

APPORTS EN HYDROCARBURES A LA MÉDITERRANÉE NORD-OCCIDENTALE PAR LE FLEUVE RHÔNE

BOULOUBASSI I.¹ et SALIOT A.²

¹ Département de Géologie et d'Océanographie de l'Université de Bordeaux I, avenue des Facultés, 33405 Talence Cedex, France

² Laboratoire de Physique et Chimie Marines de l'Université Pierre et Marie Curie, Tour 24, 4, Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

La Méditerranée reste une des zones océaniques les plus concernées par les pollutions dont l'influence est exacerbée par sa nature semi-fermée et le développement de ses pays riverains. La pollution par les hydrocarbures a été soulignée depuis longtemps comme l'une des plus préoccupantes (ZSOLNAY, 1979; HO *et al.*, 1982; UNEP, 1989; BURNS et SALIOT, 1986; ALBAIGES *et al.*, 1987). Les principaux vecteurs ont été identifiés : transport et apports chroniques liés aux industries côtières et au transport maritime (UNEP, 1989), atmosphère (SICRE *et al.*, 1987 ; SIMO *et al.*, 1992), fleuves et rivières (BOULOUBASSI et SALIOT, 1991 ; LIPIATOU et SALIOT, 1991).

Depuis plusieurs années, nous dressons un bilan des apports en hydrocarbures pétrogéniques et pyrolytiques à la Méditerranée nord-occidentale par le fleuve Rhône, le plus grand apport d'eau douce à la Méditerranée avec un débit moyen de 1650 m³/s et un apport sédimentaire de 4-6x10 tonnes/an. Ce bilan est centré sur une estimation des différents apports (hydrocarbures pétroliers, hydrocarbures d'origine pyrolytique), en mettant en évidence les variations en fonction de la saison et du débit du fleuve et en étudiant les processus de transport par les phases dissoute et particulaire.

Nous rapportons ici les résultats obtenus lors de trois campagnes effectuées à la fin de l'été 1986, en hiver et au printemps 1987, permettant le prélèvement et la séparation des phases dissoute et particulaire (> 0,7 µm). Ces deux phases ont été étudiées pour leur contenu en hydrocarbures aliphatiques (NAH) et aromatiques polycycliques (HAP) par une combinaison des techniques suivantes : fractionnement des HAP par chromatographie liquide haute performance, analyse qualitative et quantitative par chromatographie en phase gazeuse et chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

Les concentrations en HNA associés à la phase particulaire (P) varient de 1 à 17 µg/l, soit de 240 à 860 µg/g de suspensions. Les HNA particulières se présentent généralement comme un mélange de produits pétrogéniques et d'apports biogéniques autochtones et allochtones, ces derniers variant largement avec la saison. Les concentrations en HNA dans la phase dissoute (D) varient de 2,2 à 15,7 µg/l et sont systématiquement plus importantes que celles enregistrées dans la phase particulaire (P). Les valeurs du rapport P/D varient de 0,09 à 0,52 en septembre 1986, de 0,28 à 0,91 en janvier 1987 et de 0,10 à 0,88 en juin 1987. Les fortes teneurs en n-alcanes et leur profil, les valeurs du rapport composés non résolus/résolus (4,2-8,9) et la présence de hopanes 22S, 22R 17αH-21αH (en septembre) suggèrent des origines pétrogéniques et microbiologiques. La présence d'une série d'alcanes ramifiés iso et anteoiso témoigne d'une bioconversion récente d'alcanes d'origine fossile à courte chaîne carbonée.

Les concentrations en HAP majeurs non substitués associés à la phase particulaire varient de 1 à 20 ng/l, soit de 0,4 à 6 µg/g. Les variations saisonnières indiquent de forts apports en hiver et en fin d'été. Les HAP sont essentiellement d'origine pyrolytique. Une forte décroissance des concentrations est observée en allant du fleuve vers le large. Dans la phase dissoute, les HAP sont plus abondants que ceux associés aux particules en suspension. Les teneurs varient de 4 à 119 ng/l avec des maxima observés en hiver. Dans cette phase, l'origine fossile est généralement prédominante. Ces données indiquent un découplage qualitatif et quantitatif important pour les HNA et les HAP dans les deux phases particulaire et dissoute. Ceci souligne la nécessité de mener des analyses simultanées des deux phases pour déterminer de façon réaliste l'origine, le flux et le devenir des hydrocarbures véhiculés par un fleuve dans les zones côtières. Par ailleurs, l'estimation du coefficient de partage *in situ* montre des écarts significatifs par rapport au modèle simple de partage des HAP entre les phases dissoute et particulaire (BOULOUBASSI et SALIOT, 1993).

Les apports annuels en hydrocarbures peuvent être estimés sur la base du débit liquide du Rhône à 800 tonnes /an pour les HNA, dont plus de 60% sont véhiculés par la phase dissoute et à 11,7 tonnes /an pour les HAP, dont plus de 85% sont véhiculés par la phase dissoute. Il s'agit ici d'un bilan préliminaire, basé sur le débit liquide et dressé à partir de campagnes caractérisées par un débit relativement faible. Pour des estimations plus réalistes et complètes, il conviendrait d'examiner également les périodes de crue, un travail en cours de réalisation.

REFERENCES

- ALBAIGES J., FARRAN A., SOLER M., GALLIFA A. and MARTIN P., 1987. Accumulation and distribution of biogenic and pollutant hydrocarbons, PCBs and DDT in tissues of Western Mediterranean fishes. *Mar. Environ. Res.*, 22 : 1-18.
- BOULOUBASSI I. and SALIOT A., 1991. Composition and sources of dissolved and particulate PAH in surface waters from the Rhone delta (NW Mediterranean). *Mar. Pollut. Bull.*, 12 : 588-594.
- BOULOUBASSI I. and SALIOT A., 1993. Aquatic distribution and origin of PAH in coastal deltaic waters. In : Polycyclic Aromatic Compounds, Synthesis, Properties, Analytical Measurements, Occurrence and Biological Effects. GARRIGUES P. and LAMOTTE M., eds., Gordon and Breach, pp. 379-388.
- BURNS K.A. and SALIOT A., 1986. Petroleum hydrocarbons in the Mediterranean Sea : a mass balance. *Mar. Chem.*, 20 : 141-157.
- HO R., MARTY J.C. and SALIOT A., 1982. Hydrocarbons in the Western Mediterranean Sea. 1981. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 12 : 81-98.
- LIPIATOU E. and SALIOT A., 1991. Hydrocarbon contamination of the Rhone delta and Western Mediterranean. *Mar. Pollut. Bull.*, 22 : 297-304.
- SICRE M.A., MARTY J.C., SALIOT A., APARICIO X., GRIMALT J. and ALBAIGES J., 1987. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea : occurrence and origin. *Atmosph. Environ.*, 21 : 2247-2259.
- SIMO R., GRIMALT J., COLOM-ALTES M. and ALBAIGES J., 1992. Major biogenic and anthropogenic lipids in N.W. Mediterranean aerosols. *Water Pollution Research Reports*, 28 : 247-257.
- UNEP (United Nations Environment Programme) (1989) State of the Mediterranean Marine Environment. MAP Technical Report Series n° 28. UNEP, Geneva, 97 pp.
- ZSOLNAY A., 1979. Hydrocarbons in the Mediterranean Sea, 1974-1975. *Mar. Chem.*, 7 : 343-352.

L