

L-VII3

**Distribution et origine des hydrocarbures aromatiques
et aliphatiques dans le néphéloïde et le sédiment,
dans le Delta du Rhône, 1987**

E. LIPIATOU et A. SALIOT

Laboratoire de Physique et Chimie Marines, UA CNRS 353,
Université Pierre et Marie Curie, Tour 25, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05 (France)

L'alimentation des sédiments du bassin méditerranéen nord-occidental en matériel terrigène se fait essentiellement par une couche néphéloïde, au contact du fond, se développant à partir du delta du Rhône (ALOISI et al., 1982). Deux origines de la matière organique de la couche néphéloïde sont actuellement envisagées: la remise en suspension des sédiments superficiels et la floculation et/ou précipitation d'une partie de la matière organique présente dans le fleuve, à l'interface eau douce/eau salée. Afin d'évaluer l'importance de ce type d'apports, une analyse détaillée de différents marqueurs d'origine de la matière organique a été effectuée, sur les particules en suspension et le sédiment superficiel prélevés à différentes stations dans le fleuve et son delta, en Mai 1987.

Les hydrocarbures ont été extraits par le méthanol et le dichlorométhane et isolés après saponification. La séparation des hydrocarbures aromatiques a été effectuée par chromatographie liquide haute performance (HPLC) avec un détecteur UV. L'identification et la quantification ont été faites par couplage chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse.

L'étude d'un échantillon du néphéloïde prélevé à 7 milles de la côte, dans l'axe de l'écoulement du Rhône, montre que la teneur en hydrocarbures totaux de la matière en suspension est de 2622 ng l⁻¹ (654 ng g⁻¹ de matière en suspension), dont 540 ng l⁻¹ pour les hydrocarbures aliphatiques résolus, 2071 ng l⁻¹ pour les composés non résolus (UCM) et 11 ng l⁻¹ pour les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). L'analyse des n-alcane révèle une distribution régulière de ces composés (Carbon Preference Index ≈ 1) en présentant un maximum en C₃₁. La valeur du rapport U/R (composés non résolus/composés résolus) proche de 4 indique une prédominance de la composante anthropique (MAZUREK et SIMONEIT, 1984). L'examen des abondances relatives entre les HAP parents et leurs dérivés alkylés (LAFLAMME et HITES, 1977), la présence de composés aromatiques pentacycliques (SIMONEIT, 1985) et les valeurs des rapports fluoranthène/fluoranthène + pyrène et benzo(a)anthracène/benzo(a)anthracène + chrysène + triphénylène indiquent une prépondérance de la composante pyrolytique sur la composante pétrolière. Cette empreinte pyrolytique des HAP particulaires a été également observée plus en amont, dans l'embouchure et dans le fleuve où elle est plus importante. On remarque une diminution des concentrations en HAP de 33 à 19 ng l⁻¹ et en hydrocarbures totaux de 10885 à 4770 ng l⁻¹ depuis les eaux fluviales vers l'embouchure. Des prélèvements réalisés au large du delta indiquent des changements significatifs de la composition en hydrocarbures dans le néphéloïde probablement influencés par les courants de fond, la proximité du Golfe de Fos et la nature du sédiment à proximité de l'extrémité du plateau continental. On assiste par ailleurs à une diminution des concentrations en hydrocarbures totaux dans les sédiments superficiels, du fleuve vers le large (MILLE et al., 1981). On note des similitudes de répartition des n-alcane entre le sédiment et les particules du néphéloïde ainsi que des valeurs proches pour les rapports U/R et les rapports des HAP, fluo/fluo + pyr et b(a)A/b(a)A + chry + try.

On remarque également la présence de dérivés benzéniques alkylés ayant une chaîne de 10 à 14 atomes de carbone, marqueurs de pollution d'origine domestique (TAKADA et al., 1987), qui présentent la même distribution dans le sédiment du delta et les particules du fleuve.

- ALOISI J.C., CAMBON J.P., CARBONNE J., CAUWET G., MILLOT C., MONACO A., PAUC H. (1982). Origine et rôle du néphéloïde profond dans le transfert des particules au milieu marin. Application au Golfe du Lion. *Oceanol. Acta*, 5, 481-491.
- LAFLAMME R.E., HITES R.A. (1977). The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 289-303.
- MAZUREK M.A., SIMONEIT B.R.T. (1984). Characterization of biogenic and petroleum-derived organic matter in aerosols over remote, rural and urban areas. In: Identification and Analysis of Organic Pollutants in Air., L.H. KEITH, Ed., Ann Arbor Science/Butterworth Publishers, Boston, 353-370.
- MILLE G., CHEN J.Y., DOU H.J.M. (1981). Polycyclic aromatic hydrocarbons in mediterranean coastal sediments. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 11, 295-304.
- SIMONEIT B.R.T. (1985). Application of molecular marker analysis to vehicular exhausts for source reconciliations. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 22, 203-233.
- TAKADA H., ISHIWATARI R. (1987). Linear alkylbenzenes in urban riverine environments in Tokyo: distribution, source, and behavior. *Environ. Sci. Technol.*, 21, 875-883.

