

RÉÉVALUATION DES FLUX ATMOSPHÉRIQUES DE MÉTAUX-TRACES EN MER LIGURE

Christophe MIGON, Emmanuel NICOLAS and Blandine JOURNEL

Laboratoire de Physique et Chimie Marines, Université de Paris 6, INSU CNRS, La Darse, BP 8, F-06230, Villefranche-sur-Mer, France

L'étude des flux atmosphériques des métaux-traces est un facteur essentiel pour la compréhension des cycles biogéochimiques de ces éléments. Cependant, l'estimation de ces flux est très difficile, non seulement en raison de la variabilité saisonnière et interannuelle des apports, mais aussi à cause des problèmes liés à la mesure du dépôt atmosphérique. En effet, si l'estimation du dépôt humide est relativement aisée, les vitesses de chute de l'aérosol sec sont très difficiles à évaluer et il existe une grande incertitude dans les valeurs de flux ou de bilans atmosphériques proposées actuellement.

Le site d'échantillonnage est le Cap Ferrat (43°41'10"N, 7°19'30"E). Cette station côtière est supposée représentative de la mer Ligure (MIGON *et al.*, 1991). Trois types d'apports atmosphériques sont pris en compte sur une base de temps hebdomadaire : les retombées humides, sèches et totales.

i) Les pluies sont collectées à l'aide d'un pluviomètre automatique (KFA-Jülich) équipé d'un détecteur d'humidité qui commande l'ouverture du dispositif lors de chaque événement pluvieux.

ii) Les aérosols sont prélevés par pompage de l'air ambiant à travers un filtre de porosité 0,45 µm. Le débit moyen de la pompe étant de 10 litres par minute, environ 100 m³ d'air sont filtrés après une semaine de pompage.

iii) Les retombées totales : ce paramètre est censé représenter la quantité de matière (ou d'éléments qui composent cette matière) qui se dépose à la surface de la mer. Il est évalué de la manière suivante : un volume connu d'eau de mer acidifiée dont la composition en traces métalliques a été préalablement déterminée est placé dans un récipient de section connue, maintenu ouvert. Après une semaine d'exposition sur le site et avec compensation de l'évaporation, cette solution est filtrée, puis les éléments sont dosés. La quantité d'éléments déposée dans le récipient est calculée par différence des mesures des concentrations après et avant exposition. Cette quantité représente la somme des retombées totales (humides + sèches) pour la durée considérée, ici une semaine.

Les éléments analysés sont Pb, Cd, Cu, Ni et Co. Les prélèvements se sont étalés d'octobre 1992 à septembre 1993.

La difficulté d'estimation du dépôt sec a déjà été discutée (ARIMOTO et DUCE, 1986; BERGAMETTI, 1987; MIGON *et al.*, 1991). Par exemple, on trouve dans le cas du plomb une grande marge d'erreur entre la vitesse de chute théorique (0,041 cm.s⁻¹; DULAC *et al.*, 1989), calculée à partir de modèles et la vitesse expérimentale obtenue à partir de données d'impacteur (1,9 cm.s⁻¹; REMOUDAKI, 1990). Une telle incertitude conduit naturellement à des estimations de flux très douteuses. La méthodologie proposée ici permet de contourner ce problème. On obtient ainsi des valeurs de flux totaux qui sont reportées au tableau ci-dessous, de même que les bilans annuels pour la mer Ligure :

	Flux total moyen (kg.km ⁻² .an ⁻¹)	Apport annuel moyen à la mer Ligure (tonnes.an ⁻¹)
Pb	3,14	166
Cd	0,065	3,5
Cu	2,08	110
Ni	1,30	69
Co	0,13	6,8

Ces valeurs sont à comparer aux résultats précédemment publiés (MIGON *et al.*, 1991). Pour Pb, par exemple, en tenant compte des apports secs calculés (valeur minimale) et mesurés expérimentalement (valeurs maximale), on avait l'intervalle 3,3 - 18 kg.km⁻².an⁻¹. On constate que les flux et les bilans proposés ici sont compris entre ces valeurs extrêmes. De même, pour tous les éléments considérés, les valeurs présentées sont tout à fait compatibles avec ces anciens résultats, comme avec ceux proposés par GUERZONI *et al.* (1988) pour la Méditerranée occidentale.

