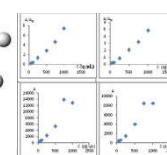


Pollution par les hydrocarbures du littoral de la région marseillaise, du golfe de Fos aux calanques de Marseillevейre.

P. DOUMENQ, L. ASIA, G. MILLE, A. D. SYAKTI, , L. MALLERET , Y. TERNOIS, P. WONG



MP
MICROPOLLUANTS ORGANIQUES



① Introduction

↳ Hydrocarbures sédimentaires

- Modèle du pétrole
- Détermination des origines des hydrocarbures sédimentaires : les clés moléculaires

② Matériels et méthodes

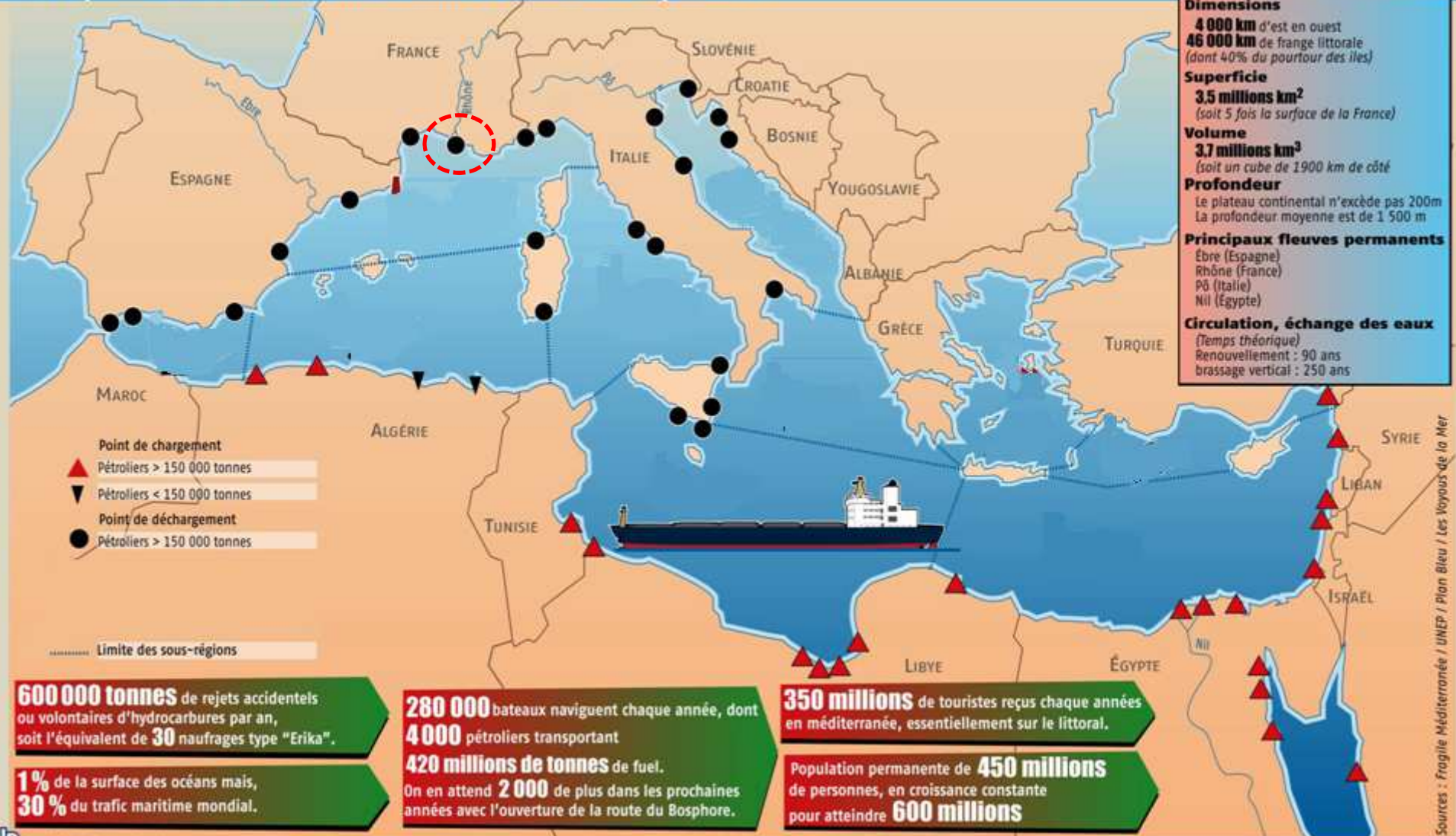
③ Résultats et discussion

- ↳ Distribution des n-alcanes et HAP de la grande rade de Marseille
- ↳ Caractérisation des sources n-alcanes et HAP
- ↳ Le paradoxe du Parc National des Calanques : Cortiou

④ Conclusions



Un espace maritime confiné soumis à une terrible pression



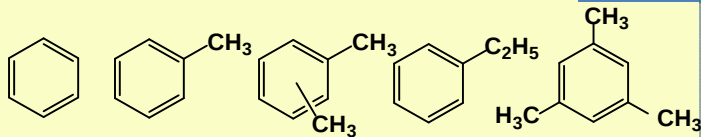
Point principal d'entrée du pétrole au niveau Français

PÉTROLE

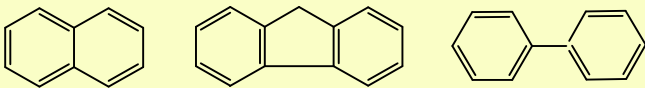
AROMATIQUES

25 %

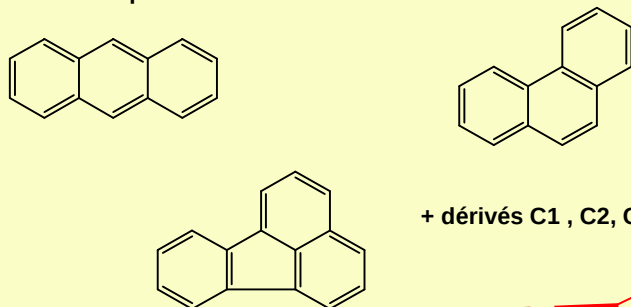
Mono-aromatiques



di-aromatiques



Tri-aromatiques

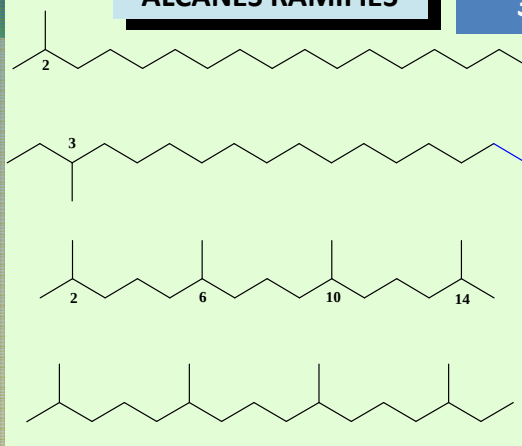


+ dérivés C1, C2, C3,...

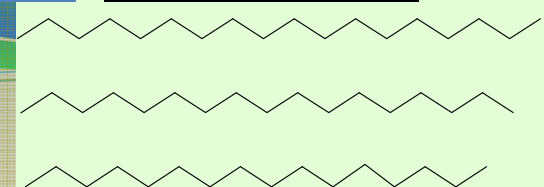
+ dérivés C1, C2, C3,...

ALCANES RAMIFIÉS

30 %

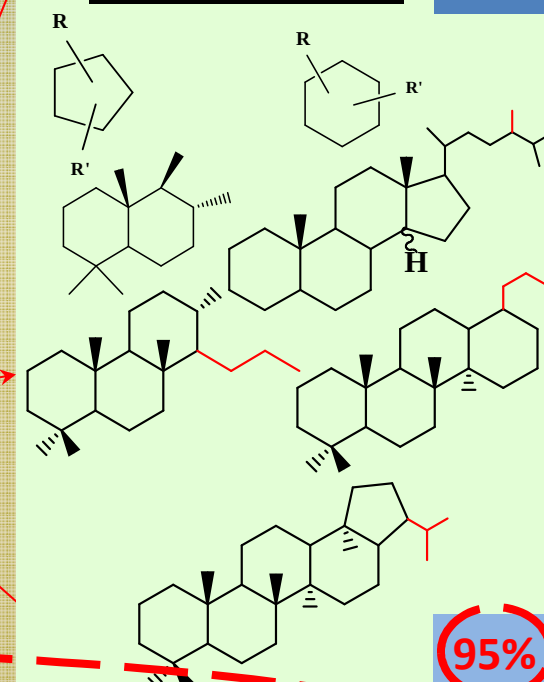


n-ALCANES



CYCLOALCANES

40 %



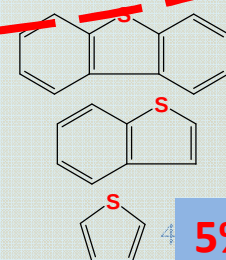
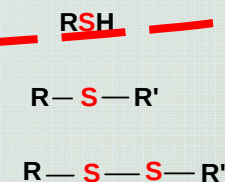
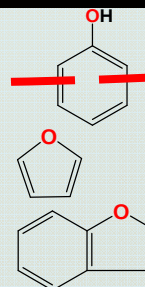
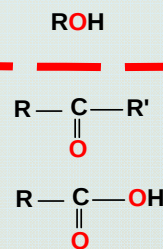
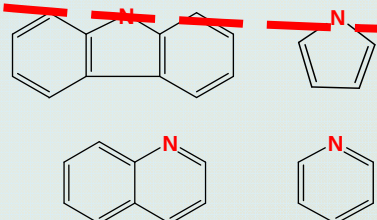
95%

