

A STUDY OF THE POLLUTING FACTORS OF THE AQUATIC ENVIRONMENT AND THEIR INFLUENCE UPON FISHES*

ÉTUDE DES FACTEURS POLLUANTS DE L'ENVIRONNEMENT AQUATIQUE ET LEUR INFLUENCE SUR LES POISSONS

**Elpida Paltenea^{1*}, Neculai Patriche¹, Margareta Zara²,
Elena Mocanu¹, Aida Vasile²**

¹*ICDEAPA Galați, 54 Rue Portului, 800211 Galați, Roumanie*

²*Université «Dunarea de Jos» Galați; Faculté de Science et Génie
d'Aliment, Galați, Romania*

Corresponding author: e_paltenea@yahoo.com

Received: 16/05/2008

Accepted after revision: 18/06/2008

Abstract: The level and distribution of heavy metals (Cu, Pb, Zn, Cd) and organochlorine pesticides, hexachlorocyclohexane (HCH) isomers and sum DDT, were investigated in water, sediments and fishes samples collected from Danube River and Research Farm Brateș, ICDEAPA Galați. Determinations were effectuated trough spectrophotometer with atomic absorption for heavy metals and organochlorine pesticides were determined trough gas-chromatography method AOAC 970.52. In conformity with effectuated studies, all samples showed a relatively low degree of contamination with heavy metals and organochlorine pesticides.

* Paper presented at the fifth edition of: “Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée – COFrRoCA 2008”, 25 – 29 June 2008, Bacău, Romania.

Concentration of heavy metals from Danube River is higher than the samples concentration from Brates Farm. The highest values are registered in the samples of Danube water ($Pb\ 124\ \mu g.L^{-1}$, $Cd\ 232\ \mu g.L^{-1}$) in comparison with the values of samples from water collected from Brateş Farm ($Pb\ 30.6\ \mu g.L^{-1}$). The level of heavy metals bioaccumulation in fish is similarly in the samples from Danube and Brateş Farm. From the investigated organochlorine compounds were identified α -HCH and γ -HCH in Danube water samples. The level of organochlorine pesticides from fish is higher in the samples collected from Brateş Farm than in the samples from Danube River, especially from the point of view of DDT (*H. molitrix* $H_{2+}\ 93\ \mu g.kg^{-1}$, *C. carpio* $C_{2+}\ 121\ \mu g.kg^{-1}$, *A. nobilis* $A_{3+}\ 96\ \mu g.kg^{-1}$). All investigated samples contained heavy metals and organochlorine pesticides levels below the official Romanian norms.

Keywords: *organochlorine compounds, heavy metal, Danube River, sediments, fish*

INTRODUCTION

L'utilisation des pesticides organochlorées et métaux lourds dans des différents domaines économiques, surtout dans l'agriculture, présente le risque de ces substances d'arriver dans les eaux de surface et puis dans les étangs où vivent les poissons. Les substances sont reprises par les organismes aquatiques et parce que leur biodégradation est lente, elles peuvent être accumulées dans des différents tissus. La concentration de celle-ci augmente sur la verticale dans le sens de l'accumulation en échelon dans les organismes qui constituent la chaîne trophique et culminent avec leur concentration dans l'organisme humain [1].

Voyant les effets toxiques que les métaux lourds peuvent déterminer et les pesticides trouvées dans l'eau, des sédiments et des poissons, les concentrations de celles-ci sont limitées en Roumanie par l'ordre MMGA numéro 161/2006, pour l'eau et les sédiments et l'ordre 356/14.09.2001 et l'ordre 147/2004 pour le poisson et les produits de poissonnerie [2].

Le travail a suit la détermination du degré contamination avec de métaux lourds et des pesticides organochlorées de l'eau et des sédiments de la Danube et de l'eau d'alimentation de la Ferme de recherche-développement Brateş et de sédiments des étangs où vivent des poissons. De même, on a suivi le niveau de bioaccumulation de ces substances dans trois espèces différentes de poissons de Danube et quatre espèces de poissons de la Ferme Brateş.

