

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA POLLUTION DES SÉDIMENTS DE LA MÉDITERRANÉE OCCIDENTALE PAR LES BENZO-PYRÈNES

par Claude LALOU

Au cours d'une étude générale de la pollution des eaux marines et des sédiments marins par les benzo 3-4 pyrènes faite en collaboration avec le Docteur L. MALLET et M^{me} M. HÉROS, j'ai plus particulièrement porté mon attention sur la pollution de la Méditerranée occidentale. Jusqu'à ce jour, deux régions ont été étudiées en détail, la région niçoise, et plus spécialement la baie de Villefranche, et le bassin du Rhône.

Méthode de dosage.

Les sédiments, sable ou vase, sont réduits en fine poudre et placés dans des cartouches d'extraction et épuisés à l'éther de pétrole purifié sur une colonne d'alumine de Merck, dans un appareil Soxhlet. L'extraction dure environ 12 heures. On fait ensuite passer la solution ainsi obtenue sur une colonne d'alumine de Merck puis on élue à l'éther de pétrole purifié. On obtient ainsi des zones de fluorescence différentes que l'on sépare et que l'on élue au moyen d'éther de pétrole à 1 % de méthanol, puis on effectue sur chaque solution le spectre de fluorescence du benzo 3-4 pyrène. Les maxima du spectre de fluorescence du benzo 3-4 pyrène se situent à 4 040, 4 095, et 4 540 Å. Dernièrement, nous nous sommes rendu compte que la séparation par chromatographie de partage, selon la technique de Maly, donnait des résultats plus concordants.

Origine des benzo-pyrènes.

Dans un rapport à l'Académie nationale de Médecine (1), L. MALLET a indiqué que les hydrocarbures du type benzo 3-4 pyrène dans le milieu marin proviennent, pour la plupart, du rejet en mer par les navires des produits de brûlage incomplet, soit du charbon, soit du mazout ou de l'essence.

Du point de vue de la pollution côtière, les concentrations maxima devraient donc se trouver au voisinage des ports ou dans les régions où les courants marins amènent les eaux superficielles du large vers la terre. Mais les benzo-pyrènes peuvent aussi provenir des rejets des produits incomplètement brûlés des raffineries de pétrole, ou des centres industriels utilisant la houille ou le pétrole, ou encore des usines et fours à chaux dans les régions calcaires, des hauts fourneaux, des usines à gaz, etc. Cette origine des benzo-pyrènes étant, à l'opposé de la précédente, localisée sur terre, l'accumulation de ces produits doit donc se trouver sur les côtes près des

grands ensembles industriels ou près des embouchures des fleuves qui traversent des zones industrielles et où les déchets sont déversés dans le fleuve et amenés ainsi à la mer. Les nappes de mazout qui proviennent du rinçage des cales des tankers et qui sont probablement responsables des masses de goudrons que l'on trouve sur nos plages, agglomérés à des sables et prenant à la longue la forme de galets, si elles sont toxiques par leur action sur le renouvellement de l'oxygène de l'eau superficielle, ne contiennent pas de benzo-pyrènes. Il faut, en effet, pour la production de benzo-pyrène une température de 700 à 800°C.

Une autre origine de la pollution par les benzo-pyrènes se trouve dans les goudrons utilisés pour la protection des coques de bateaux, filets de pêche, casiers, pieux des parcs à huîtres, etc. qui contiennent des quantités importantes de benzo-pyrènes.

Résultats.

1) Région niçoise.

Les résultats obtenus pour cette région ont déjà été publiés (2), je les rappellerai ici brièvement.

Dans la baie de Villefranche 6 échantillons ont été prélevés (fig. 1); le choix des stations a été fait en tenant compte des données hydrologiques de la région. La baie de Villefranche ne reçoit aucun apport de la terre et par conséquent les benzo-pyrènes ne peuvent provenir que du large. Le fond de la baie est occupé par une cuvette fermée, séparée du reste de la baie par

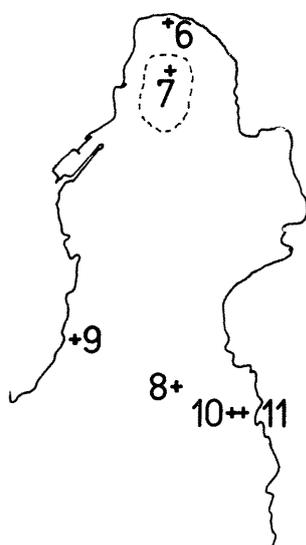


FIG. 1. — Positions des échantillons récoltés en baie de Villefranche-sur-Mer (Alpes Maritimes).

