

Etude de la distribution d'une série d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans différentes fractions granulométriques d'un Sédiment Marin Récent

C. RAOUX et P. GARRIGUES

Laboratoire de Photophysique et Photochimie Moléculaire, UA 348 CNRS, Université de Bordeaux I, Talence (France)

INTRODUCTION

La plupart des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) présents dans l'environnement sédimentaire marin, sont toxiques ou mutagènes vis à vis des organismes benthiques (algues fixées, poissons, microfaune).

Les différentes distributions relatives de douze HAP appartenant à la liste des polluants prioritaires de l'US Environmental Protection Agency, obtenues dans différentes fractions granulométriques d'un sédiment marin récent (sable grossier, sable fin, silt et argile) ainsi que dans les débris végétaux sont présentées ici.

METHODOLOGIE

Le sédiment étudié a été prélevé dans la baie de Roquebrune à une profondeur de 45 mètres. 200g du sédiment superficiel recueilli et préalablement lyophilisé ont été tamisés par voie humide à l'eau ultrapure de façon à isoler les fractions granulométriques suivantes: silts et argiles (diamètre des particules (dp) < 15µm), sables fins (15µm < dp < 63µm) et sables grossiers (dp > 63µm). Les débris végétaux (essentiellement des débris de feuilles de Posidonies) ont été isolés de la fraction >63µm par flottation. La méthode d'extraction et la technique analytique utilisées sont décrites dans ce présent ouvrage (1).

RESULTATS

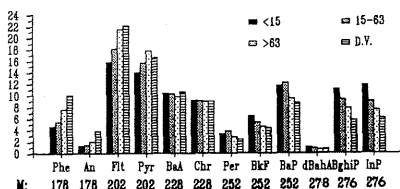
Les débris végétaux (D.V.) possèdent une teneur totale en HAP environ 25 fois supérieure à la moyenne des teneurs observées dans les autres fractions (3,5 µg/g). Les fragments de plantes qui forment une matrice typiquement organique, offrent une surface spécifique beaucoup plus importante que la matrice minérale. Les débris végétaux semblent donc jouer le rôle de "pièges" à HAP au sein de la matrice minérale.

Fraction	% massique	COP(%)	EHAP ± ES (µg/g)
<15µ	18,5	1,47	2,94±0,10
15-63µm	45,1	0,34	2,21±0,07
>63µm	37,7	0,26	5,35±0,04
D.V.	1,7	---	93,8±2,0

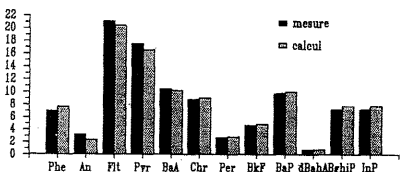
La fraction des sables grossiers (dp>63µm) est environ deux fois plus riche en HAP totaux que les fractions fines (15<dp<63µm et dp<15µm) qui présentent des teneurs totales en HAP peu différentes. Ce résultat et les mesures de carbone organique particulaire (COP) effectuées sur chaque fraction granulométrique, semblent s'opposer aux théories de l'adsorption et de l'affinité des HAP pour les matrices à fort caractère organique; la teneur en HAP la plus forte est en effet observée dans les sables grossiers qui offrent a priori la plus faible surface spécifique, et un taux de COP faible.

L'hypothèse de Readman(2), dont les travaux ont porté sur des particules en suspension en milieu estuarien, et selon laquelle parmi les particules les plus grosses (>100µm), se trouvent des particules organiques de faible densité riche en HAP(3), permettrait d'expliquer cet enrichissement des sables en HAP, également observé par d'autres auteurs(4).

L'étude de la distribution relative des douze HAP étudiés dans chaque fraction permet de mettre en évidence des différences de répartition selon la masse moléculaire (M) des HAP et la taille du substrat:



M<202: les pourcentages croissent lorsque la taille des particules augmente, les D.V. sont en général les plus riches en composés "légers".
M≥252: les pourcentages décroissent lorsque la taille des particules augmente, les D.V. sont en général les moins riches en composés "lourds".
M=228: les pourcentages dans chaque fraction sont sensiblement les mêmes.