ASPHALTÈNES
PORPHYRINES
MÉTAUX

COMPOSÉS AZOTÉS

COMPOSÉS OXYGÉNÉS

COMPOSÉS SOUFRÉS



5%

Sédiments marins superficiels

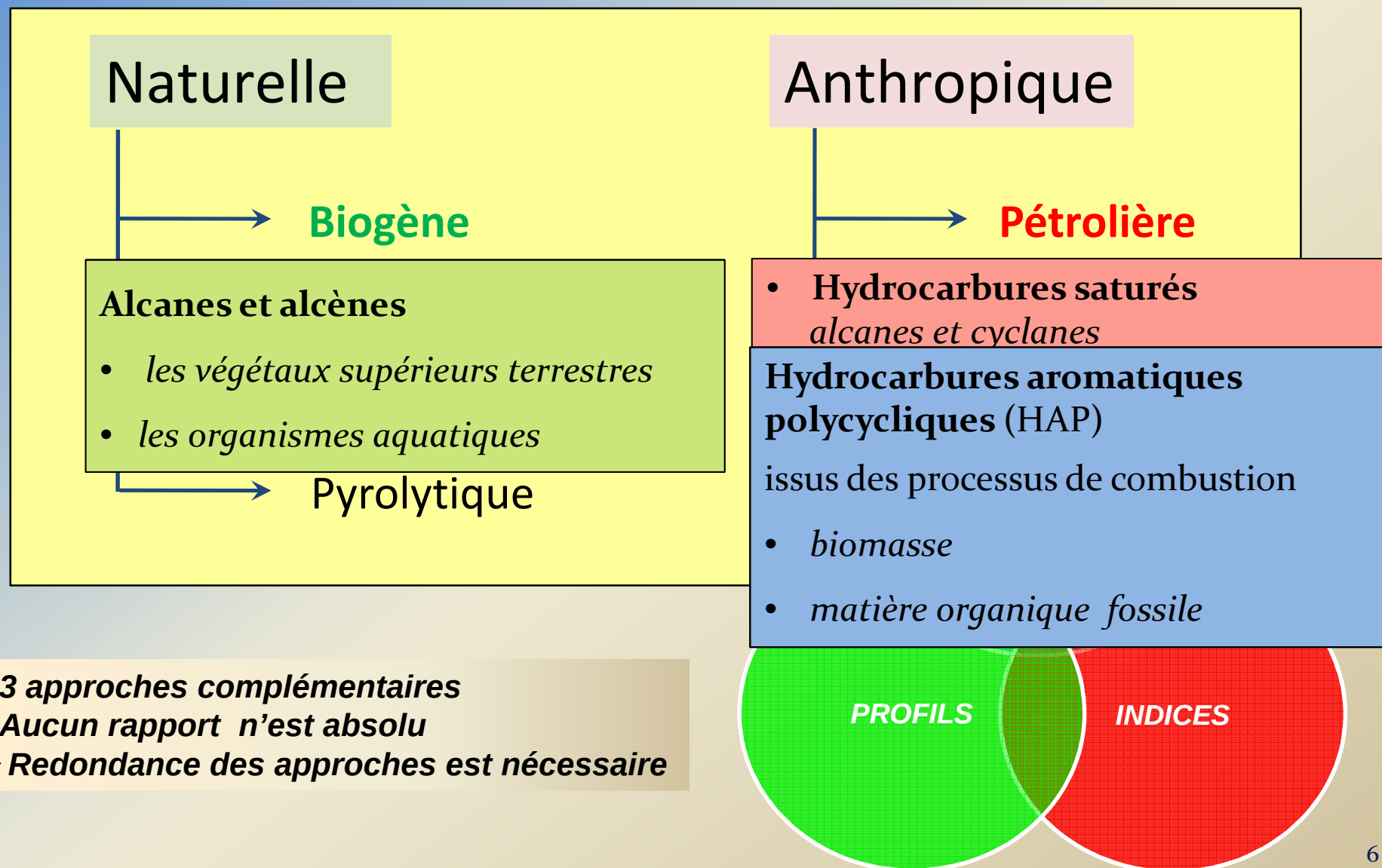
Dépositaire final de « nos » pollutions
Accès intégré aux pollutions



Hydrocarbures sédimentaires

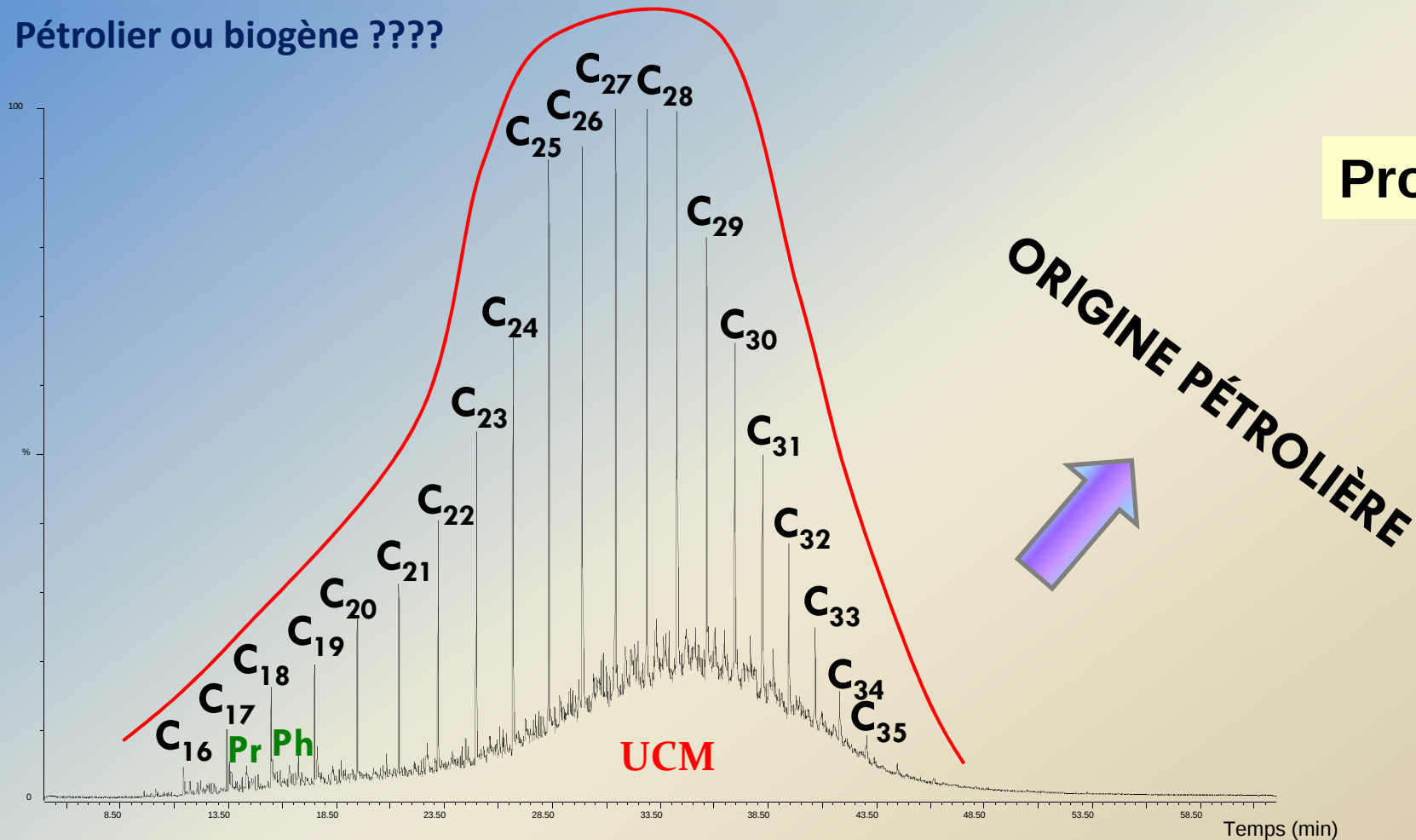
Excellents indicateurs :

- du degré de contamination des différents compartiments
- des différentes origines de la matière organique

Origines des hydrocarbures et clés de détermination

Exemple : approche multicritères - Hydrocarbures saturés

Pétrolier ou biogène ????



Distribution régulière des n-alcanes

Absence d'alcènes

Présence « d'Unresolved complex Mixture » : **UCM**

Exemple : approche multicritères - Hydrocarbures saturés

Indice

Indices	Origine pétrolière	Origine biogène
$\text{CPI}_{24-32} = \frac{\sum \text{alcanes impairs}}{\sum \text{alcanes pairs}}$	≈ 1 <i>pas de prédominance</i>	> 1 <i>prédominance n-alcanes impairs</i>

Exemple : approche multicritères - Hydrocarbures saturés

Indice

Indices	Origine pétrolière		Origine biogène
$\text{CPI}_{24-32} = \frac{\sum \text{alcanes impairs}}{\sum \text{alcanes pairs}}$	≈ 1 <i>pas de prédominance</i>		> 1 <i>prédominance n-alcanes impairs</i>
nC_{17}/Pr nC_{18}/Ph	> 1 Entrée récente	< 1 Début <i>biodégradation</i>	

Exemple : approche multicritères - Hydrocarbures saturés

Indice

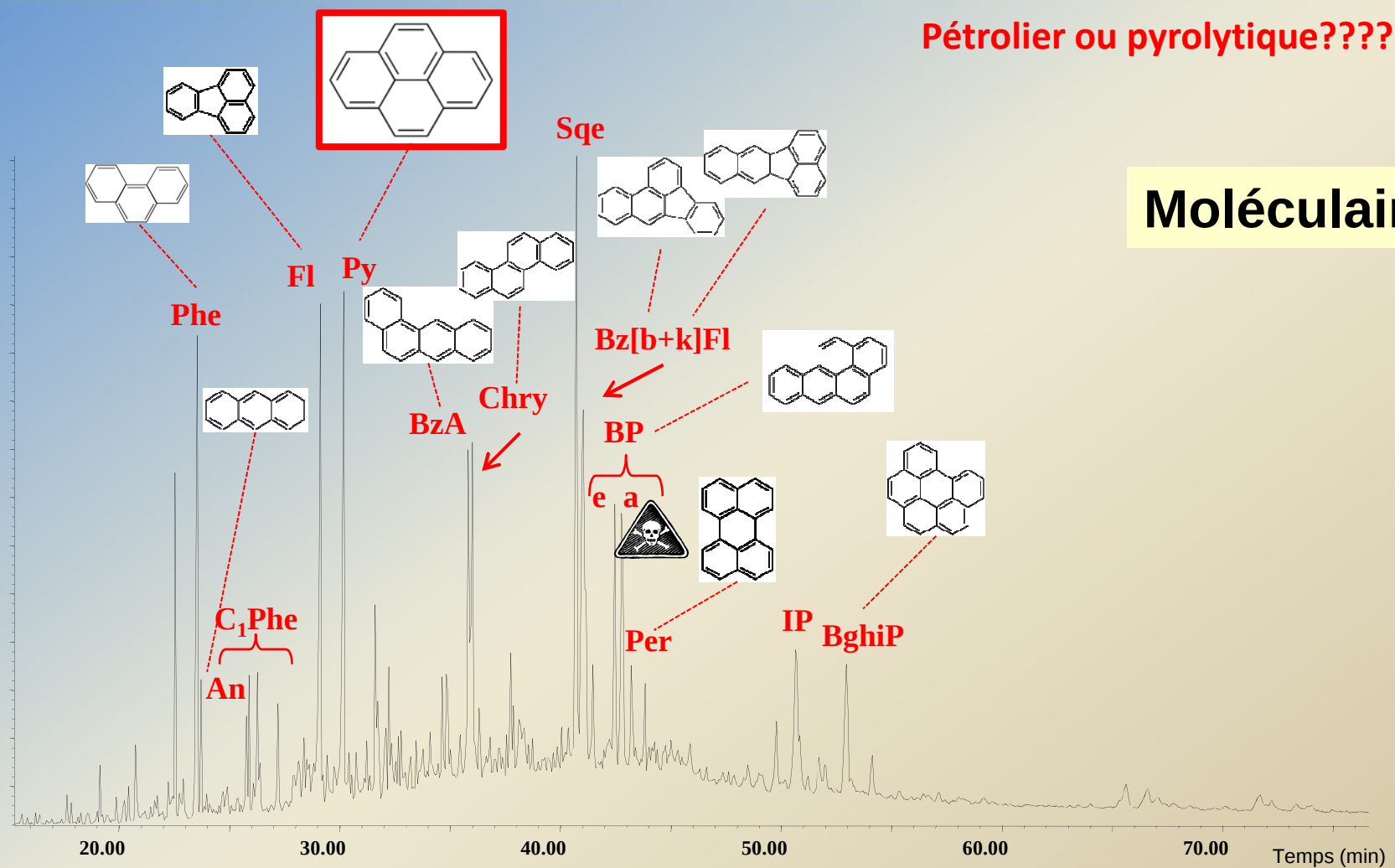
Indices	Origine pétrolière		Origine biogène	
$\text{CPI}_{24-32} = \frac{\sum \text{alcanes impairs}}{\sum \text{alcanes pairs}}$	≈ 1 <i>pas de prédominance</i>		> 1 <i>prédominance n-alcanes impairs</i>	
$\frac{n\text{C}_{17}/\text{Pr}}{n\text{C}_{18}/\text{Ph}}$	> 1 <i>récente</i>	< 1 <i>Début biodégradation</i>		
$n\text{C}_{29}/n\text{C}_{17}$	< 1		Marine < 1	Terrestre > 1