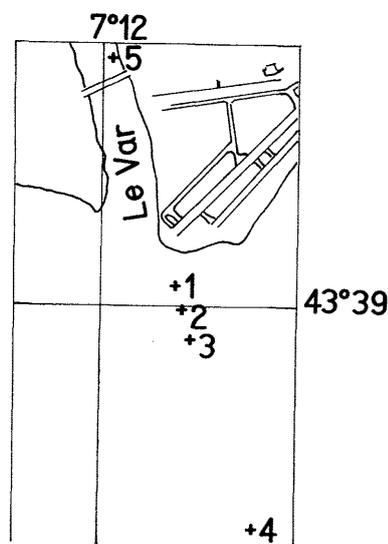


FIG. 2. — Positions des échantillons prélevés à l'embouchure du Var (Alpes Maritimes).

un banc rocheux. Le fond de cette cuvette est rempli par de la vase noire très réductrice et putride. Un échantillon (n° 7) y a été prélevé. On a par ailleurs prélevé un échantillon près de la plage qui occupe le fond de la baie (n° 6) et quatre échantillons répartis sur une transversale est-ouest (n° 9, 10, 11 et 8). Les résultats des analyses sont donnés dans le tableau I.

Ce tableau montre clairement l'accumulation des benzo 3-4 pyrènes dans le fond de la baie de Villefranche, ce qui est en accord avec les observations hydrologiques ou sédimentologiques qui ont pu être faites.

Le seul grand fleuve de cette région pouvant amener une pollution d'origine continentale est le Var, c'est pourquoi nous avons effectué quelques prélèvements à son embouchure (fig. 2).

Les 5 échantillons ne présentent que de très faibles concentrations en benzo 3-4 pyrènes, ce qui exclut toute contribution continentale à l'accumulation constatée dans la baie de Villefranche (tabl. II).

N° échantillon	Pro-fondeur	Nature	Benzo 3-4 pyrènes $\mu\text{g}/100\text{ g}$ poids sec
7	16	Vase noire	150
6	4	Sable	40
9	34	Sable	3
8	82	Vase beige	40
10	54	Sable coquillé	traces
11	48	Sable coquillé	7,5

TABL. I. — Concentrations en benzo 3-4 pyrènes des sédiments de la baie de Villefranche.

N° échantillon	Pro-fondeur	Nature	Benzo 3-4 pyrènes $\mu\text{g}/100\text{ g}$ poids sec
5	0	Sable	3,4
1	1	Sable	2
2	4	Sable	1,5
3	5	Sable vaseux	2,5
4	102	Vase	non décelé

TABL. II. — Concentrations en benzo 3-4 pyrènes dans les sédiments de l'embouchure du Var.

Pour compléter l'étude de cette zone, deux échantillons ont été recueillis à Menton, l'un sur la plage de Menton où l'on a pu mettre en évidence 5 μg , et l'autre sur la plage de Garavan, à la frontière italienne, où on en trouve 2 μg .

2) Le delta du Rhône et son bassin.

La figure 3 donne les emplacements des prélèvements dans le Rhône et à son embouchure.

Les échantillons 12 et 13 ont été récoltés en mer devant le Grand Rhône, les échantillons 14 et 15 devant le Petit Rhône, l'échantillon 16 a été récolté dans le golfe de Fos à la sortie du canal de Port-Saint-Louis du Rhône et l'échantillon 17 dans le golfe de Fos en face de Port-de-Bouc. Les échantillons 18, 19 et 20 ont été recueillis dans le lit du fleuve, le 18, point le plus amont de nos prélèvements a été récolté au niveau du confluent de la Cèze en amont d'Avignon, le 19 en aval d'Arles et le 20 dans le canal d'Arles à la mer. Un échantillon, le 21, a été prélevé dans l'étang de Vaccarès.