Ces résultats ne sont pas dus à un lessivage du sédiment lors du tamisage humide qui pourrait provoquer une perte préférentielle des composés les plus hydro-solubles de la fraction fine. En effet les conditions opératoire (récupération et évaporation de l'eau surnaissante) et la comparaison des teneurs en HAP dans le sédiment total, obtenues par le calcul (à partir des teneurs dans chaque fraction et de son pourcentage massique) et mesurées expérimentalement conduisent à la même distribution.

De plus, ces résultats sont de nouveau en accord avec les travaux de Readman(2) qui observe également un balancement de la distribution des HAP en faveur des composés de faible masse moléculaire dans les fractions contenant les grosses particules en suspension. L'interprétation d'un tel phénomène reste cependant délicate, des mesures de surfaces spécifiques ainsi que de nouvelles études granulométriques sur d'autres sédiments d'origine différente devrait aider la compréhension de la répartition des HAP dans les différents compartiments sédimentaires.

Remerciements:

Nous remercions le Musée Océanographique de Monaco et l'équipe du "Winnaretta Singer" pour leur aide durant les missions; ainsi que l'Institut Géologique du Bassin Aquitain pour les analyses de COP. Ce travail a été supporté par la CCE (contrat EV4V-0163-EDB) et l'IAEA (contrat 302-KG-FRA-16412).

Références:

- C. Raoux et P. Garrigues, Analyse des HAP par chromatographie liquide et spectrofluorimétrie, cet ouvrage (1990).
- J.W. Readman, R.F.C. Mantoura and M.M. Rhead, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 319, 126 (1984).
- F.G. Frahl, The geochemistry of PAH in Columbia river and Washington coastal sediments, thèse de l'Université de Washington (1982).
- S.C. Brassel and G. Eglinton, in: J. Albaiges (ed) Analytical techniques in environmental chemistry, Pergamon press, Oxford (1980).

Rapp. Comm. int. Mer Médit., 32, 1 (1990).

Detergents as indices of organic pollution in Alexandria Coastal Waters

Tarek A. ABLOUL-KASSIM

Oceanography Department, Faculty of Science, Alexandria University, Moharam Bey, Alexandria (Egypt)

INTRODUCTION: Dissolved organic compounds in the sea originate from several internal & external sources. Apart of organic compounds in sea water is surface active substances which may change the solubility and physico-chemical state of other micro-constituents in sea water. The problem of pollution by detergents has been and is still discussed on a national and multinational scale, and some detergents are now restricted for domestic use.

The present work is an attempt to study retrospectively the relation between the state of pollution of Alexandria coastal waters by anionic detergents & sewage disposal during 1985-1986.

MATERIALS AND METHODS: The study area (Figure 1) lies off Alexandria between 31° 08' - 31° 26' and 29° 47' - 30° 04' E. It extends for about 38 Km from El-Agami (west) to Abo-Qir Head land (east), including four different zones from the pollution view points. Three of them are completely polluted with domestic sewage and waste waters, while the fourth (El-Agami) is considered the reference zone due to being far away from pollution. Alexandria beaches are highly polluted with domestic sewage and waste waters, receiving on the average about 183X10⁶ m³/yr. Out of this amount, about 36X10⁶ m³, 35X10⁶ m³ and 111.8X10⁶ m³ are discharged annually to zones I, II and III. The situation in zone III is more complicated due to being affected by agricultural run-off (brackish water, 2.57X10⁶ m³/yr) from Umom drain. Sampling was carried out at regular monthly intervals during August 1985-November 1986 (twice a month). Sampled stations were 13, 7, 4 & 2 for zones I, II, III & IV, respectively. For the determination of anionic surfactants, water samples were taken and analyzed fresh (within 6 hrs) using the methylene blue method (APHA, 1985).

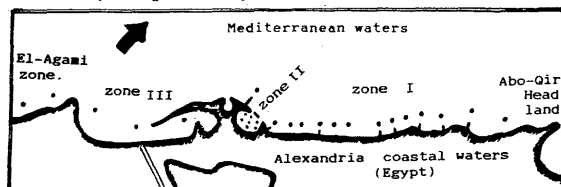


Figure 1: The study area of Alexandria during 1985-1986.

RESULTS AND DISCUSSION: The annual means and ranges of surfactants, salinity & TSM in Alexandria waters are shown in table 1. The monthly variations for anionic surfactants and TSM showed higher values during summer, and lower in winter due to the high sewage disposal in summer (Aboul-Kassim, 1987). Based on stationnal averages, higher values of anionic detergent were recorded at stations directly affected by sewage discharge (zones I, II & III), and lower in El-Agami zone.