Exemple : approche multicritères - Hydrocarbures saturés

Indice

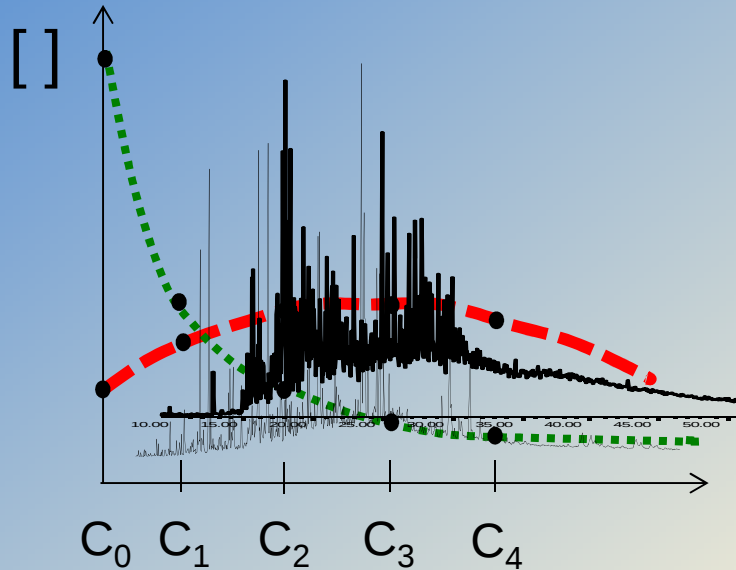
Indices	Origine pétrolière		Origine biogène	
$\text{CPI}_{24-32} = \frac{\sum \text{alcanes impairs}}{\sum \text{alcanes pairs}}$	≈ 1 <i>pas de prédominance</i>		> 1 <i>prédominance n-alcanes impairs</i>	
$\frac{nC_{17}/Pr}{nC_{18}/Ph}$	> 1	< 1 <i>Début biodégradation</i>		
nC_{29}/nC_{17}	< 1		Marine < 1	Terrestre > 1
$\text{NAR} = \frac{\sum(nC_{19}-nC_{32}) - 2 \sum_{\text{pair}}(nC_{20}-nC_{32})}{\sum(nC_{19} - nC_{32})}$	≈ 0		$> 0,5 \text{ et } < 1$	

Exemple : approche multicritères - HAP

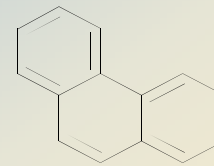


Exemple : approche multicritères - HAP

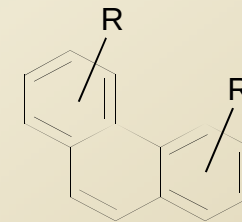
Profil



HAP parent

*Phénanthrène*

HAP alkylés

*Phénanthrènes alkylés**R = méthyl, éthyl ...*

Indice

$$\frac{\text{HAP parent}}{\sum \text{HAP Alkylés}}$$

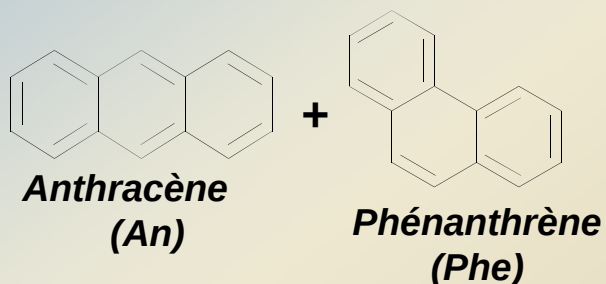
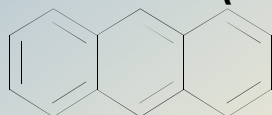
Origine ~~Pétrolyenne~~
Pétrolyenne
↔ 1

Exemple : approche multicritères - HAP

Indices

Indices	Origine pétrolière	Origine pyrolytique
$An/(An+Phe) = An/\sum 178$	$< 0,1$	$> 0,1$

Anthracène (An)



$$FI/(FI+Py) = FI/\sum 202$$

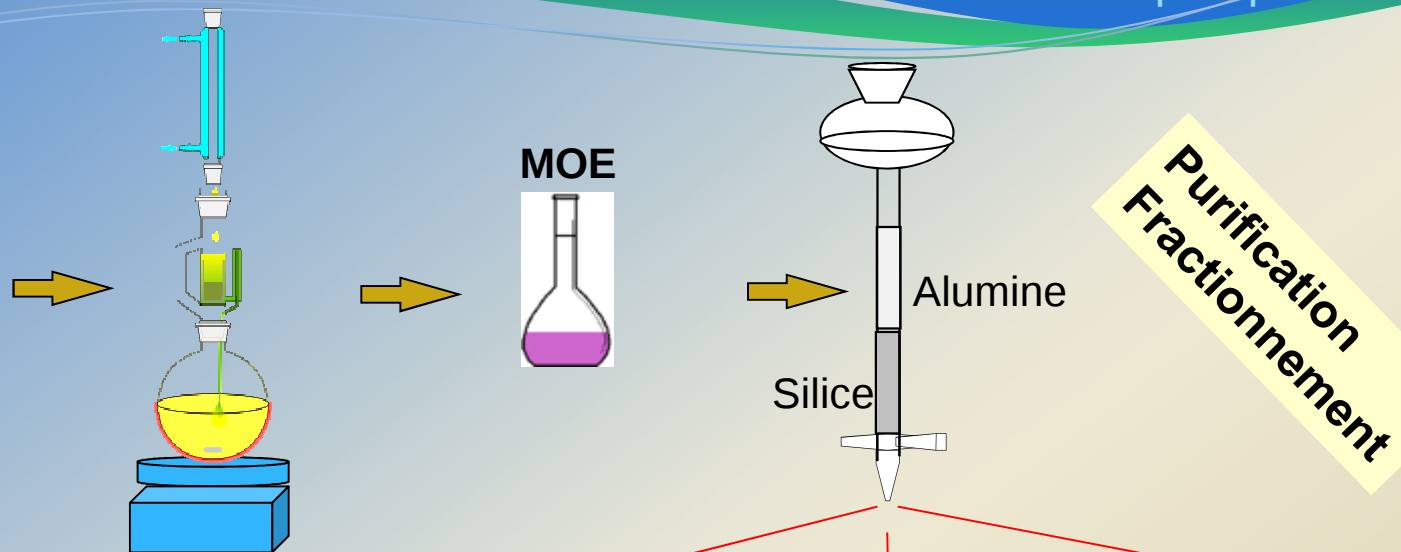
$$BzA/(BzA+Chry) = BzA/\sum 228$$

•
•
•
•

Prélèvement

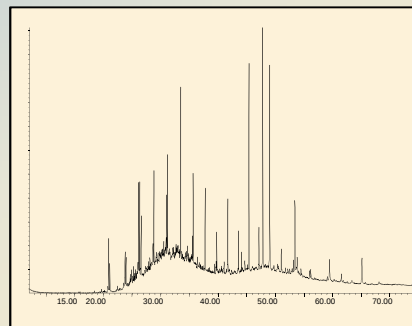
Préparation

Extraction

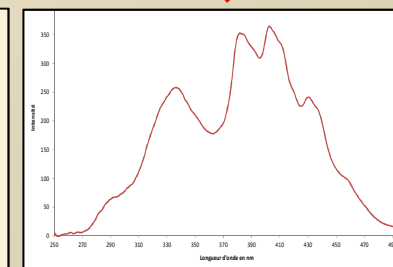
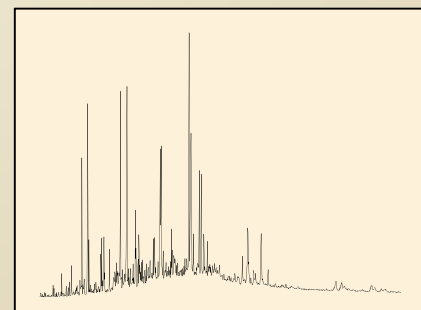
 C_7H_{16} C_7H_{16}/CH_2Cl_2 $CH_2Cl_2/MeOH$ Hydrocarbures
saturésHydrocarbures
aromatiques