N° échantillon	Nature	Benzo 3-4 pyrènes $\mu\text{g}/100\text{ g}$ poids sec
12	Vase	1,3
13	Vase	10,6
14	Vase	2
15	Vase	non décelé
16	Vase	8
17	Vase	90,6
18	Sable	25
19	Sable	12
20	Sable	15
21	Sablon	0,7

TABL. III. — Concentrations en benzo 3-4 pyrènes dans les sédiments du Rhône.

Le tableau III donne les résultats des dosages effectués sur ces échantillons.

Les teneurs en benzo-pyrènes de cette région sont donc assez faibles si on les compare à celles que l'on a obtenues dans la baie de Villefranche à l'exception du point 17 qui se trouve en face du port pétrolier de Port-de-Bouc et voisin des grandes raffineries de pétrole du complexe

de Berre. Dans le cours même du Rhône on ne constate qu'une faible pollution. Toutefois, dans leur ensemble, les valeurs trouvées dans le Rhône sont sensiblement plus élevées que celles trouvées pour le Var. L'étang de Vaccarès qui n'a que de faibles communications avec le Rhône et la mer présente une pollution insignifiante. Il serait intéressant de faire une étude plus serrée du cours du Rhône pour essayer de déterminer les niveaux de pollution; en effet, il semble bien que lorsque la pollution a une origine très localisée, comme par exemple dans la région de Port-de-Bouc, les plus fortes pollutions restent au voisinage de l'origine des produits polluants. Par contre, comme on le voit d'après les résultats obtenus pour la baie de Villefranche, lorsque

les produits polluants sont rejetés en pleine mer, ils viennent se concentrer sur les côtes, amenés probablement avec les débris ou animaux flottés et les sables en suspension.