According to Cosovic et al. (1985), the total surfactant content of 0.2-0.8 mg/l corresponds to naturally occurring organic substances of unpolluted sea water. Compared with the range and average concentrations of detergents in El-Agami (the reference zone) or even with that of Azmir Bay (Turkey), i.e. 0.42-4.14 (Uysal & Yaramaz, 1988) or that of Lake Burullus (Egypt), i.e. 0.17 mg/l (Mahmoud and Beltagy, 1988), the average surfactant levels of zones I, II and III might indicate that Alexandria waters are highly polluted with detergents. The significant inverse correlation between detergents and salinity ($r = -0.8791$) indicates that detergents in the polluted study area are brought down with sewage disposed into Alexandria coasts.

Table 1: Means and ranges of anionic surfactants, salinity & TSM for surface & bottom waters in the coastal waters of Alexandria.

Zone	SURFACTANTS (mg/l)		SALINITY		TSM (mg/l)	
	Surface	Bottom	Surface	Bottom	Surf.	Bottom
I	0.02-4.21 (0.45)	0.02-4.32 (0.37)	36.03	36.42	25.4	22.7
II	0.40-4.00 (1.33)	0.53-2.52 (0.93)	33.71	34.10	53.2	47.1
III	0.46-8.31 (1.50)	0.19-12.35 (2.32)	31.72	33.21	145.0	133.0
IV	0.02-0.08 (0.03)	0.06-0.17 (0.02)	38.94	39.11	3.1	1.2

The levels of anionic surfactants can be used as an index of organic water pollution, where their concentrations in Alexandria waters were strongly correlated with sewage disposal ($r = 0.9511$) & TSM ($r = 0.9911$), the regression equations being:

Amount of Sewage (m³/yr) = 21.341 + 23.731 Surfactants (mg/l),
TSM (mg/l) = 11.264 + 19.211 Surfactants (mg/l). The high levels of detergent in Alexandria is a further support to this assumption.

The actual amounts of detergent loading disposed to Alexandria waters were estimated to be about 86, 109 Kg/day, reaching Alexandria waters through zones I and II, while zone III discharges about 7 tons/day. The large amounts of domestic sewage, agricultural run-off and industrial wastes disposed in zone III is a further support for that highly daily load. The daily discharge of detergents in Alexandria waters is relatively small compared with that given for France in Marseille, i.e. 4.00 (Arnoux & Caruelle, 1972) or Cortiou area, i.e. 5.00-6.20 (EPOPEM, 1978) depending on the flow rate. Based on personal data, the expected total loading of detergents to the area are projected to be approximately double between now and year 2000.

According to FAO, each individual contributes to urban detergent having sewage an average value of 0.4-1 Kg/yr. Based on the daily discharge values, the population equivalent of the area will vary from 0.40-0.75, indicating that the levels of detergents in Alexandria are still far from seriousness of severe pollution and that the population equivalent is still within the typical range mentioned by FAO.

Since detergents have caused serious pollution problems in natural waters, commercial detergents should be non-toxic to aquatic organisms as well as to be biodegradable by microorganisms.

REFERENCES:

- Aboul-Kassim, T.A. (1987). M.Sc. Thesis, Alexandria University, Egypt.
APHA (1980). American Public Health Association (APHA), New York, 1193.
Arnoux, A. and F. Caruelle (1972). In: Marine pollution and Sea life, pp.174-180. Ruivo M.ed., Fishing news (books) Ltd.
Cosovic, B., V. Zutic, V. Vojvodic & T. Plese (1985). *Mar. Chem.*, 17:127-139.
Duursma, E.K. & M. Marchand (1974). *Oceanogr. Mar. Biol. Ann. Rev.*, 12, 315-431.
EPOPEM (1978). Group EPOPEM. IV^{es} Journées Etud. Pollutions, pp.381-384.
Mahmoud, T.H. & A.I. Beltagy (1988). *Rapp. Comm. Int. Mer Médit.*, 31 (2).
Uysal, H. and O. Yaramaz (1988). *Rapp. Comm. Int. Mer Médit.*, 31 (2).

Rapp. Comm. int. Mer Médit., 32, 1 (1990).