Polaires

Analyse



CG-SM

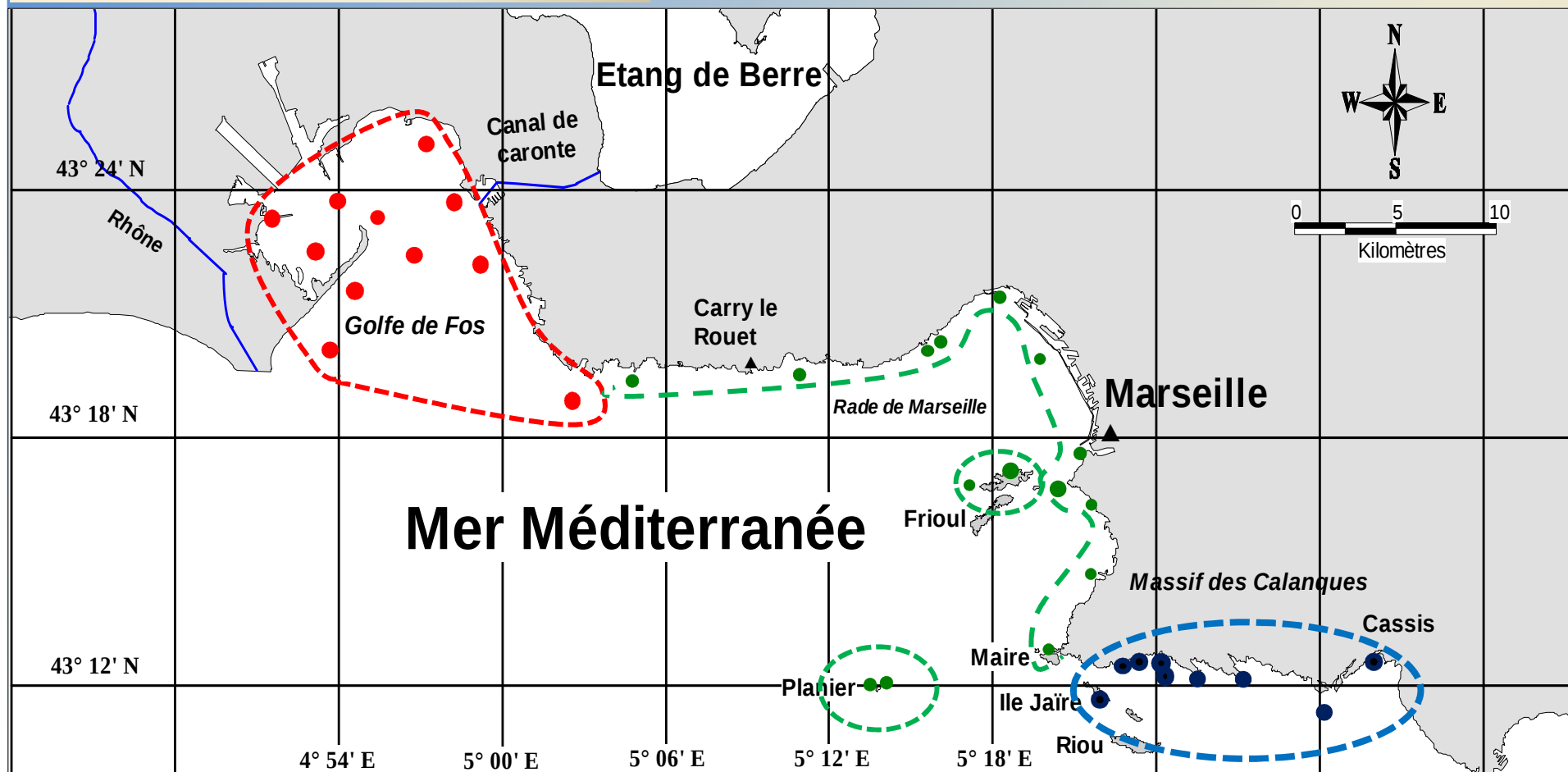


FLUO/UV-EES

Résultats

Grande rade de Marseille de Fos à Cassis

- ☐ Golfe de Fos
- ☐ Rade de Marseille
- ☐ Massif des Calanques

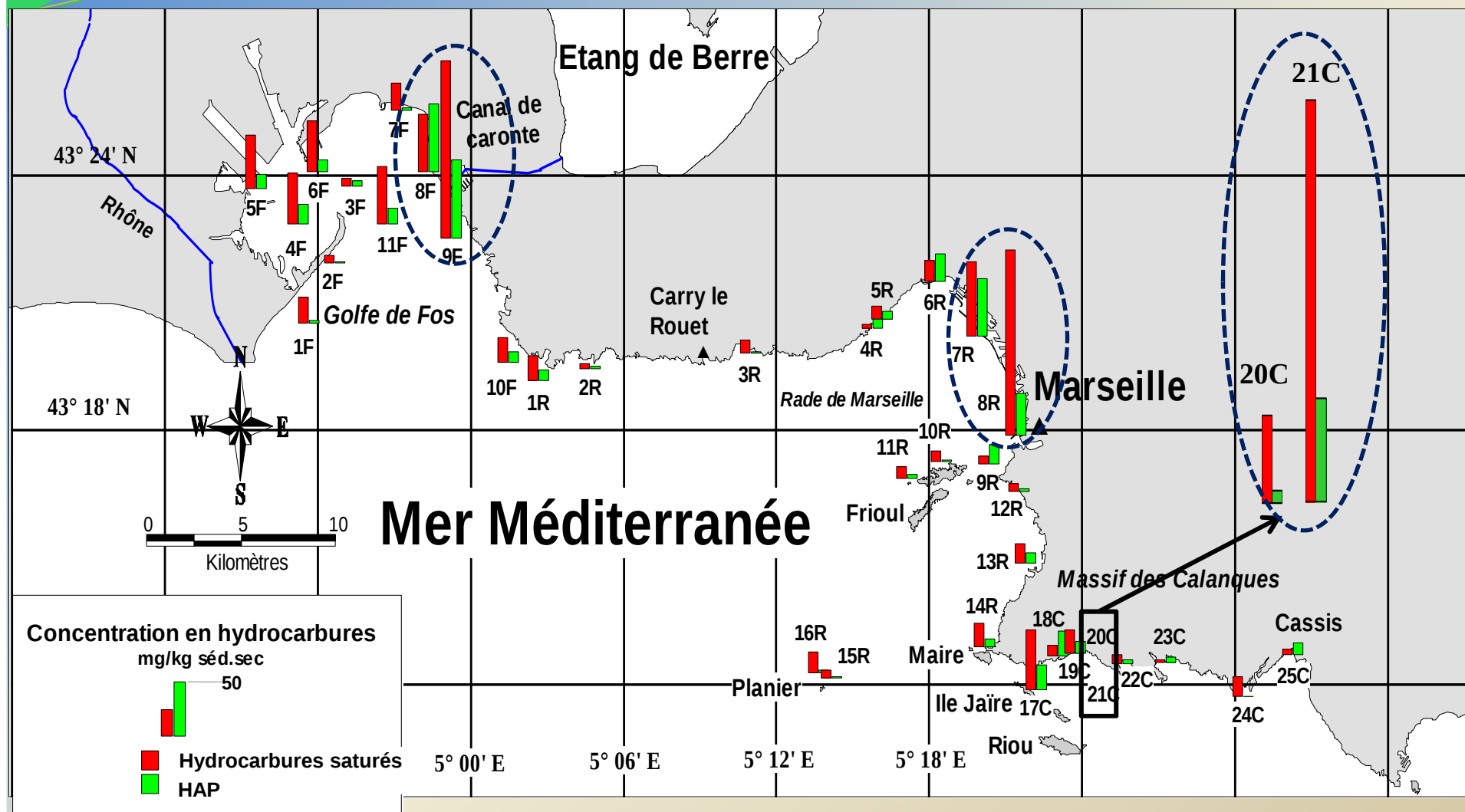
Cartographie des stations (SIG)

35 stations – Delta du Rhône au port de Cassis

Teneurs en hydrocarbures

	Hydrocarbures totaux (HCT) (mg.kg ⁻¹ séd.sec)		Hydrocarbures saturés (mg.kg ⁻¹ séd.sec)		Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (mg.kg ⁻¹ séd.sec)	
	Étendue (s)	Moyenne	Moyenne		Moyenne	
Golfe de Fos	10 – 260 (71)	73	8 - 180	50	2 – 80	22
Rade de Marseille	11 – 230 (58)	44	7 - 187	30	4 - 43	14
Massif des Calanques	11 – 215 (69) <i>Cortiou 1067 !!</i>	50	4 - 187	36	7 - 28	14
(343)		168				

Valeur seuil de contamination : HCT > 100 mg.kg⁻¹ séd.sec
 (NAS 2000 : 70 mg.kg⁻¹ Rodier 2005 : 50 mg.kg⁻¹)

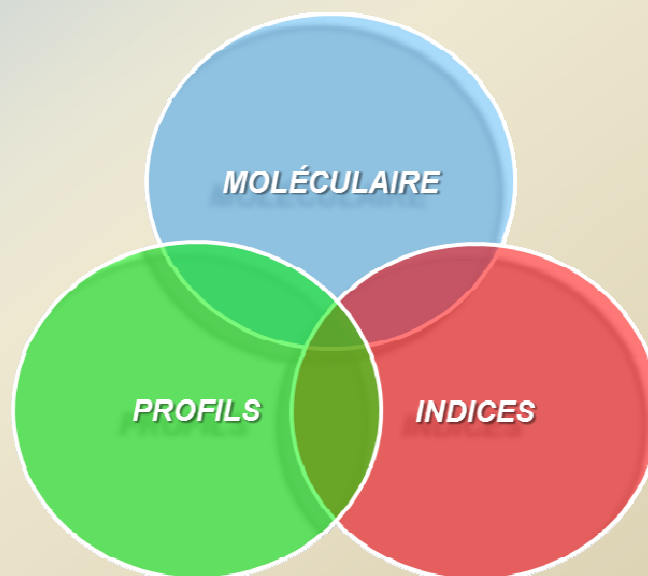
Cartographie de la contamination

**Malgré des « spots » de contamination importants,
résultat plutôt positif pour la qualité globale du milieu**

ORIGINES DES HYDROCARBURES SATURÉS (principale et/ou secondaire)