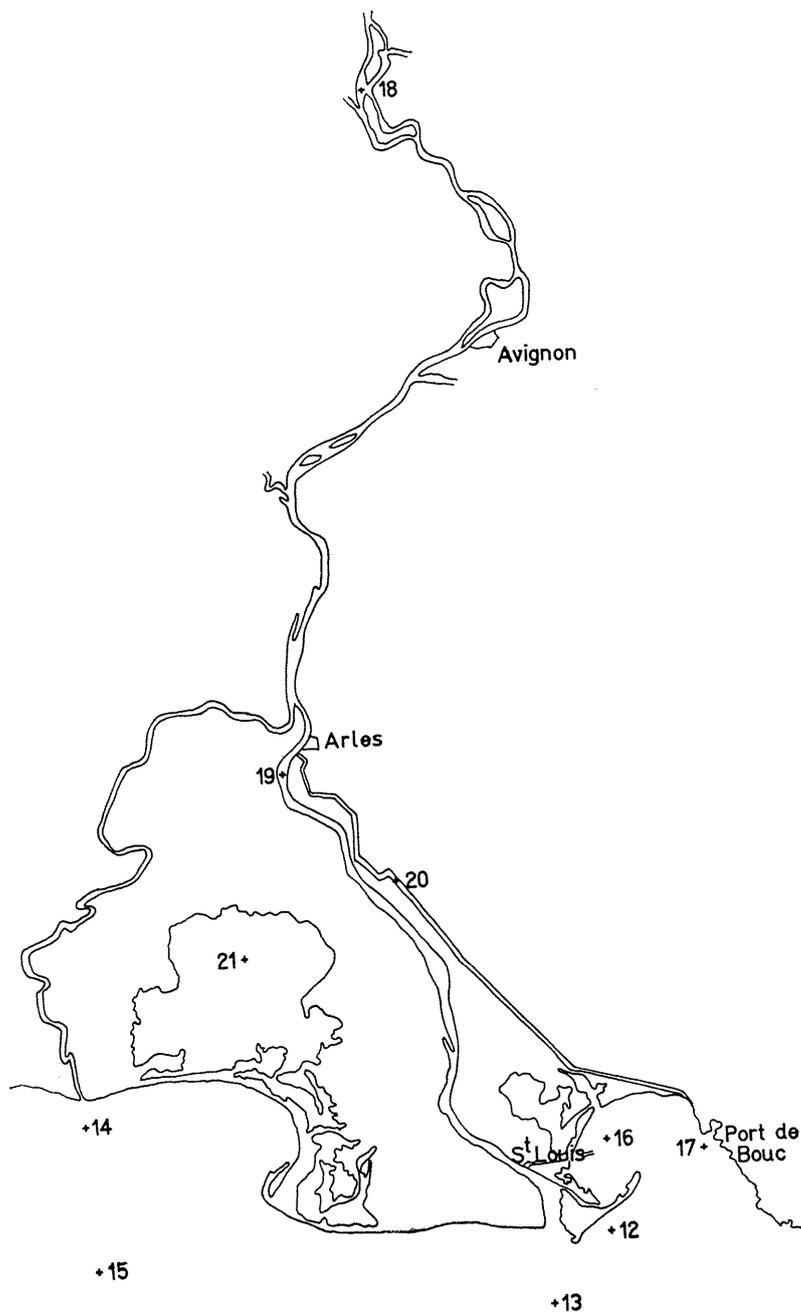


FIG. 3. — Positions des échantillons prélevés dans le cours et à l'embouchure du Rhône.

3) Répartition des benzo-pyrènes en fonction de la granulométrie.

La vase noire de Villefranche étant l'échantillon qui s'est révélé le plus riche, nous avons essayé de voir s'il y avait un rapport entre la granulométrie et la teneur en benzo-pyrènes. En

principe, ces produits étant probablement transportés par adsorption sur les grains, les parties fines des sédiments présentant une surface globale relative plus grande que les parties grossières, on devrait trouver une plus grande quantité de benzo-pyrènes sur les éléments fins que sur les éléments grossiers.

La vase noire de Villefranche contenant de nombreuses fibres de Posidonies, nous avons séparé cette vase en trois phases, dont la répartition est la suivante :

- 1) Fibres végétales 6,1 %
- 2) Grains supérieurs à 40 μ 46,7 %
- 3) Grains inférieurs à 40 μ 47,2 %

Les résultats des dosages sont donnés dans le tableau IV.

Si nous tenons compte des proportions des trois fractions dans l'échantillon brut, nous arrivons aux valeurs suivantes pour 100 grammes d'échantillon brut :

fibres 9,15 μg , > 40 μ 840, < 40 μ 103.

Donc, curieusement, c'est le sable contenu dans cette vase qui fixerait la plus grande partie des benzo-pyrènes. Toutefois, ces résultats nous semblent très forts par rapports à la teneur globale de la vase noire que nous avons obtenue précédemment nous avons, sur un autre échantillon de cette vase effectué à la fois le dosage sur l'échantillon global et sur l'échantillon fractionné.

Nature de l'échantillon	Benzo-pyrènes $\mu/100$ g d'échantillon sec
Fibre végétale	150
Grains supérieurs à 40 μ	1800
Grains inférieurs à 40 μ	220

TABLE IV. — Concentrations en benzo-pyrènes en fonction de la granulométrie (vase noire de Villefranche).

Nature de l'échantillon	Benzo-pyrènes $\mu\text{g}/100$ g poids sec
Fibre	52
Fraction supérieure à 40 μ	452
Fraction inférieure à 40 μ	117
Échantillon brut	400

TABLE V. — Concentration en benzo-pyrènes en fonction de la granulométrie (vase noire de Villefranche).

La granulométrie de l'échantillon total était la suivante : fibres 3,53 %, > 40 μ 44,93, < 40 μ 51,43.

Les résultats des dosages de benzo-pyrènes sont donnés dans le tableau V.

Ce qui donne pour 100 grammes d'échantillon brut : fibre 1,83 μg , supérieur à 40 μ 203, inférieur à 40 μ 60.

On constate une divergence entre le résultat obtenu pour l'échantillon brut et pour les diverses fractions. Il est possible que la perte en benzo-pyrènes que l'on constate dans l'échantillon fractionné provienne du traitement que l'on fait subir à cet échantillon pour le tamiser. En effet il n'est pas possible de tamiser cette vase autrement que sous l'eau, et peut être que le frottement des particules dans l'eau permet à une partie des benzo-pyrènes, mal fixé sur ces particules, de passer dans l'eau. Pour vérifier cette hypothèse, nous essaierons de doser les benzo-pyrènes dans l'eau de tamisage.

