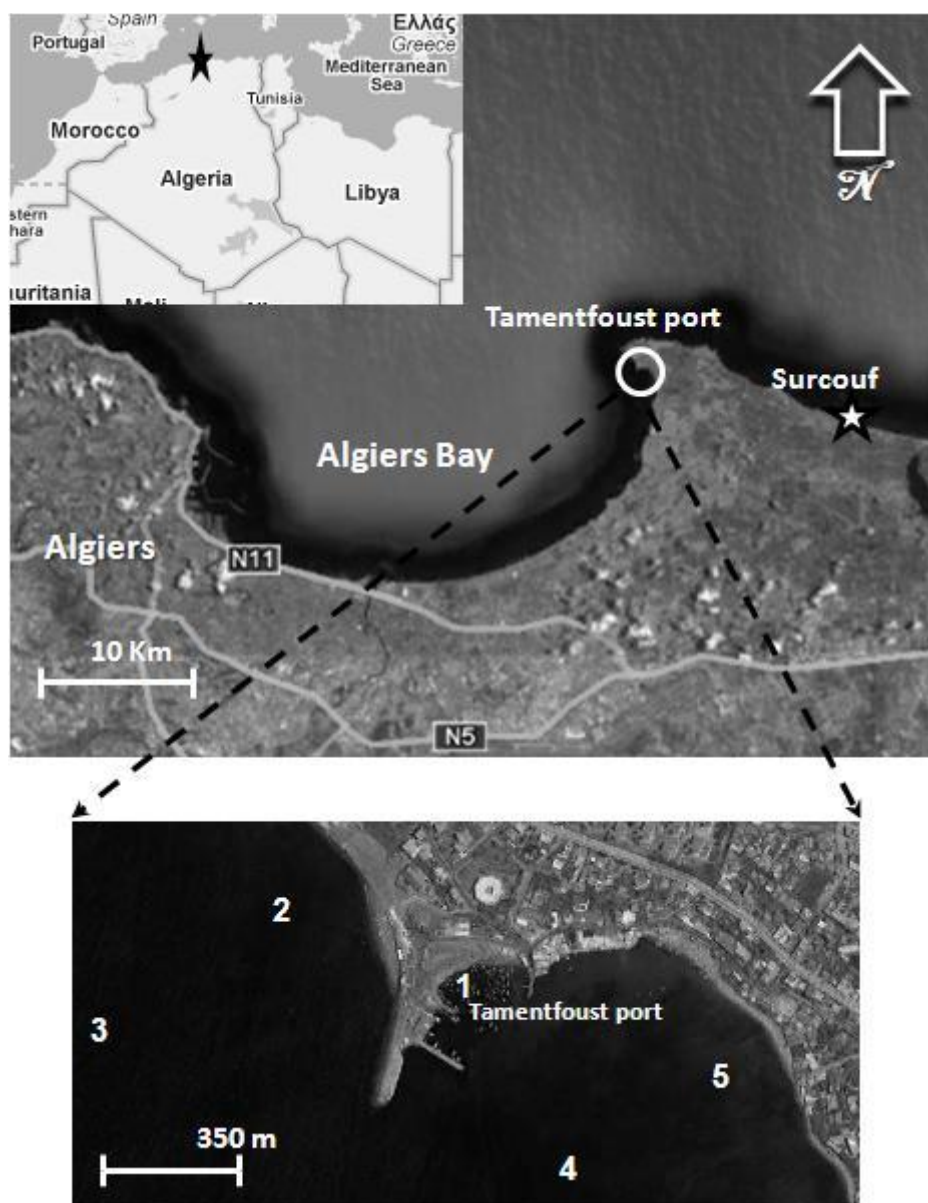


Figure 1

Region and sampling locations. Water at surface and at different depth were sampled in stations 1, 2, 3, 4 and 5 of Tamentfoust port area from July to October 2002. Mussels were collected from Surcouf (Size S_1 , S_2 and S_3) and Tamentfoust port (T) in September 2007.