APPROCHE MULTICRITÈRES

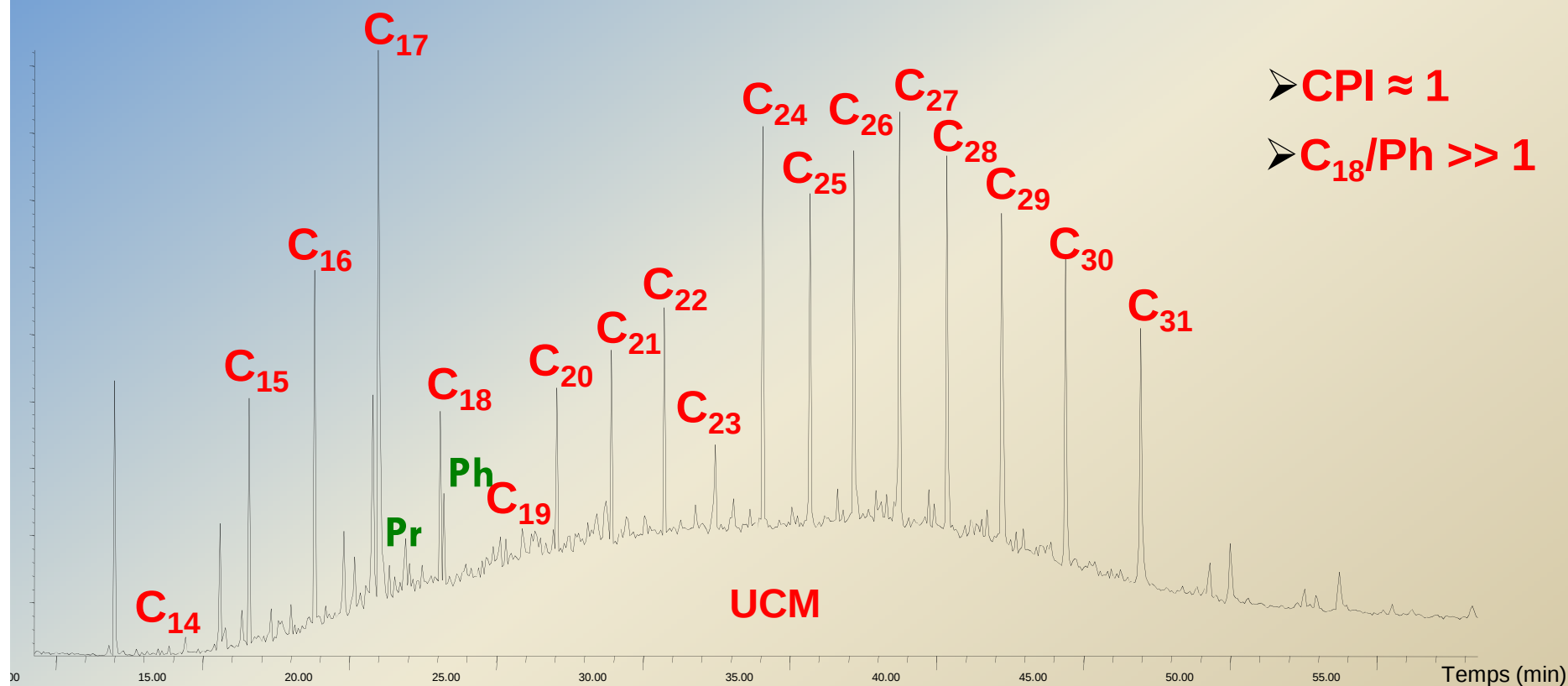
Exemples ciblés



Origine pétrolière récente

Cap Aiguade

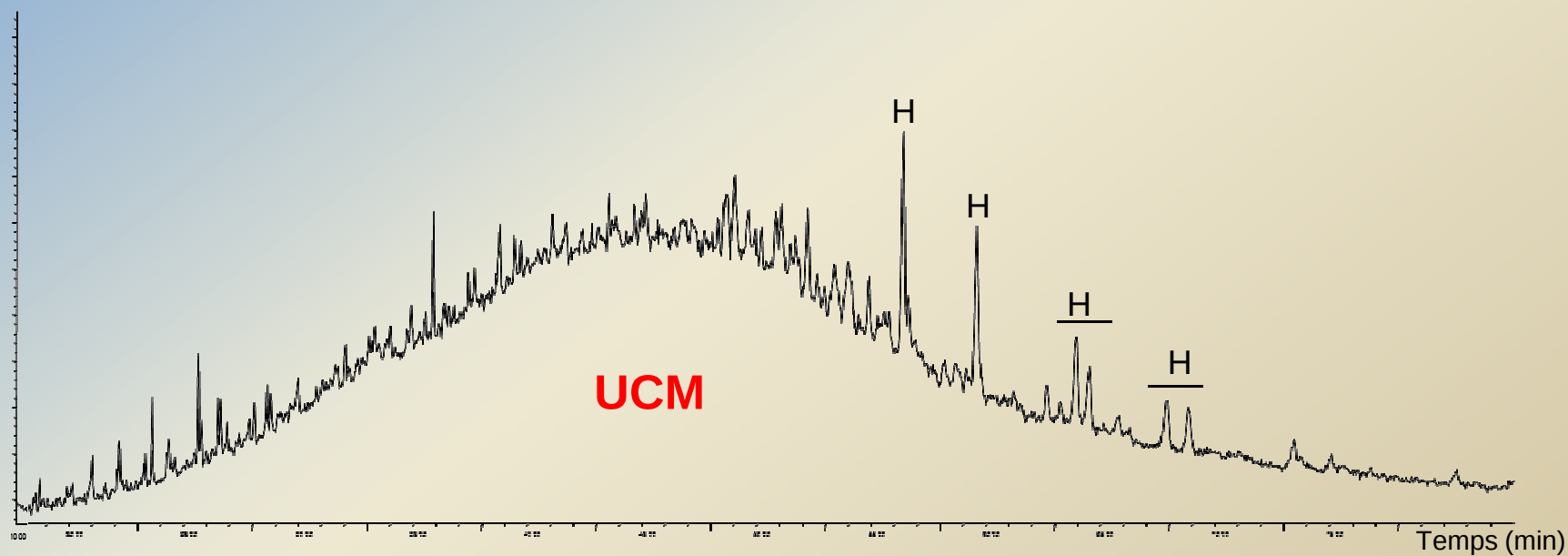
Phare de Planier n° 15 et 16
Raffinerie de Lavéra



Origine pétrolière ancienne

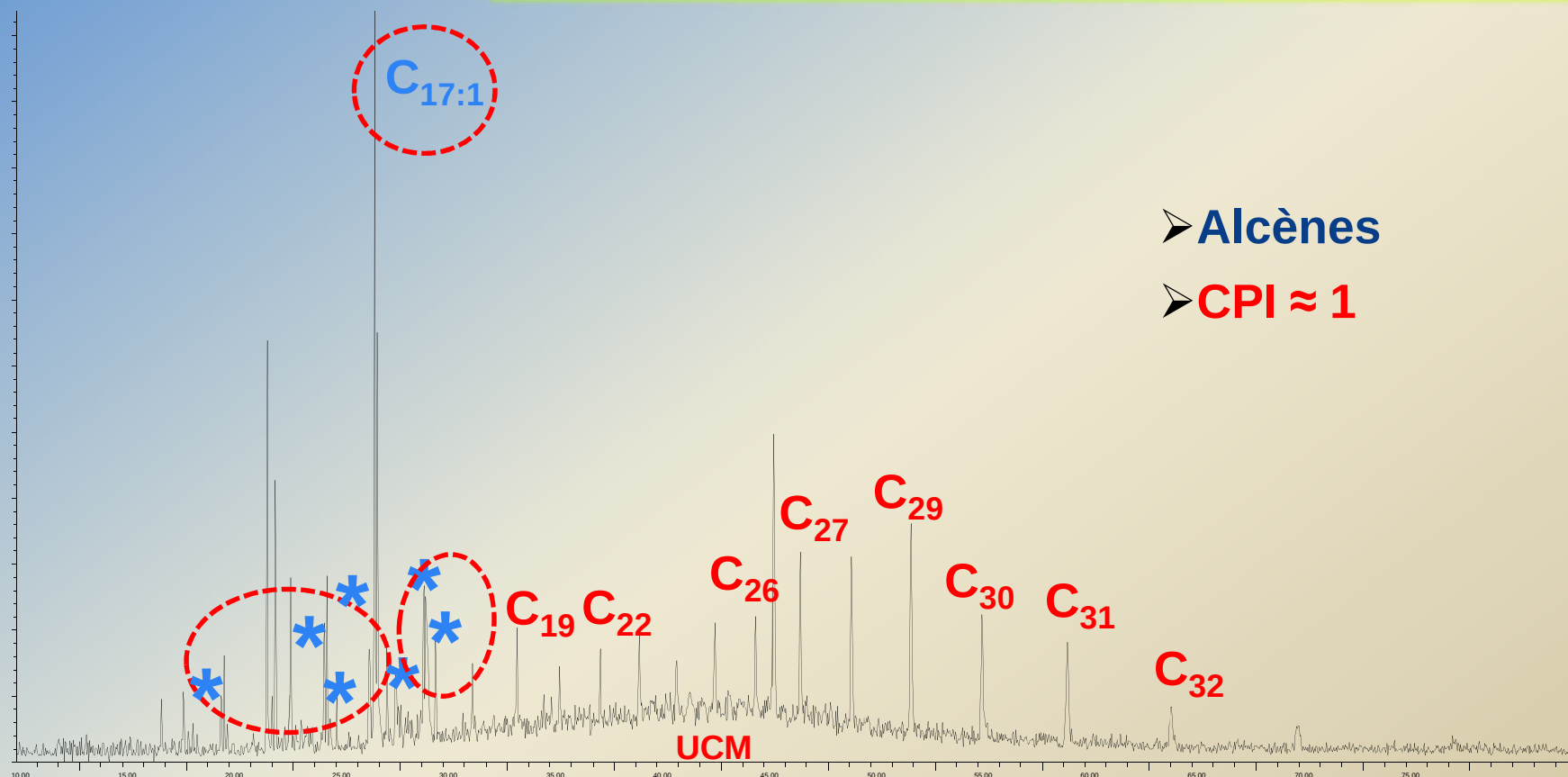
Vieux Port

Port de Cassis



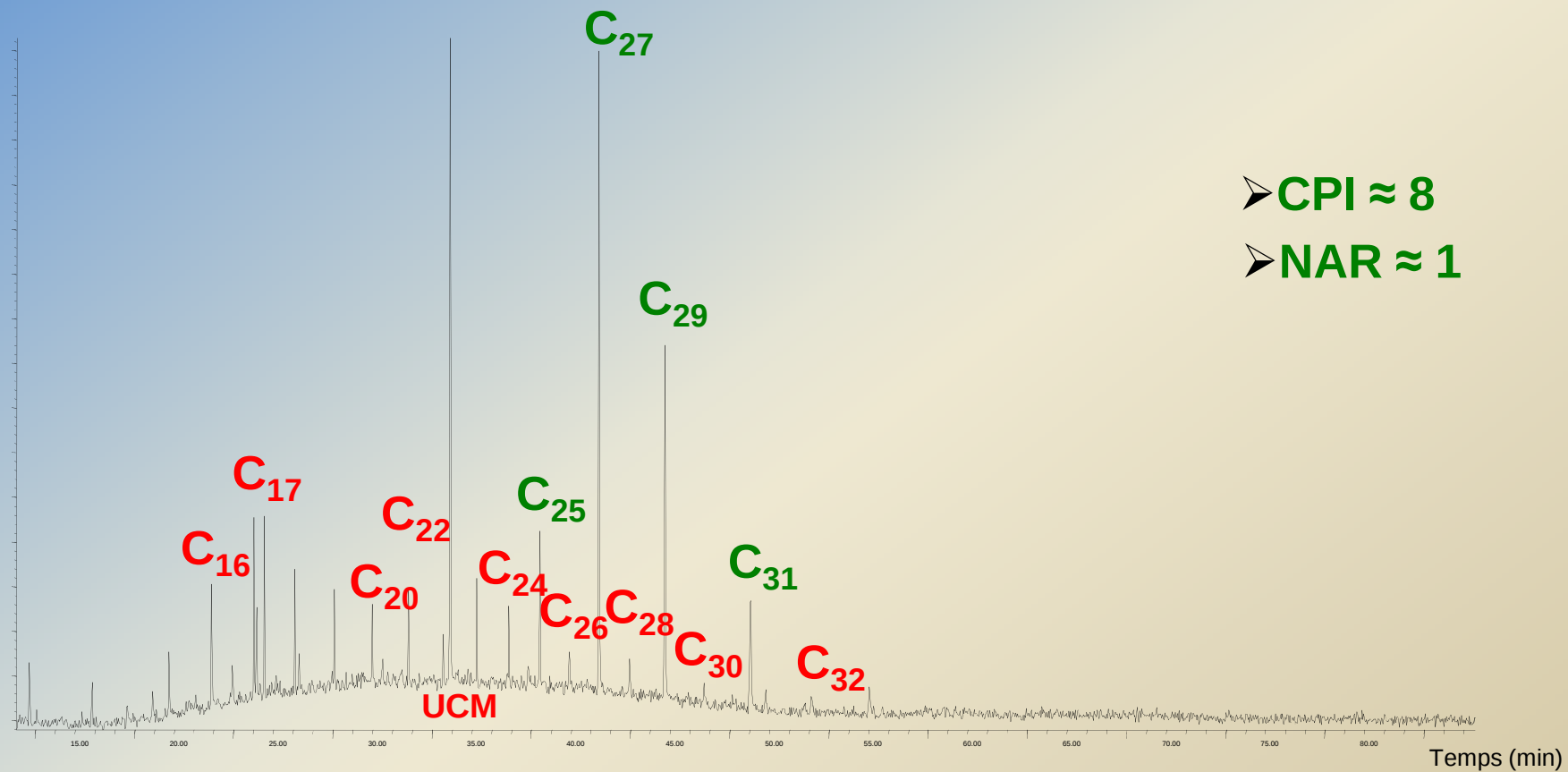
Calanque de Morgiou
Calanque de Sormiou
Calanque d'En-Vau
Balise