MATERIAUX ET METHODES

Pour la détermination de la concentration des métaux lourds et des pesticides organochlorées de la Danube (l'aire de Galati, km 150) et la Ferme de recherche-développement Brateş on a analysé des échantillons d'eau, sédiments et du matériel

piscicole. Le matériel piscicole analysé, portait sur des échantillons des poissons des espèces et âges différents, minimum 5 exemplaires pour chaque espèce, prélevées pendant la période août-septembre 2003.

De la Danube:

- Carpe (*Cyprinus carpio* Linne, 1758): 250 - 500 g
- Brème (*Abramis brama* Pavlov, 1956): 150 - 500 g
- Carassin (*Carassius auratus gibelio* Bloch, 1872): 100 - 250 g
- Esturgeon étoile (*Acipenser stellatus* Pallas, 1771) : 4,5 kg

De la Ferme de recherche-développement Brateş Galati:

- Carpe (*Cyprinus carpio* Linne, 1758): 10 g
- Carpe (*Cyprinus carpio* Linne, 1758): 1,5 – 2,5 kg
- Bois punais (*Hipophathalmichtis molitrix* Valenciennes, 1844): 25 g
- Bois punais (*Hipophathalmichtis molitrix* Valenciennes, 1844): 1,5 – 2 kg;
- Baudroie (*Aristichthys nobilis* Richardson, 1845): 2,5 – 3 kg.
- Sauterelle verte (*Ctenopharingodon idella* Valenciennes, 1844): 1,5 – 2,5 kg

Les échantillons d'eau, sédiment et poisson de la Ferme de recherche-développement Brateş, ont été récoltées de 2 étangs qui, au long du temps, elles ont été traitées à l'aide de l'herbicide pour la destruction de la végétation. Les échantillons d'eau de la Danube et de la Ferme Brateş ont été récoltées dans le même jour, à un intervalle de 2-3 heures. Les résultats présentés dans les tableaux représentent la moyenne des 5 échantillons récoltées.

Les méthodes utilisées pour la détermination des résidus des contaminants portait sur la spectrophotométrie avec absorption atomique pour les métaux lourds: le plomb, le cadmium, le cuivre et le zinc, et la méthode gaz – chromatographique conformément à AOAC 970.25 pour la détermination des pesticides organochlorurées : α -HCH, β -HCH, γ -HCH, et DDT totale [3].

Les résultats obtenus ont été comparés avec les valeurs limites admises pour l'eau et sédiments prévues dans l'ordre MMGA numéro 161/2006 et les valeurs maximes admises pour le poissons et les produits de poissonnerie conformément à l'ordre 356/14.09.2004 et l'ordre 147/2004 [2].

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Pour l'étude des facteurs polluants de Danube et des bassins d'élevage des poissons dans la Ferme de recherche-développement Brateş et leur bioaccumulation dans le poisson et la détermination des modifications éventuelles dans l'état physiologique du matériel piscicole, on a pris en compte plusieurs aspects:

1. La détermination des concentrations des substances toxiques de l'eau et des sédiments dans la Danube et la Ferme Brateş en vue de l'évaluation du degré de pollution accidentelle ou après l'application des traitements des herbicides pour la destruction de la végétation dans les bassins de la Ferme Brateş;
2. L'influence des éventuelles substances polluantes de l'eau sur le plant du poisson, en connaissent le fait que les organismes jeunes concentrent plus rapidement les substances toxiques de l'environnement et les changements dans l'état physiologique des individus jeunes sont plus durs qu'aux adultes;

3. La détermination des contaminants dans le matériel piscicole pour consommation, qui, accumulent ces substances dans de grandes quantités.

Étude des facteurs polluants – métaux lourds et pesticides organochlorées de la Danube

Les échantillons récoltés de la Danube étaient l'eau, des sédiments et du matériel biologique – poisson à consommer – pour qu'on puisse se former une image globale sur les interrelations qui existent dans le milieu aquatique.

Les résultats concernant la moyenne de la concentration des métaux lourds et pesticides organochlorées de l'eau, des sédiments et du poisson de Danube sont présentées dans les tableaux 1 et 2.

Dans les échantillons d'eau et sédiments de la Danube on a déterminé du plomb, du cadmium, du cuivre et du zinc. La concentration des métaux lourds identifiés s'est encadrée dans les limites maximales admises selon l'ordre MMGA numéro 161/2006.

