

TRANSPORT DU PLOMB ATMOSPHÉRIQUE EN MÉDITERRANÉE OCCIDENTALE ET STOCKAGE DE CE MÉTAL DANS LES SÉDIMENTS D'UNE ZONE PROFONDE

F. FERNEX¹, C. MIGON², G. FEVRIER³, A. ARNOUX⁴

¹ Lab. de Géochimie isotopique, U.A. CNRS "Géosciences de l'Environnement", Fac. des Sciences, Parc Valrose, 06108 Nice, France
² Lab. de Physique et Chimie marines, Observatoire Océanologique, 06230 Villefranche/Mer, et Université de Corse, Corte, France
³ Lab de Chimie des Organo-métalliques, Univ. de Toulon et du Var, La Garde, France
⁴ Lab de Moléculologie Aquatique, Fac. de Pharmacie, Univ. Marseille, France

Au moins jusqu'en 1990, la plus grande partie du Pb apporté à la mer Méditerranée l'a été directement par voie atmosphérique, et la plus grande partie de la contamination de la mer par ce métal est due à son addition à l'essence utilisée par les voitures. Nous avons collecté de façon continue le Pb atmosphérique en une station située au Cap Ferrat (France) en 1986-1987. Ce site est très peu influencé par les émissions de Pb dues à la circulation dans les villes voisines (Nice s'étend à 6 ou 7 km à l'W du site étudié). D'après les mesures effectuées sur les échantillons prélevés en ce point en 1986 et 1987, l'apport annuel moyen sur l'ensemble de la Méditerranée occidentale est de 4080 t/an. Cette valeur englobe le Pb atmosphérique tant naturel que d'origine anthropique. D'après des mesures réalisées sur des échantillons du Cap Ferrat, 91% du Pb atmosphérique a une origine anthropique (MIGON et CACCIA, 1990).

On peut supposer que le flux de Pb atmosphérique d'origine anthropique a varié au cours du temps de façon proportionnelle à la consommation du Pb mélangé à l'essence. La quantité de Pb introduit chaque année dans l'essence par les entreprises pétrolières est connue. Le maximum de consommation en France a eu lieu en 1976, avec 14 500 t Pb/an. En considérant la période de 1950 à 1987, la contamination annuelle moyenne sur l'ensemble de la Méditerranée occidentale a été de 3360 t, soit 3,95 kg km⁻²/an.

Une fois arrivé à la mer, ce Pb semble rapidement assimilé par le phytoplancton (ROMEO *et al.*, 1988). En produisant des pelotes fécales, le zooplancton herbivore permet le transfert d'une grande partie du Pb vers les sédiments du fond. Très vite après son incorporation aux sédiments superficiels, une grande part du Pb subit l'influence de la diagenèse (SCOULLOS, 1986). Pour une grande part libéré de la phase particulaire, il enrichit les eaux interstitielles qui de la sorte (et bien qu'elles ne soient pas saturées) sont plus riches en Pb dissous que l'eau de mer sur-jacente. Ainsi, un flux "de retour" s'établit des sédiments vers l'eau de mer, où le phytoplancton est de nouveau susceptible d'assimiler le métal.

Cependant dans une zone profonde de la Méditerranée occidentale d'environ 30 000 km², les sédiments superficiels contiennent des concentrations en oxydes de Manganèse (et de Fe) très nettement plus élevées que dans les niveaux sous-jacents (Fig. 1), et que dans les sédiments des régions voisines. Il y a donc eu concentration en Mn dans les sédiments superficiels de cette zone profonde. Dans cette même zone, les concentrations en Pb (et en Cu) sont aussi relativement élevées. Lors de la précipitation des oxydes de Mn, des métaux dissous en trace dans les eaux interstitielles ont pu co-précipiter avec le Mn à condition que leur concentration soit proche de la saturation (dans les conditions de pH et d'oxido-réduction régnant dans le milieu). Tel est bien le cas dans cette zone, alors que le Mn se trouve dans les eaux des sédiments superficiels en légère sursaturation par rapport à son oxyde le moins soluble.