Origine marine (principale) + Origine pétrolière

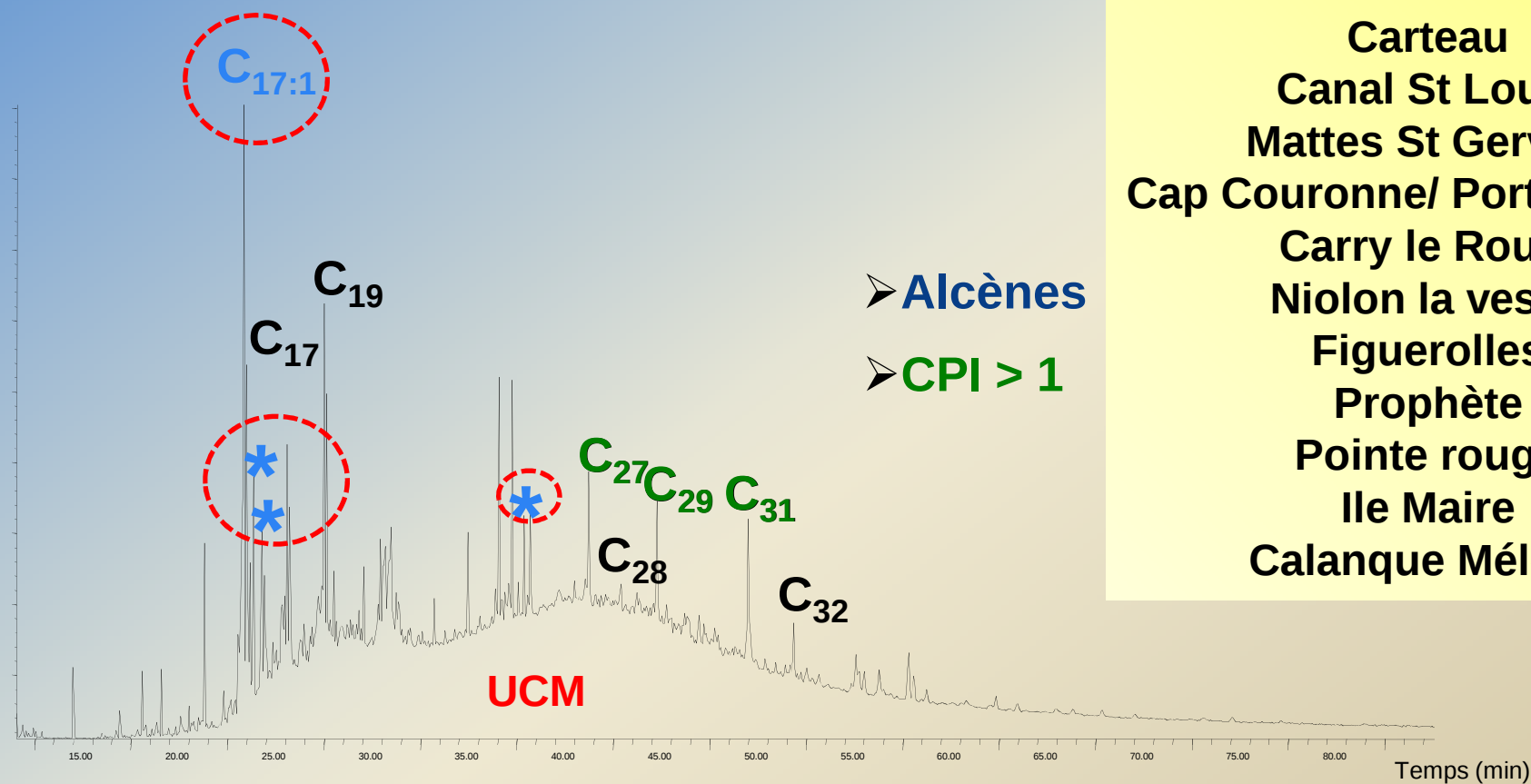


Extrémité They de la Grâcieuse
Calanque Cortiou (200 m)
Calanque Cortiou (600 m)

Origine terrestre (principale) + Origine pétrolière



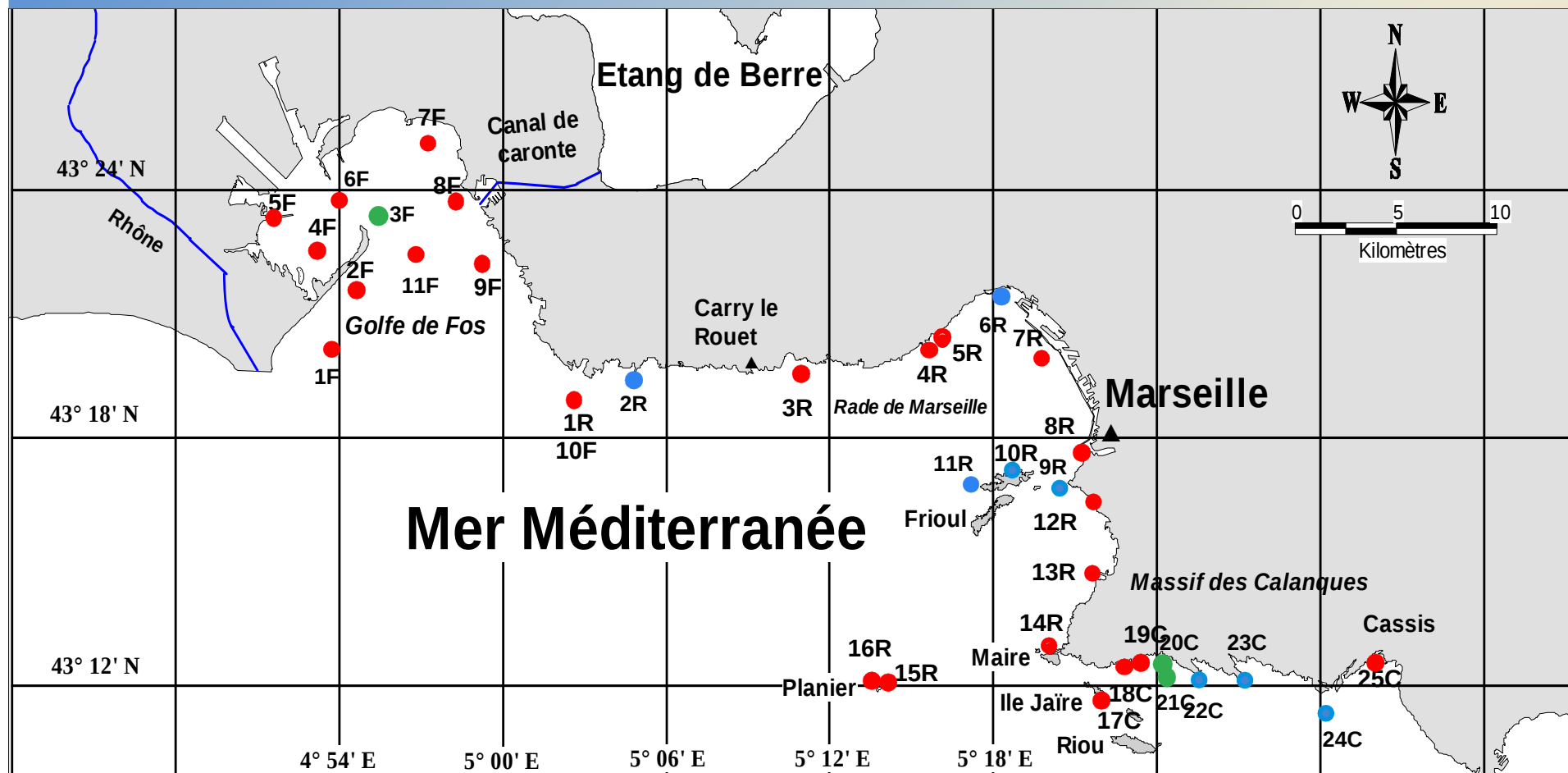
Origine pétrolière (principale) + biogène marine + terrestre



➤ **Alcènes**

➤ **CPI > 1**

Carro
Carteau
Canal St Louis
Mattes St Gervais
Cap Couronne/ Port de Carro
Carry le Rouet
Niolon la vesse
Figuerolles
Prophète
Pointe rouge
Ile Maire
Calanque Mélette