Tableau 1. Concentration des métaux lourds de la Danube

Éléments/ Échantillons	Statistique	Pb	Cd	Cu	Zn
Eau (ng.L ⁻¹)	Moyenne±ds	124 ± 23	232 ± 7,6	54±8,2	7,2±0,9
	CV (%)	18,77	3,26	15,21	13,53
Sédiments (mg.kg ⁻¹)	Moyenne±ds	1,03±0,01	0,24±0,02	23,29	76,04
	CV (%)	1,68	9,43	2,12	0,72
<i>Abramis brama</i> (mg. kg ⁻¹)	Moyenne±ds	0,23±0,06	0,18±0,04	1,50±0,08	7,31±0,11
	CV (%)	27,72	24,27	5,27	1,65
<i>Carassius auratus g.</i> (mg.kg ⁻¹)	Moyenne±ds	0,17±0,01	0,12±0,03	1,73±0,10	9,28±0,11
	CV (%)	5,53	26,81	5,99	1,26
<i>Cyprinus carpio</i> (mg.kg ⁻¹)	Moyenne±ds	0,15±0,02	0,15	1,72±0,07	10,33±0,17
	CV (%)	12,26	2,72	4,41	1,70
<i>Acipenser stellatus</i> (mg.kg ⁻¹)	Moyenne±ds	0,03±0,01	0,012	0	-
	CV (%)	44,95	23,09	0	-

Le niveau moyen de la concentration des métaux lourds trouvés dans les muscles du poisson est proche de la limite maximale admise pour les éléments cadmium et plomb pour toutes les espèces investiguées, sauf les esturgeons étoile de la Danube. Ce fait est en liaison avec la manière de nourrir des espèces investiguées. Ainsi, le carpe, la brème et le carassin se nourrissent avec des vers et des larves des insectes qu'elles avalent dans le même temps qu'elles avalent la berge où elles vivent. L'existence des métaux lourds dans des sédiments et dans de différents organismes de la chaîne trophique des espèces des poissons étudiés, a conduit à l'accumulation des métaux dans l'organisme des poissons. Même si l'esturgeon étoile est une espèce pelago-benthique, le fait qu'elle vit temporairement dans la Danube démontre les résultats obtenus. Des études concernant la bioaccumulation des métaux lourds dans les poissons, les plantes et les invertébrés aquatiques de la Delta de la Danube indiquent une concentration de ces éléments dans l'organisme, surtout le cadmium et le plomb [4]. Il faut préciser que les ions métalliques ou les composants organométalliques simples sont parfois concentrées dans l'organisme. En parlant des résultats du calcul statistique, on peut apprécier que la

dispersion des données (coefficient de variation, %) est modérée pour le plomb et le cadmium et homogène pour le cuivre et le zinc.

On peut apprécier que les résultats concernant la charge de la Danube avec des métaux lourds dans l'aire de Galați montre une pollution diminuée et ils sont en concordance avec les résultats d'autres études similaires [5]. De même, en 2001, la concentration dans les métaux lourds de la Danube, avec As, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni et Zn peut être appréciée avec un degré faible de pollution [6].

Les composés organochlorées identifiés dans le Danube (tableau 2) ont eu des valeurs de 20 fois plus petites face à la limite maxime admise pour la somme des isomères hexachlorocyclohexanes (HCH) dans l'eau et poisson et d'approximativement 10 fois plus petites dans les échantillons du sol. On remarque une concentration plus grande de α -HCH et β -HCH à l'espèce *Acipenser stellatus* mais sa valeur est 12 fois plus petite face aux normes légales.