Bien que les valeurs obtenues soient nettement inférieures à celles de l'expérience précédente, on note encore ici une teneur en benzo-pyrènes beaucoup plus élevée pour les sables

que pour la partie inférieure à 40 μ . Plusieurs explications peuvent être proposées à ce phénomène. 1) Le transport se ferait par l'intermédiaire des grains de sable en suspension et le phénomène serait dû à la charge électro-statique des grains de sable ou 2) les benzo-pyrènes ne seraient pas en fait plus abondants, mais plus facilement extrayables sur les grains de sable que sur la partie fine, riche en matière organique. Pour vérifier cette dernière hypothèse, il faudrait doser les benzo-pyrènes après avoir hydrolysé la partie fine.

4) *Répartition des benzo-pyrènes en fonction de la profondeur dans une carotte de vase noire (3).*

Les benzo-pyrènes étant des produits récents, nous avons pensé que l'étude de leur répartition en profondeur dans un sédiment dont la vitesse de sédimentation avait été déterminée pouvait nous apporter des résultats intéressants.

Dans la cuvette de la baie de Villefranche, la vase s'accumule à une vitesse de 1 mètre en 275 ans (4).

L'étude de la carotte nous a montré les valeurs suivantes :

Profondeur (en cm)	Benzo-pyrène $\mu\text{g}/100$ g poids sec	Profondeur (en cm)	Benzo-pyrène $\mu\text{g}/100$ g poids sec
0 à 3	180	38 à 43	73
3 à 8	360	43 à 48	40
8 à 13	500	48 à 53	42
13 à 18	250	53 à 58	31
18 à 23	250	58 à 63	37
23 à 28	220	100	2,6
28 à 33	190	200	1,6
33 à 38	73		

Ces résultats nous montrent deux faits importants et difficiles à interpréter, en premier lieu une concentration des benzo-pyrènes dans les premiers décimètres de sédiment puisqu'à 33 cm on trouve des valeurs supérieures à la valeur trouvée en surface, ensuite, la présence des benzo-pyrènes à une profondeur de deux mètres, ce qui correspond, d'après les datations, à une couche sédimentée il y a 550 ans. Plusieurs phénomènes peuvent intervenir, soit une simple concentration par migration physico-chimique, soit un entraînement par les animaux qui, s'enrichissant en surface, iraient se décomposer dans la profondeur, bien que cette vase ne comporte que peu d'animaux fouisseurs ou de vers, la majeure partie de la population étant représentée par les ophiures; enfin, L. MALLET et M. HEROS (5) ont montré que certains micro-organismes, spécialement les bacilles alcool-résistants, sont capables de fixer dans leur gaine cirreuse, renfermant des esters, de l'acide palmitique, de l'acide mycolique et des acides gras, le benzo-pyrène.

5) *Autres résultats obtenus en Méditerranée.*

Dans un rapport à l'Académie de Médecine (7), L. MALLET présente les résultats obtenus pour la région de Banyuls—Port-Vendres :

Port-Vendres : Dans le port	10 m.....	non décelé;
entre les jetées	16 m.....	2,3 $\mu\text{g}/100$ g poids sec;
500 m de la jetée	40 m.....	traces;
1 000 m de la jetée	47 m.....	non décelé;

Banyuls	Centre de la baie	8 m.....	15 µg/100 g poids sec;
	500 m vers le large	20 m.....	non décelé;
	1 000 m vers le large	33 m.....	traces;
Cerbère	Milieu de la baie	18 m.....	non décelé;
	500 m vers le large	50 m.....	non décelé;
	1 000 m vers le large	75 m.....	20 µg/100 g poid sec;
Racou	100 m de la plage	11 m.....	traces;
	500 m de la plage	16 m.....	traces;
	1 000 m de la plage	20 m.....	non décelé.