Cartographie des origines

Hydrocarbures saturés : une origine majoritairement anthropique et pétrolière

ORIGINES DES HYDROCARBURES AROMATIQUES

⇒ *Origines pétrolières*

- ❑ Utilisation du pétrole comme source d'énergie

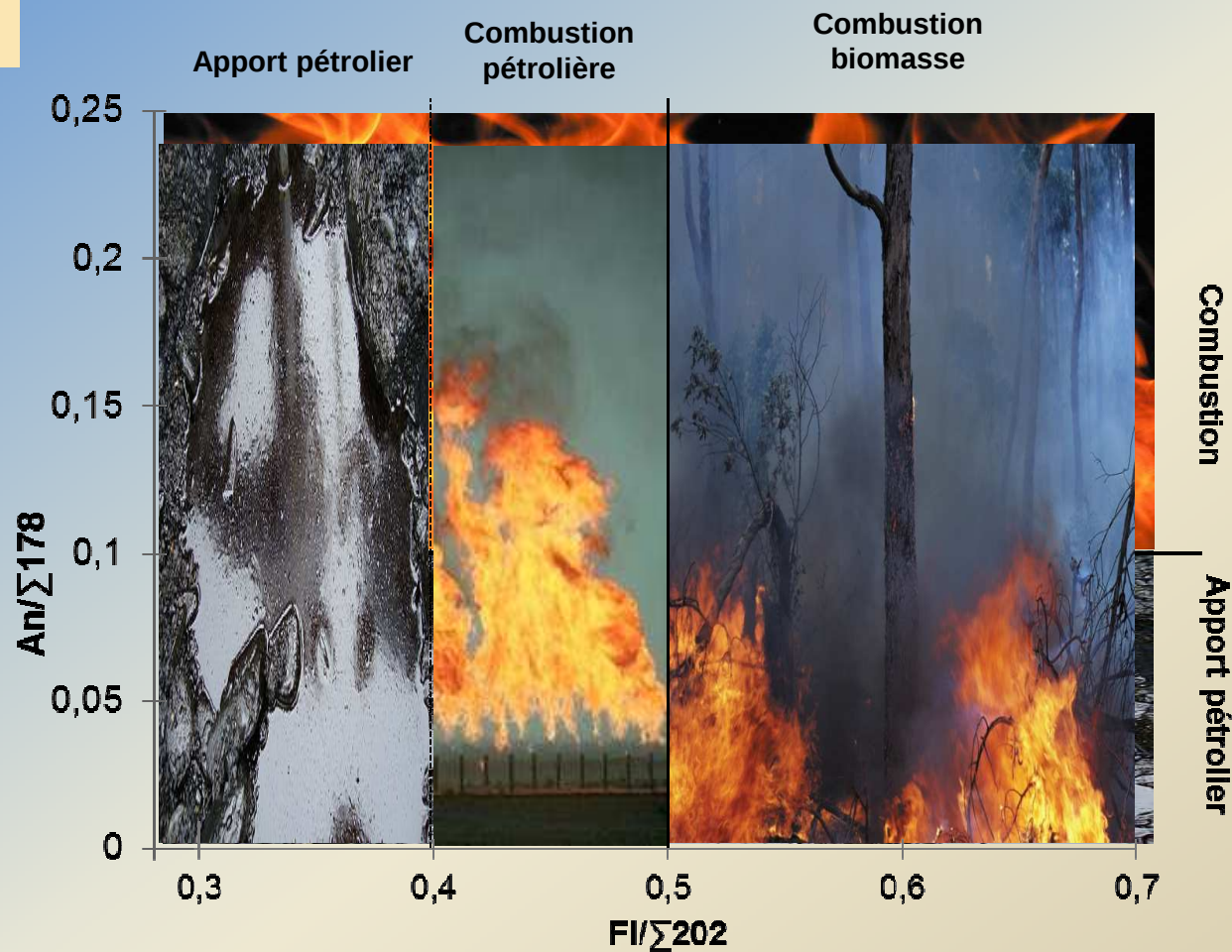
⇒ *Origines pyrolytiques*

Rapports	Origine pétrolière	Origine mixte	Origine pyrolytique
An/ Σ 178	< 0,1		> 0,1
Fl/ Σ 202	< 0,4	0,4 - 0,5 <i>Combustion pétrolière</i>	> 0,5
BzA/ Σ 228	< 0,2	mélange	> 0,35
IndP/ Σ 276	< 0,2	0,2 - 0,5	> 0,5

(Budzinski et al., 1997; Yunker et al., 2002; Commandatore et al., 2012)

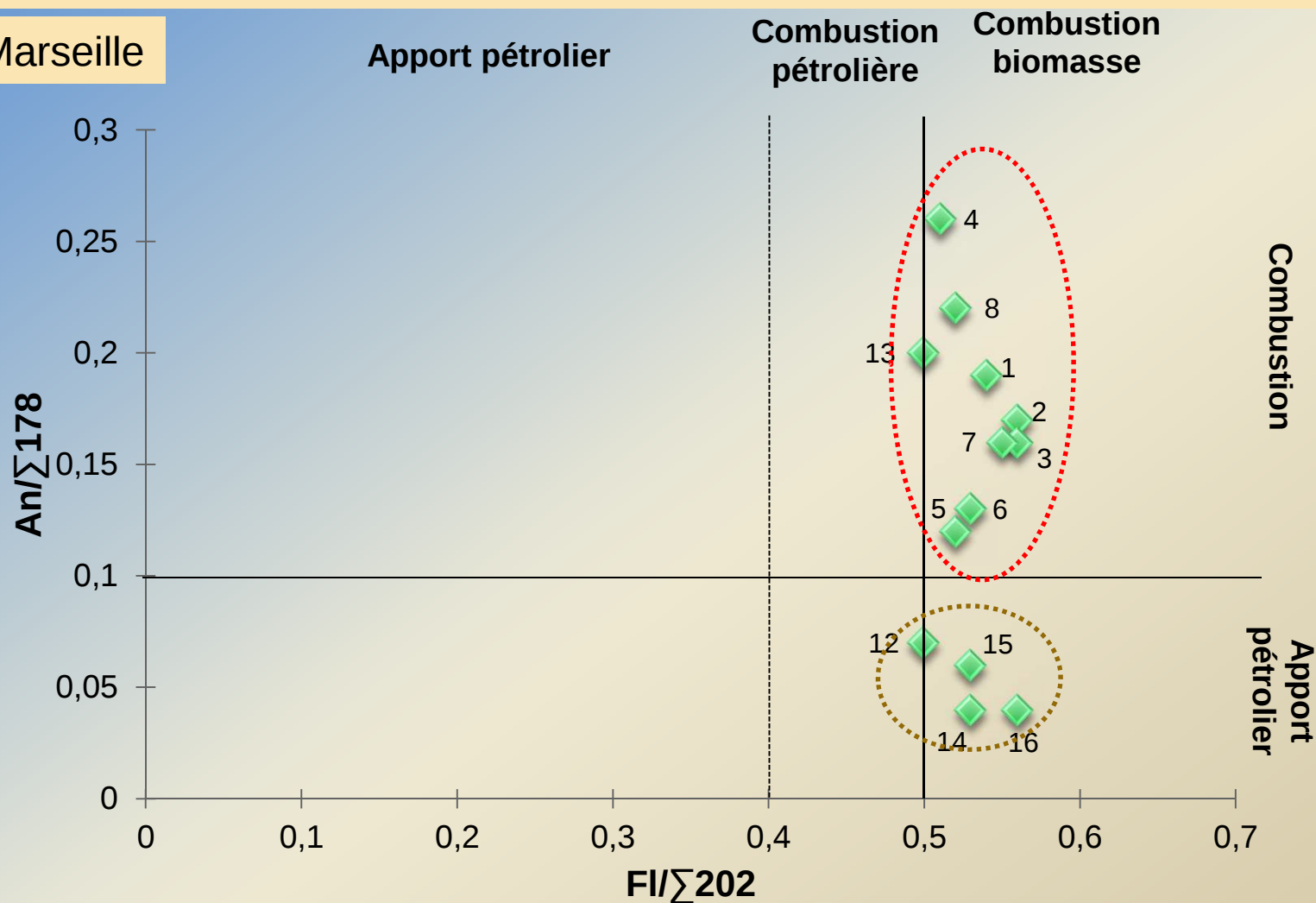
Discrimination bidimensionnelle (2D) de l'origine des hydrocarbures aromatiques

Golfe de Fos



Discrimination bidimensionnelle (2D) de l'origine des hydrocarbures aromatiques

Rade de Marseille



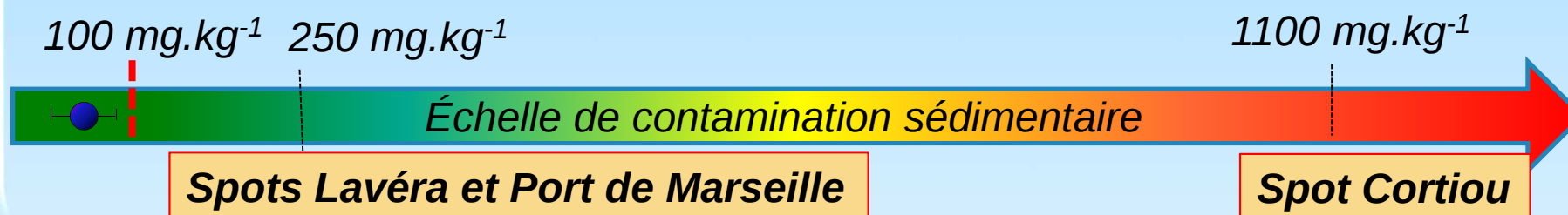
HAP très majoritairement pyrolytiques

Origines multiples

Comparativement à d'autres zones côtières méditerranéennes

**la zone Fos – Cassis est relativement peu contaminée
(HCT = $55 \pm 22 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ séd.sec}$)**

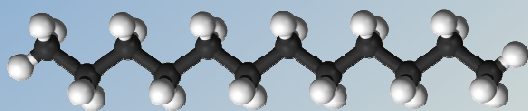
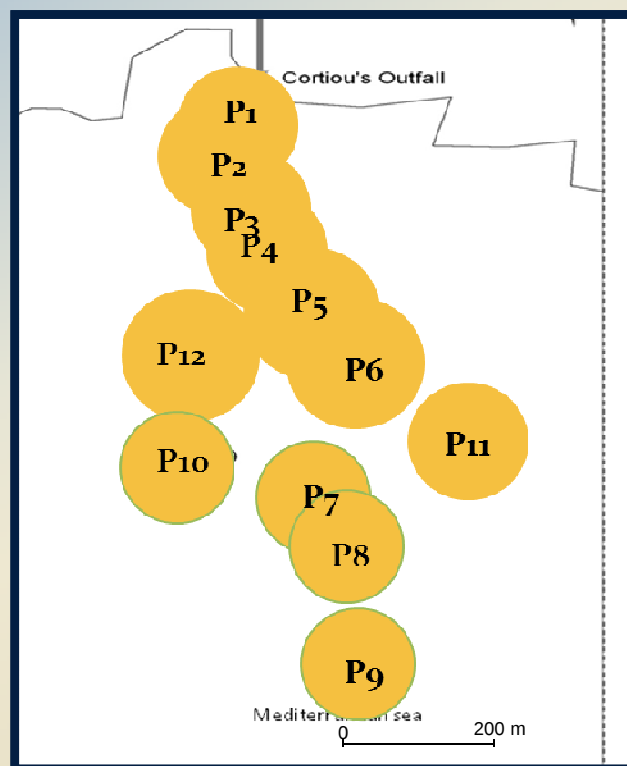
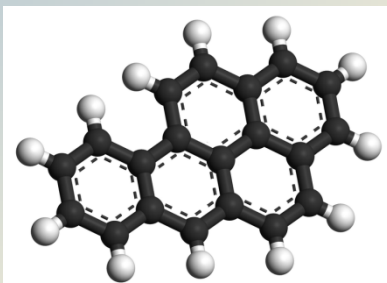
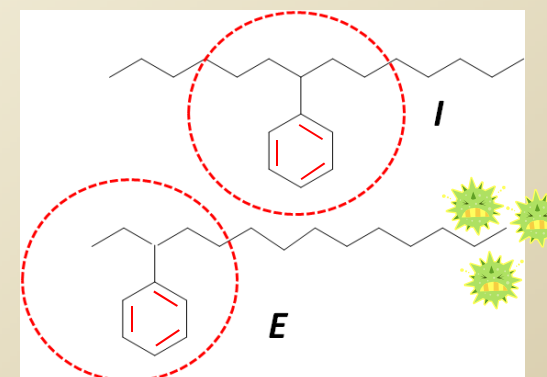
ANTHROPISATION GENERALE DU MILIEU