Tableau 2. Concentration des pesticides organochlorées dans la Danube

Composés organohalogènes/ Échantillons	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	HCH total	DDT total
Eau (ng.L^{-1})	2	0	2	4	0
Sédiments ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	1,4	2,5	5,5	9,4	7,2
<i>Aramis brama</i> ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	1,5	2,3	1,2	5,0	36,7
<i>Carassius auratus</i> g. ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	1	2,5	1,7	5,2	14,5
<i>Cyprinus carpio</i> ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	1,2	2,0	1,9	5,1	9,8
<i>Acipenser stellatus</i> ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	13,5	7,2	10	30,7	88

En ce qui concerne dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) et les analogies, exprimées par DDT total, leur concentration est plus grande dans l'organisme des poissons investigués, suivi par les échantillons des sédiments de la Danube, tandis que dans l'eau ce composé ne soit pas identifié. Dans le cas des composés DDT et aussi les analogies, le niveau des concentrations déterminées dans les échantillons analysées sont plus petites que la limite maxime admise. On remarque cependant que DDT est le composé plus rencontré entre les pesticides investigués qui se retrouve accumulé dans les tissus du poisson et dans les sédiments, même si dans les échantillons de l'eau elles n'ont pas été identifiées. Bien que les composés organochlorés soient interdits dans notre pays et beaucoup plus d'autres, leur grande stabilité chimique et leur affinité pour le tissu adipeux les font persister dans l'environnement.

D'ailleurs, des études de prognose concernant la tendance de polluer la Danube indiquent une amélioration de la qualité de l'eau du point de vue des contaminants comme les métaux lourds et les pesticides organochlorées.

Étude des facteurs polluants – métaux lourds et pesticides organochlorées des étangs de la Ferme de recherche – développement Brateș Galați

Pour l'étude des facteurs polluants des bassins piscicoles de la Ferme de recherche – développement Brateș et leur concentration en poissons, on a récolté des échantillons de l'eau de la source d'alimentation de la ferme et des échantillons de l'eau, sédiments et poissons des deux bassins de croissance en été I (bassin 1) et poisson de consommation (bassin 2). Les résultats concernant la moyenne de la concentration des métaux lourds et

pesticides organochlorées de l'eau, sédiments et poisson de la Ferme de recherche – développement Brateş sont présentés dans les tableaux 3 et 4.

Suivant les valeurs des concentrations des métaux lourds pour les échantillons récoltées de la source d'alimentation des bassins de la Ferme Brateş, l'eau et les sédiments des étangs 1 et 2, comme aussi le matériel piscicole étudié, on ne constate pas de dépassements des valeurs maxime admises dans aucun des cas étudiés.

Le niveau des concentrations des métaux identifiés dans l'eau de la source d'alimentation de la ferme est similaire avec celui déterminé dans les étangs pris en étude. Le coefficient de variation (CV %) des données obtenues montre une dispersion moyenne des données, ainsi que la moyenne calculée soit significative.

Tableau 3. Concentrations des métaux lourds de la Ferme de recherche – développement Brates

Éléments/ Échantillons	Statistique	Pb	Cd	Cu	Zn
Eau alimentation (ng.L ⁻¹)	Moyenne±ds	30,6±3,69	1,40±0,50	17,8±2,58	2,46±0,65
	CV (%)	12,08	36,07	14,54	26,75
Eau bassin croissance 1 (ng.L ⁻¹)	Moyenne±ds	34,2±3,94	1,38±0,38	14,8±3,70	5,18±1,24
	CV (%)	11,54	27,78	25,01	24,01
Eau bassin croissance 2 (ng.L ⁻¹)	Moyenne±ds	30,94±9,69	2,12±0,34	23,00±6,89	4,58±1,78
	CV (%)	31,32	16,13	29,97	39,04
Sédiments bassin croissance 1 (mg.kg ⁻¹)	Moyenne±ds	0,49±0,09	0,04	5,54±0,16	35,2±0,31
	CV (%)	19,63	5,53	2,95	0,90
Sédiments bassin croissance 2 (mg.kg ⁻¹)	Moyenne±ds	0,27±0,08	0,03	4,64±0,16	29,32±0,31
	CV (%)	30,59	7,57	3,36	1,24
<i>Hipophathalmichtis</i> <i>molitrix H₀₊</i> (mg.kg ⁻¹)	Moyenne±ds	0,08±0,011	0,01	1,51±0,02	16,65±0,17
	CV (%)	13,63	30,30	1,84	1,02
<i>Cyprinus carpio C₀₊</i> (mg.kg ⁻¹)	Moyenne±ds	0,12±0,04	0,01	1,59±0,11	18,51±0,06
	CV (%)	36,92	22,59	7,10	0,35
<i>Hipophathalmichtis</i> <i>molitrix H₂₊</i> (mg.kg ⁻¹)	Moyenne±ds	0,16±0,02	0,01	1,74±0,12	11,46±0,10
	CV (%)	15,47	17,56	6,98	0,95
<i>Cyprinus carpio C₂₊</i> (mg.kg ⁻¹)	Moyenne±ds	0,21±0,03	0,01	1,58±0,12	21,85±0,14
	CV (%)	12,42	15,47	7,69	0,67
<i>Aristichthys nobilis A₃₊</i> (mg.kg ⁻¹)	Moyenne±ds	0,18	0,01	1,83±0,07	8,22±0,09
	CV (%)	2,37	25,59	4,22	1,19
<i>Ctenopharingodon idella</i> <i>Ct₂₊</i> (mg.kg ⁻¹)	Moyenne±ds	0,07	0,01	1,36±0,09	17,80±0,04
	CV (%)	11,13	17,82	6,65	0,24