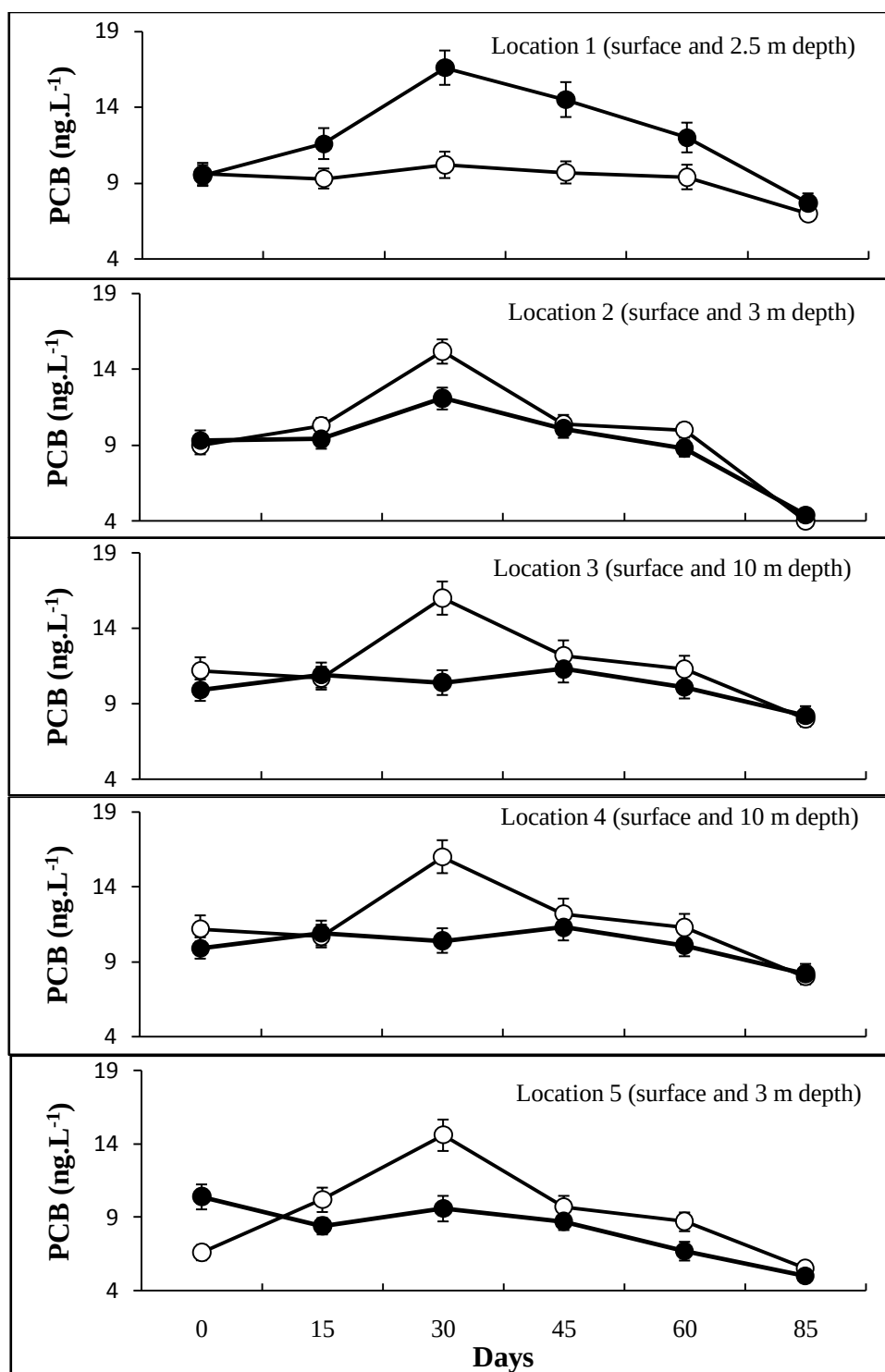


Figure 2

Total PCBs concentrations (ng.L⁻¹) in seawater at different dates from July to October 2002. Open circle, surface of water and close circle, depth at different level. Bars represent the means $\pm$ SD of three replicates.