On constate que dans les niveaux sédimentaires supérieurs (0-6 cm), les concentrations en Pb sont plus élevées qu'en dessous. Le Pb "en excès", c'est-à-dire le Pb dont les concentrations dépassent celles des niveaux plus profonds, est extractible au moyen d'attaques chimiques ménagées (solution acétique à pH 5, solutions d'hydroxylamine, de dithionite (=hydrosulfite)). On peut estimer que, en moyenne, de 800 à 1080 t de Pb d'origine anthropique ont été stockées chaque année depuis 1950.

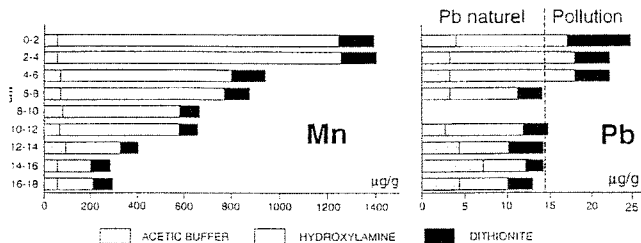


Fig. 1 - Zone profonde où les concentrations en Mn et en Pb sont relativement élevées dans les sédiments superficiels. Profils de la quantité de Mn et de Pb extraits au moyen de réactifs modérés en procédant de façon séquentielle : 1/ attaque acétique, pH 5; 2/ lessivage au moyen d'une solution d'hydroxylamine (pH 3); 3/ dithionite (= hydrosulfite). Les concentrations en Mn sont très faibles en profondeur; cela suggère une mise en solution et une migration vers les niveaux supérieurs, oxydants où le Mn dissous tend à précipiter sous forme d'oxydes.

L'apport "direct" de Pb atmosphérique (naturel et anthropique) sur les 80 000 km² de la zone considérée est de 316 t/an. Une grande partie est évacuée hors du bassin occidental par le détroit de Gibraltar et surtout le détroit sicilo-tunisien. Les concentrations en Pb des eaux de mer en provenance de la Méditerranée orientale sont nettement plus faibles que celles qui s'écoulent du bassin occidental vers la Méditerranée orientale. En tenant compte de la perte au niveau des détroits, l'apport "direct" vers le fond de la zone profonde (80 000 km²) a été, en moyenne, de 184 t/an. Or nous avons estimé que 800 à 1080 t de Pb d'origine anthropique étaient en moyenne stockées chaque année dans les sédiments de cette zone. Le surplus est 380 à 1080 - 184 = (616 à 896) t/an.

Ce surplus correspond sûrement à un flux "indirect" de Pb vers les sédiments de cette même zone : il s'agit de Pb qui, après avoir séjourné dans les zones voisines, a été libéré au cours de la diagenèse et relargué vers l'eau de mer, puis à nouveau entraîné vers le fond au moyen de pelotes fécales.

RÉFÉRENCES

MIGON C., CACCIA J.L., 1990. *Atmosph. Environn.*, 24 A : 399-405.
 OMEO M., GNASSIA-BARELLI M., NICOLAS E., CARRE C., 1988. *Rapp. Comm. int. Mer Méditerr.*, 31(2) : 35.
 COULLOS M., 1986. *Sc. of Total Environn.*, 49 : 199-219.

Rapp. Comm. int. Mer Médit., 34, (1995).

MUSSELS AS INDICATOR OF ORGANOCHLORINE POLLUTION IN A MAN-AFFECTED GULF (SARONIKOS GULF, HELLAS)

E. GEORGAKOPOULOU-GREGORIADOU, R. PSYLLIDOU-GIOURANOVITS, F. VOUTSINOULIADOURI and V.A. CATSIKI

National Centre for Marine Research, 166 04 Hellenikon, Hellas

Chlorinated insecticides and polychlorinated biphenyls are among the most persistent and toxic pollutants in aquatic and terrestrial ecosystems, because of their stability and bioaccumulative capacity. Although their use has been restricted or discontinued in recent years, their residues remain in the environment for a long time and continue to pose problems (TANABE, 1988). Mussels are considered as an appropriate indicator for organisms showing chlorinated hydrocarbon contamination derived from local sources. This is due to their sedentary and filter feeding habit (National Academy of Sciences, 1980).