L-VII4

**Dissolved and particulate hydrocarbons
in the Rhone Delta, France**

I. BOULOUBASSI and A. SALIOT

Laboratoire de Physique et Chimie Marines, UA CNRS n° 353
Université P. et M. Curie, Tour 25, 4 place Jussieu,
75252 Paris Cedex 05 (France)

A study of lipid indicators was undertaken in the Rhone delta, France, in order to assess contributions from different biological and anthropic sources, as well as to investigate processes controlling the transport and the fate of organic matter and organic pollutants in the marine environment. Both dissolved and particulate hydrocarbons were analyzed for saturated and aromatic compounds.

Water samples were collected (February 1985-September 1986) in the main river, in and off the river mouth and separated into dissolved and particulate fractions by filtration on glass fibre filter (0.7 µm pore size). After solvent extraction of the lipid fraction, hydrocarbons were isolated by high performance liquid chromatography (WISE et al., 1977) and analyzed by gas chromatography and gas chromatography/mass spectrometry (TRONCZYNSKI et al., 1986).

Surface waters show concentrations of particulate non-aromatic hydrocarbons (NAH) and n-alkanes varying from 15 µg/l (riverine station) to 1.0 µg/l (offshore) and from 0.9 µg/l to 0.1 µg/l respectively, whereas intermediate and deep waters concentrations are lower, varying from 5.1 µg/l to 0.4 µg/l for NAH, and from 0.4 µg/l to 0.04 µg/l for n-alkanes. Winter samples show higher hydrocarbon concentrations than those encountered in autumn, with the exception of the unresolved complex mixture (UCM) which is more important in autumn samples. Dissolved hydrocarbon concentrations vary in a close range, although no relationship is observed between particulate and dissolved hydrocarbons.

n-Alkane distribution patterns reveal high natural continental inputs (n-C₂₇ - n-C₃₁, odd carbon number alkanes), relatively low planktonic inputs (n-C₁₇), as the samples were collected during low productivity period. Bacterial activity is evidenced by the predominance of even carbon number n-alkanes in the low molecular weight range, and by the presence of 17β,21β(H)-hopanes and hopenes. Surprising maxima at n-C₂₀ in some winter samples indicate probably a microbiological origin as well. In addition to the alkanes little amounts of mono- and poly-unsaturated hydrocarbons are identified in some samples reflecting a biological origin; squalene (C₃₀:6) is ubiquitous in high abundance.

Anthropogenic pollutant inputs are evidenced by the presence of a smooth distribution of high molecular weight n-alkanes (Carbon Preference Index, CPI_{2,6-35} ≈ 1). Such profiles are assumed to be derived from petroleum or petroleum-products pollution; this is supported by the simultaneous presence of an important unresolved complex mixture (UCM) and of the series of petrogenic 17α,21β(H)-hopanes and steranes (MAZUREK and SIMONEIT, 1984). Furthermore the analysis of aromatic hydrocarbons and their distribution patterns allow the recognition of a variety of pollutant inputs, such as from pyrolytic processes, domestic and industrial waste waters, urban runoff, oil spills (WAKEHAM et al., 1980; SPORSTOL et al., 1983).

Results are discussed in terms of fractionation of hydrocarbons between the dissolved and particulate compartments in order to assess the role of sources and environmental conditions on the fractionation. Seasonal and spatial variations are considered and comparison is attempted with data from other estuarine systems (ALBAIGES et al., 1984; TRONCZYNSKI et al., 1986; QIU et al., 1988).

References

- ALBAIGES J., GRIMALT J., BAYONA J.M., RISEBROUGH R., DE LAPPE B., WALKER W. (1984). Dissolved, particulate and sedimentary hydrocarbons in a deltaic environment. *Org. Geochem.*, 6, 237-248.
- MAZUREK M., SIMONEIT B.R.T. (1984). Characterization of biogenic and petroleum-derived organic matter in aerosols over remote-rural and urban areas. In: Identification and analysis of organic pollutants in air, L.H. KEITH, Ed., Ann Science/Butterworth Publishers, Boston, 353-370.
- QIU Y.J., BIGOT M., SALIOT A. (1988). Particulate hydrocarbons in the Changjiang estuary. In: Proc. International Symposium on Biogeochemical Study of the Changjiang Estuary and its Adjacent Coastal Waters of the East China Sea, Hangzhou, 38.
- SPORSTOL S., GJOS N., LICHTENTHALER R.G., GUSTAVEN K.O., URDAL K., ORELD F., SKEL J. (1983). Source identification of aromatic hydrocarbons in sediments using GC/MS. *Environ. Sci. Technol.*, 17, 282-286.
- TRONCZYNSKI J., MARTY J.C., SCRIBE P., SALIOT A. (1986). Dissolved and particulate hydrocarbons in the Loire estuary, from the riverine zone to the external estuary: Budget at different seasons. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 23, 169-187.
- WAKEHAM S., SCHAFFNER C., GIGER W. (1980). PAH in recent lake sediments II. Compounds having anthropogenic origins. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 415-429.
- WISE S.A., CHESLER S.N., HERTZ H.S., HILPERT L.R., MAY W.E. (1977). Chemically-bounded aminosilane stationary phase for the high performance liquid chromatographic separation of polynuclear aromatic compounds. *Anal. Chem.*, 49, 2306-2309.