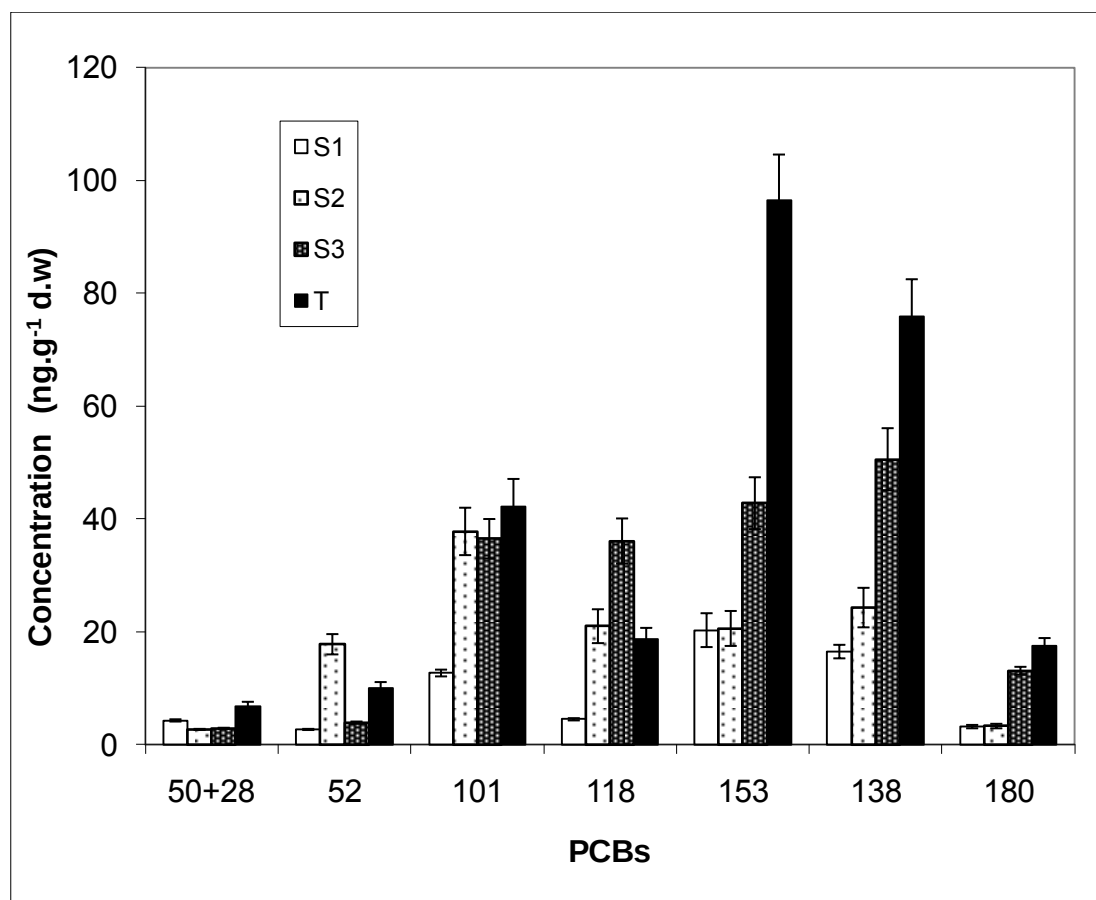


Figure 3

Concentrations ($\text{ng.g}^{-1} \text{ dw}$) of the seven ICES individual PCB in Mussels collected in September 2007 from Tamentfoust port (T) and Surcouf Sea (S_1 , S_2 , S_3). Size: S_1 [5 cm-7 cm], S_2 [7 cm-8 cm], S_3 [> 8 cm]. Bars represent the means $\pm$ SD of three replicates.

List of figures captions

Figure 1: Region and sampling locations. Water at surface and at different depth were sampled in stations 1, 2, 3, 4 and 5 of Tamentfoust port area from July to October 2002. Mussels were collected from Surcouf (Size S_1 , S_2 and S_3) and Tamentfoust port (T) in September 2007.

Figure 2: Total PCBs concentrations (ng.L^{-1}) in seawater at different dates from July to October 2002. Open circle, surface of water and close circle, depth at different level. Bars represent the means $\pm$ SD of three replicates.

Figure 3: Concentrations (ng.g^{-1} dw) of the seven ICES individual PCB in Mussels collected in September 2007 from Tamentfoust port (T) and Surcouf Sea (S_1 , S_2 , S_3). Size: S_1 [5 cm-7 cm], S_2 [7 cm-8 cm], S_3 [> 8 cm]. Bars represent the means $\pm$ SD of three replicates.