Les concentrations déterminées au sol récolté de ces deux étangs analysés montrent un niveau plus grand des concentrations des métaux dans le bassin 2, face au bassin 1 déterminé par les travaux et les traitements effectués au bassin pendant le temps mais aussi par le type d'utilisation de celui-ci. En ce qui concerne le matériel biologique, on a analysé deux catégories d'âge du poisson : poisson jeune et poisson de consommation. Quel que soit l'âge du poisson, le cadmium et le cuivre ont la même concentration pour toutes les espèces examinées. Le plomb se retrouve dans les poissons dans des concentrations deux fois plus grandes au carpe et au bois punaise de deux étés face aux plants d'un été. Au carpe, ce fait se doit à la manière d'être nourri et à la concentration plus grande du plomb accumulé dans les sédiments. *Ctenopharingodon idella* qui se nourrit avec des macrophytes, a le niveau de la concentration des métaux lourds de

l'organisme le plus diminué [7]. D'ailleurs, le système digestif, les branchies et le tégument représentent les milieux de perception des agents toxiques dans l'organisme des poissons.

En ce qui concerne le niveau des concentrations des pesticides organochlorées déterminées dans les mêmes échantillons (tableau 4), on constate les suivants résultats:

1. Dans l'eau d'alimentation de la Ferme Bratęs, l'eau et les sédiments des bassins 1 et 2 ne se sont identifiés β -HCH et DDT totalement.
2. Même si elles ne présentent pas des valeurs dépassées, les concentrations des pesticides des sédiments des bassins 1 et 2 sont plus grandes que les valeurs déterminées dans l'eau, en se constatant une accumulation de ses substances dans des sédiments. On constante la rémanence dans le sol de DDT et des analogues, même si ceux-ci ne se trouvent pas dans l'eau.
3. Le composant majeur de HCH total est, dans le cas des échantillons des sédiments, le lindan (γ -HCH).
4. Dans le poisson, les concentrations des pesticides organochlorées ne présentent des valeurs dépassées pour aucune espèce étudiée et aucune des substances toxiques déterminées.

Tableau 4. Concentration des pesticides organochlorées de la Ferme de recherche – développement Bratęs

Composés organohalogènes/ Échantillons	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	HCH total	DDT total
Source alimentation eau ferme (ng.L ⁻¹)	5	0	3	8	0
Eau bassin croissance 1 (ng.L ⁻¹)	3	0	3	6	0
Eau bassin croissance 2 (ng.L ⁻¹)	4	0	4	8	0
Sédiment bassin 1 (μ g.kg ⁻¹)	5	0	1,9	2,4	105
Sédiment bassin 2 (μ g.kg ⁻¹)	7	0	1,5	2,2	110
<i>Hipophathalmichthys molitrix</i> H ₀₊ (μ g.kg ⁻¹)	10	9	14	33	7
<i>Cyprinus carpio</i> C ₀₊ (μ g.kg ⁻¹)	12	17	23	52	69
<i>Hipophathalmichthys molitrix</i> H ₂₊ (μ g.kg ⁻¹)	31	16	24	71	93
<i>Cyprinus carpio</i> C ₂₊ (μ g.kg ⁻¹)	25	11	28	64	121
<i>Aristichtys nobilis</i> A ₃₊ (μ g.kg ⁻¹)	18	14	27	59	96
<i>Ctenopharingodon idella</i> Ct ₂₊ (μ g.kg ⁻¹)	12	10	28	50	8