RÉFÉRENCES

- ARIMOTO, R. et DUCE, R.A. (1986). Dry deposition models and the air-sea exchange of trace elements. *J. Geophys. Res.*, 88, 2787-2792.
- BERGAMETTI, G. (1987). Apports de matière par voie atmosphérique à la Méditerranée occidentale : aspects géochimiques et météorologiques. Thèse d'Etat, Université Paris 7. 296 pp.
- DULAC, F., BUAT-MÉNARD, P., EZAT, U., MELKI, S. et BERGAMETTI, G. (1989). Atmospheric input of trace metals to the Western Mediterranean : uncertainties in modelling dry deposition from cascade impactor data. *Tellus*, 41B, 362-378.
- GUERZONI, S., LENA, R. et QUARANTOTTO, G. (1988). Fields measurements at sea : atmospheric trace metals "end-members" in the Mediterranean. In : S. BEILKE, J. MORELLI et G. ANGELETTI (Eds), Fields Measurements and their Interpretation. Air Pollution Report 14, 96-100.
- MIGON, C., MORELLI, J., NICOLAS, E. et COPIN-MONTÉGUT, G. (1991). Evaluation of total atmospheric deposition of Pb, Cd, Cu and Zn to the Ligurian Sea. *Sci. Total Environ.*, 105, 135-148.
- REMOUDAKI, E. (1990). Etude des processus contrôlant la variabilité temporelle des flux atmosphériques de polluants et de poussières minérales en Méditerranée occidentale. Thèse d'Université, Université Paris 7. 223 pp.

DISTRIBUTION OF ORGANIC AND TOTAL LEAD BETWEEN MUSSELS *MYTILUS GALLOPROVINCIALIS* AND SEAWATER

N. MIKAC¹, M. BRANICA¹, Y. WANG² and R.M. HARRISON²

¹Center for Marine Research Zagreb, Institute Ruder Boskovic, Zagreb, Croatia

²School of Biological Sciences, University of Birmingham, United-Kingdom

Organolead compounds are introduced into the environment by their use as antiknock additive in gasoline. It was estimated that about 1% of the lead in gasoline is emitted from vehicles in the form of tetra- and trialkyllead compounds. The presence of alkyllead compounds was established in different kinds of abiotic environmental samples (air, rainwater, surface waters, sediment, dust), but, there is a lack of data on level and behaviour of these compounds in biota. Particularly, there is no data on the level of organolead compounds in mussels (*Mytilus* species), which are well known as indicator organism of heavy metal pollution. The aim of this work is to establish the level of organolead compounds in mussels *Mytilus galloprovincialis* from the Eastern Adriatic Coast and to study a bioaccumulation of these compounds to mussels in their natural habitats.

For the organolead determination homogenized mussels tissue is digested in TMAH (tetramethylammonium hydroxide), organic lead is extracted into hexane in the form of carbamate complexes and propylated (RADOJEVIC *et al.*, 1986) for GC AAS (gas chromatography/atomic absorption spectrometry) detection, or reextracted into acidic aqueous solution (MIKAC and BRANICA, 1992) for the electrochemical detection (DPASV, differential pulse anodic stripping voltammetry). Total lead in mussels is measured by DPASV after acid (HNO₃ + HClO₄) digestion.

A previous study (MIKAC and BRANICA, 1992) in the Sibenik area showed that the gasoline station represents a continuous source of organolead compounds. Mussels were collected in urban harbours (towns of Sibenik, Zadar and Split) and in the unpolluted Krka estuary (Sibenik area). Soft mussels tissue contained alkyllead compounds in the concentration range of < 0.1-14.3 ngPb/g w.w. Triethyl, trimethyl and tetraethyl lead derivatives were detected. The highest concentrations were found in mussels collected in front of the gasoline stations, but a low level of these compounds (< ngPb/g) was also found in samples from the unpolluted area.

Alkyllead compounds make only a small portion (0.1-1%) of the total lead in mussels, similarly as it was the case for surface waters (MIKAC and BRANICA, 1994). Bioconcentration factors (BF) for organolead and the total lead between mussels and seawater are calculated (Table 1). Generally, BF are lower for organic than for the total lead, except in mussels collected in front of the gasoline station. Obviously, going from the pollution source of organic lead BF is decreasing for the organic lead (as a consequence of decreasing organolead level in the water phase), but is increasing for the total lead.

Table 1. Bioconcentration factors for organic and total lead between mussels and seawater

Sampling site and date	Bioconcentration factor for lead compounds (ngPb/kg _w in mussels/ngPb _l in seawater)		Ref.
	OrgPb	TotPb	
February 1992			
SI GS	2860	2260	This work
SI H1	1400	13380	
September 1993			
SI GS	>1200	4740	"
SI H1	> 800	5720	
SI H2	>1600	5510	
April 1994			
ST GS	1200	1044	"
ZD H	>1000	5570	
SI E1	-	7-11000	
SI E2	-	16-25000	

I-Sibenik, ST-Split, ZD-Zadar

GS-gasoline station, H-harbour, E-Krka estuary

Ref.: 1-D. Martincic *et al.*, *Sci. Total Environ.*, 119 (1992) 211.

REFERENCES:

- M. RADOJEVIC, A. ALLEN, S. RAPSOMANIKIS, R.M. HARRISON, *Anal. Chem.* 58 (1986) 658-661.
- N. MIKAC and M. BRANICA, *Anal. Chim. Acta*, 264 (1992) 249-258.
- N. MIKAC and M. BRANICA, *Chem. Spectat. Bioavai.* 4 (1992) 109-115.
- N. MIKAC and M. BRANICA, *Sci. Total Environ.* 154 (1994) 39-46.