The study area is the Saronikos Gulf, a typical semi-enclosed basin, that receives the sewage of urban activities and the industrial discharges of the Greater Athens Metropolitan area. During the 1988-91 period mussels (*Mytilus galloprovincialis*) have been collected from three coastal stations A, B, C (fig. 1), by scuba diving from a depth 1 to 3 m. Samples consisted of 30 individual animals with shells 3.5-5.5 cm long. Soft tissue was removed from shell and after lyophilization and grinding a subsample was extracted with n-hexane. The cleaning-up and fractionation took place on alumina columns and the fractions were measured on a GC with ECD Ni 63 and Megabore column 30 m long. (SATSMADJIS *et al.*, 1988). The organochlorines analysed were : PCBs (Aroclor 1254, Aroclor 1260), DDT and its metabolites (DDE, DDD), HCHs (α , γ) and Dieldrin. The lipids content was also determined in an aliquot of the extrate.

The analysis of the data reveals that the major pollutants are PCBs, ranged from 42.3 to 383.9 ng/g dry weight. DDTs concentrations vary between 7.3 and 142.0 ng/g dry wt. while the HCHs and Dieldrin levels are relatively low (Table 1).

Table 1: Concentrations (ng/g dry wt.) of organochlorine residue in mussels (*Mytilus galloprovincialis*) from Saronikos Gulf (Athens, Hellas) during the 1988-91 period.

St	PCBs		DDTs		HCHs		Dieldrin	
	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range
A	211	88.5-383.9	25.3	11-44.5	5.3	3.1-11.9	2.7	1.1-5.5
B	153.9	94.9-216.9	37.0	18.4-142.0	5.4	2.4-21.2	3.2	0.5-8.9
C	85.6	42.3-122.0	16.9	7.3-25.3	8.0	4.6-17.9	3.5	1.8-6.1

In all samples Aroclor 1254 is found in higher concentrations than Aroclor 1260. The pattern of abundance of the DDT group of compounds is DDE>DDD>DDT (ICES, 1974), while the γ isomer predominates in relation to α in the HCHs isomers. The ratio PCBs/DDTs is higher than 1 (in all stations), suggesting that the industrial activities are greater than agricultural ones in this region (PICER *et al.*, 1978). Figures 2 and 3 are showing the annual distribution of PCBs and DDTs in the study area.

Generally, we can say that the concentrations of organochlorine compounds determined in this study, are lower than the ones reported for other Mediterranean coastal areas (Med. Action Plan, 1990) and below the health hazard limits.

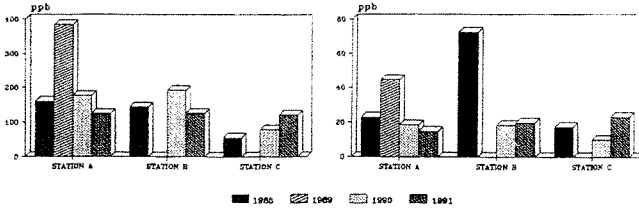


Fig. 2: Annual distribution of PCBs

Fig. 3: Annual distribution of DDTs

REFERENCES

ICES, 1974. Report of working group for the International Study of the Pollution of the North Sea and its effects on living resources and their exploitation. Cooperative Report Res. Serial n°39 : 191.
 MEDITERRANEAN ACTION PLAN (MED POL). 1990. Assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by organohalogen compound. *Technical Reports Series*, n°39.
 NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES, 1980. The International mussel watch. Report of a workshop sponsored by the Environmental Studies Board Commission on Natural Resources. National Research Council, Washington D.C., pp. 163-235.
 PICER, M., PICER, N. and AHMEL, M., 1978. Chlorinated Insecticide and PCB Residues in Fish and Mussels of East Coastal Waters of the Middle and North Adriatic Sea, 1974-75. *Pesticides Monitoring Journal*, 12 : 102-112.
 SATSMADJIS, J., GEORGAKOPOULOU-GREGORIADOU, E. and VOUTSINOULIADOURI, F., 1988. Separation of chlorinated hydrocarbons on alumina. *J. Chromatography*, 437 : 254-259.
 TANABE, S., 1988. Problems in the future. Foresight from current knowledge. *Environ. Pollut.*, 50 : 5-29.