5. Le niveau des concentrations des composés organochlorées de type HCH est de 5-9 fois plus grand dans les tissus des poissons que dans l'eau et de 1,5-3 fois plus grand que dans les sédiments

6. Les valeurs des concentrations des pesticides organochlorées des muscles des espèces de carpe, bois punaise et baudroie – poisson de consommation – même si elles ne présentent des dépassements de la limite maxime admise, néanmoins, elles ont des niveaux des concentrations plus grands que celle des plants, surtout pour α -HCH et DDT total, suite à la rémanence de ces substances dans l'organisme des poissons [8].

En ce qui concerne les autres types des pesticides organochlorées : résidus de HCB, heptachlor, aldrin, dieldrin, heptaclorepoxid, endrin, mirex, methoxychlor, ceux-ci sont absents (au niveau de la sensibilité de la méthode) dans l'eau, sédiments et poisson. Ainsi, en comparaison avec la période antérieure, on peut apprécier qu'aussi comme l'eau de la Danube et la source de l'alimentation et, aussi l'eau des étangs de la Ferme

Brateş Galati présente une amélioration significative de la qualité de l'eau, démontrée aussi par la diminution du niveau des bioaccumulations dans le poisson [9].

CONCLUSIONS

Suite aux études effectuées, on peut apprécier que :

- On n'a pas enregistré des concentrations dépassées des métaux lourds (Cu, Pb, Zn, Cd), dans l'eau, sédiment et poisson, à aucune station de prélèvement. Le cuivre et le zinc ont présenté des valeurs plus grandes dans les sédiments et les poissons, sans dépasser la limite maxime admise.
- Parmi les pesticides organochlorées on a identifié α -HCH et γ -HCH dans l'eau de la Danube et l'eau d'alimentation de la ferme Brateş, comme les étangs 1 et 2. Parmi les autres composés organochlorés, on n'a pas identifié dans l'eau de β -HCH et DDT total.
- Dans les sédiments et la viande du poisson, on constate une certaine rémanence de ces substances, mais sans dépasser la limite maxime admise.

REFERENCES

1. Sanders, Ch.L.: *Toxicological aspects of energy production*, Batelle Press, Columbus, OH, USA, **1986**;
2. L'Ordre MMGA nr. 161/ **2006**; l'Ordre 356/14.09.**2001** et l'Ordre 147/**2004**;
3. * * * Official methods of analysis of AOAC International – Arlington, Va.: AOAC International, **1995**, 16th Ed, Washington D.C.
4. Tudor, M.I.: Heavy metals concentrations in aquatic environment and living organisms in the Danube Delta, Romania, *Chemicals as Intentional and Accidental Global Environmental Threats*, **2006**, 435-442;
5. Guieu, C., Martin, J.M., Tankéré, S.P.C., Mousty, F., Trincherini, P., Bazot, M., Dai, M.H.: On Trace Metal Geochemistry in the Danube River and Western Black Sea, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **1998**, 47, (4), 471-485;
6. Woitke, P., Wellmitz, J., Helm, D., Kube, P., Lepom, P., Litheraty, P.: Analysis and assessment of heavy metal pollution in suspended solids and sediments of the river Danube, *Chemosphere*, **2003**, 51, (8), 633-642;
7. Joyeux, J.C., Filho, E.A.C., Coutinho de Jesus, H.: Trace metal contamination in estuarine fishes from Vitória Bay, ES, Brazil, *Braz. arch. boil. technol.*, **2004**, 47, (5);
8. Covaci, A., Gheorghe, A., Hulea, O., Schepens, P.: Levels and distribution of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in sediments and biota from the Danube Delta, Romania, *Environmental Pollution*, **2006**, 140(1), 136-149;
9. ICDEAPA Galati : Étude concernant les modifications physiologiques dans l'organisme des poissons sous l'influence de la pollution de l'eau qui alimente les étangs d'aménagement piscicole du Delta de la Danube, *Rapport recherche C1/1995*.