Bien que ces valeurs soient nettement inférieures à celles trouvées à Villefranche, on constate qu'on a une pollution relative plus élevée dans les baies ouvertes où la sédimentation du large se fait rapidement (baies de Banyuls et de Cerbère).

6) *Comparaison entre la teneur en benzo-pyrènes des échantillons de Méditerranée et celle d'échantillons d'autres provenances.*

Dans une série de rapports à l'Académie de Médecine (6 et 7), L. MALLET a donné des résultats de dosages de benzo-pyrènes pour d'une part, la région de l'estuaire de la Seine et d'autre part la côte atlantique. Sur la côte atlantique, les plus fortes valeurs rencontrées sont celles des sables de Douarnenez où, à Douarnenez même on trouve une concentration de 171 µg/100 grammes d'échantillon sec, et à l'estuaire de la rivière de Port Ru près de Douarnenez 75 µg/100 g. Par contre, en descendant vers le sud, vers l'embouchure de la Gironde on ne trouve plus que des valeurs de 0,1 µg et 7 µg respectivement pour Royan et la Corniche de Vallières. Dans l'embouchure de la Seine, en aval de Rouen, le benzo-pyrène n'a pas été mis en évidence au niveau des Coqueries du Gaz de France au Grand Quevilly et on n'en a trouvé que des traces au niveau des raffineries Esso Standard à Port Jérôme. Les valeurs les plus fortes ont été trouvées près du Havre où l'on note dans l'avant port 65 µg et 90 µg.

Il est curieux de constater que l'on a donc trouvé dans la baie de Villefranche, loin de tout apport industriel des quantités de benzo-pyrènes équivalentes à celles trouvées dans l'embouchure de la Seine ou de l'Orne au voisinage de régions fortement industrialisées. Cela prouve bien que l'on se trouve à Villefranche dans le cas d'une concentration par les courants venant du large.

D'autre part, au sujet de la concentration en profondeur, il est intéressant de noter que L. MALLET et M. HÉROS (8) ont trouvé, dans des terreaux situés dans des régions éloignées des centres urbains des hydrocarbures du type benzo-3-4 pyrènes, ils ont fréquemment rencontré des valeurs croissant avec la profondeur. Ces auteurs attribuent là la présence des benzo-pyrènes à une contamination par les vents et les pluies, ils ont en effet noté une assez forte concentration en benzo-pyrènes dans les feuilles de chêne de la forêt d'Ermenonville (30 µg/100 g). Il semblerait que le benzo-pyrène ne devrait pas exister dans les lieux très éloignés de toute pollution industrielle, or dans la même publication, L. MALLET et M. HÉROS signalent la présence en faible quantité (1 µg/100 g) de benzo-pyrènes dans des terres de pâturages de rennes près de Kirkènes à 1 500 km d'Oslo, à l'est du cap Nord, ce qui prouve que le transport de ces éléments nocifs se fait sur de très grandes distances dans les airs.

Il semble difficile de tirer des conclusions définitives de ces résultats trop peu nombreux, on peut toutefois prévoir, pour les récoltes futures d'échantillons, que l'on aura des pollutions plus importantes dans les régions où s'accumulent des sédiments venant du large.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) MALLET (L.), 1960. — *Rapp. Acad. nat. Médecine* (non publié).
 - 2) BOURCART (J.), LALOU (Cl.) et MALLET (L.), 1961. — *C.R. Acad. Sci.*, **252**, p. 640-644.
 - 3) LALOU (Cl.), MALLET (L.) et HEROS (M.), 1962. — *C.R. Acad. Sci.*, **255**, p. 145-147.
 - 4) DELIBRIAS (G.), PERQUIS (M.T.) et ROS (J.), 1962. — *Colloque Océanogr. géol. géophys. Médit. occid.*, C.N.R.S., p. 29-35.
 - 5) MALLET (L.) et HEROS (M.), 1961. — *C.R. Acad. Sci.*, **253**, p. 587-589.
 - 6) MALLET (L.), 1962. — *Rapp. Acad. nat. Médecine* (non publié).
 - 7) — *Rapp. Acad. nat. Médecine* (non publié).
 - 8) MALLET (L.) et HEROS (M.), 1962. — *C.R. Acad. Sci.*, **254**, p. 958-960.
-