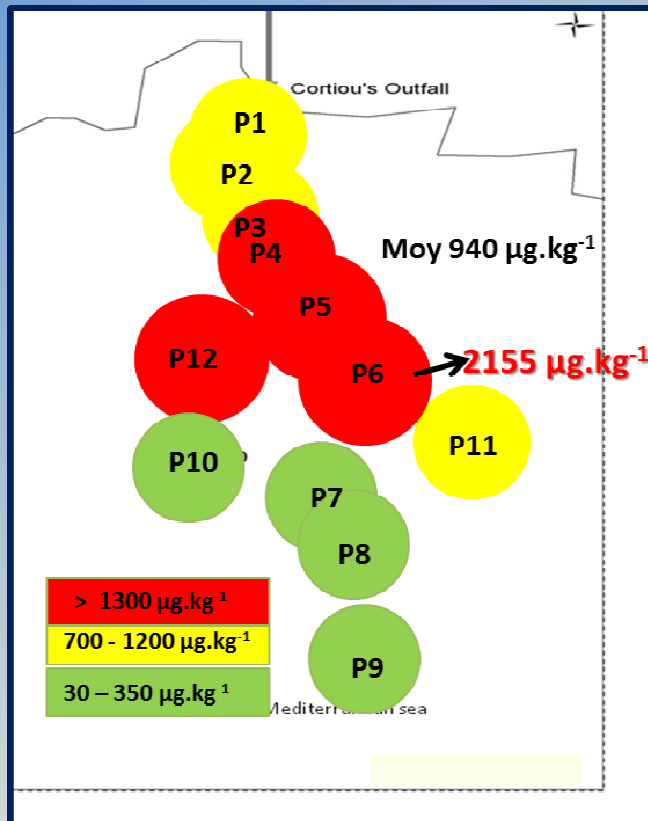


Hydrocarbures saturés

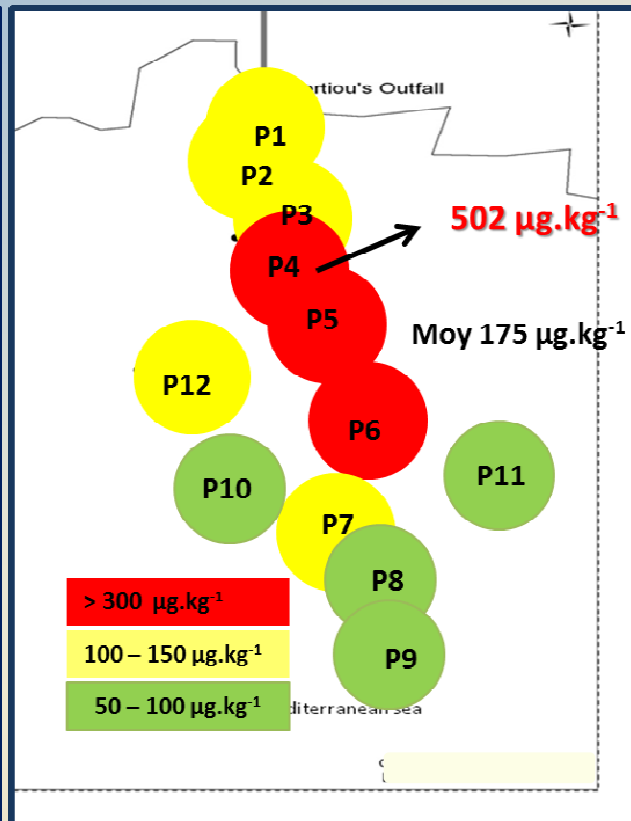
Hydrocarbures Aromatiques
polycycliques (16 HAP EPA)Alkyl benzènes linéaires C₁₀-C₁₃I/E marqueur des processus
d'épuration biologiques*Takada and Ishiwatari, 1987 ;
Wang et al., 2012
Syakti et al., 2014*

Teneurs en hydrocarbures

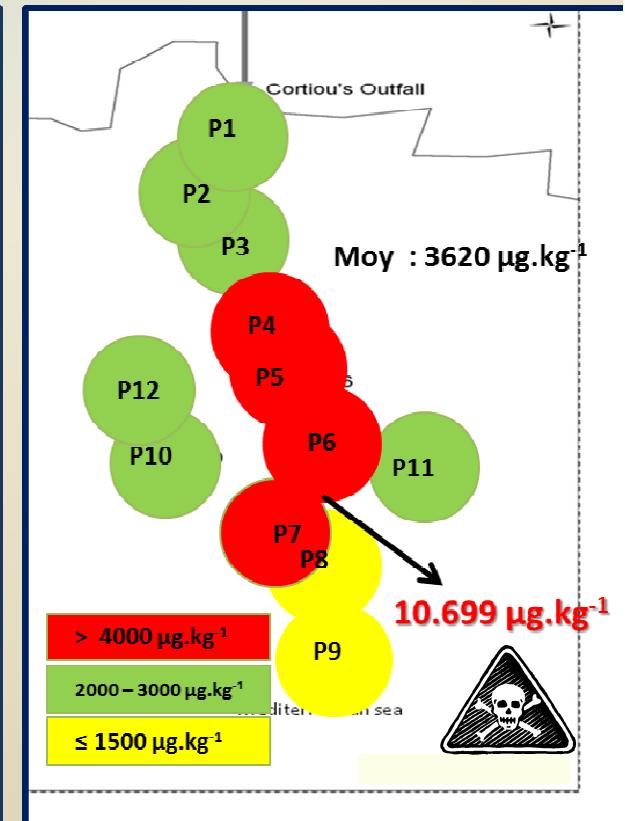
Contamination n-Alcanes



Contamination LAB



Contamination HAP (Σ_{16})



Cohérence des distributions spatiales ; Zone d'hyperaccumulation
Paramètres hydrodynamiques flux d'émission/adsorption classe particules

Niveau de contamination de la zone CORTIOU

HCT = 1309 mg.kg⁻¹ séd. Sec **F1 1053 mg/kg**

F2 257 mg/kg

Rade de Marseille (44 mg/kg)

100 mg.kg⁻¹

$\Sigma 16 \text{ HAP} : 3620 \mu\text{g/kg}^{-1} !!!$

Échelle de contamination sédimentaire

Calanques (168 mg/kg)

Asia et al., 2012
Syakti et al 2013

Golfe de Fos (73 mg/kg)

Cortiou (~1300 mg/kg)

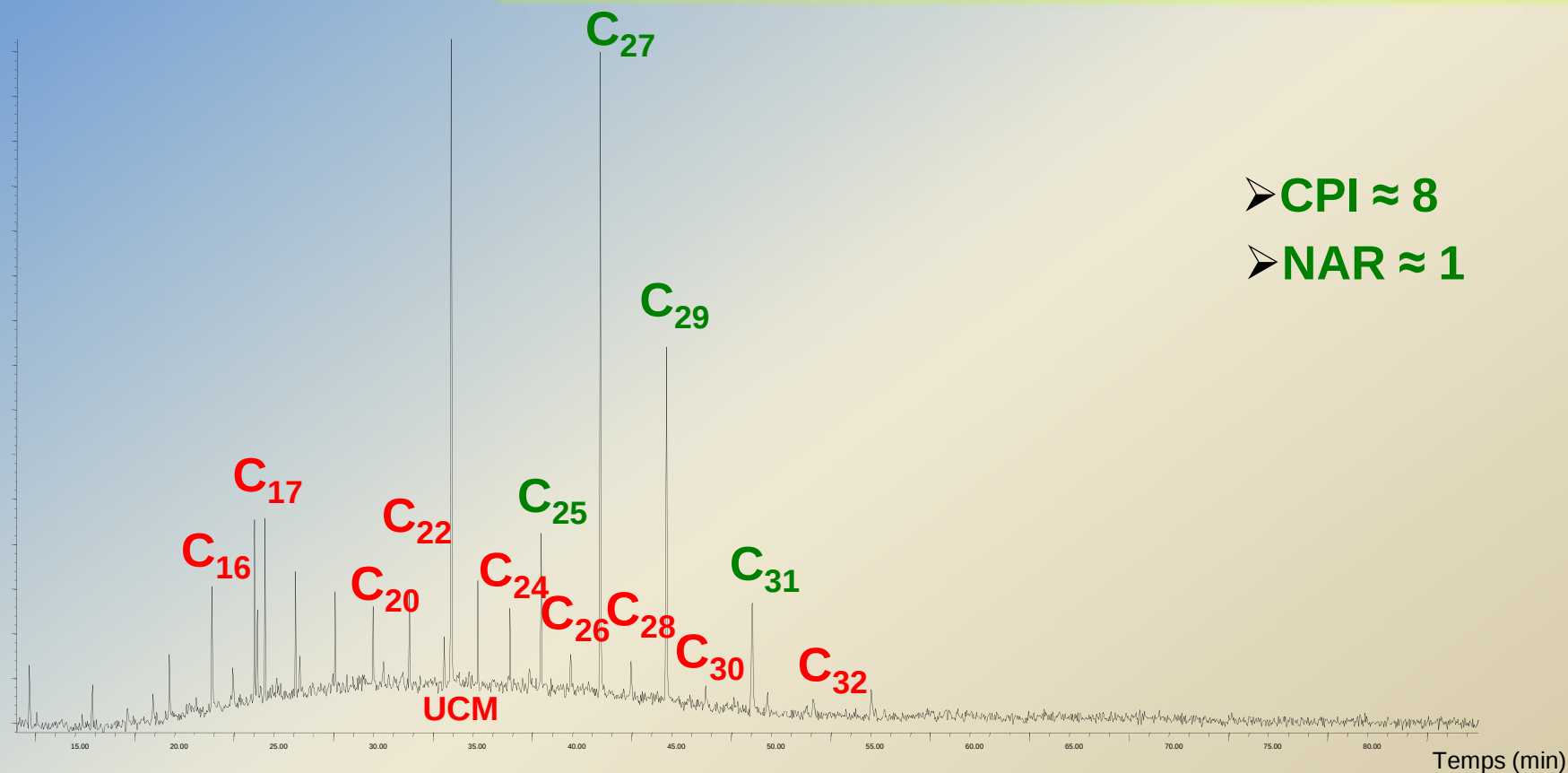
On doit considérer que la zone de Cortiou est très fortement contaminée.

Extrémité They de la Grâcieuse HCT 10 mg kg⁻¹

Calanque Cortiou
Calanque Cortiou

(HCT > 1000 mg kg⁻¹!!)

Origine terrestre (principale)+ Origine pétrolière



n-Alcanes

CPI (Carbone Preference Index) = 1,9 – 4,6

Source majoritaire Biogène terrestre

(dégradation des cires épicuticulaires) (Budzinsky et al., 1997)



NAR (Natural n-Alcanes Ratio) = 0,3 – 0,6

Source majoritaire Biogène

Plantes supérieures terrestres ou phanérogames marines
(Mille et al., 2007 ; Asia et al., 2009)



TAR (Terrigenous /Aquatic Ratio) = 4,8 – 40,4

Source terrigène (Meyer P. A 2003)



Inadéquation des indices alcanes classiques qui ne rendent pas compte de l'importance de la contamination par les hydrocarbures saturés pétroliers (>90%).

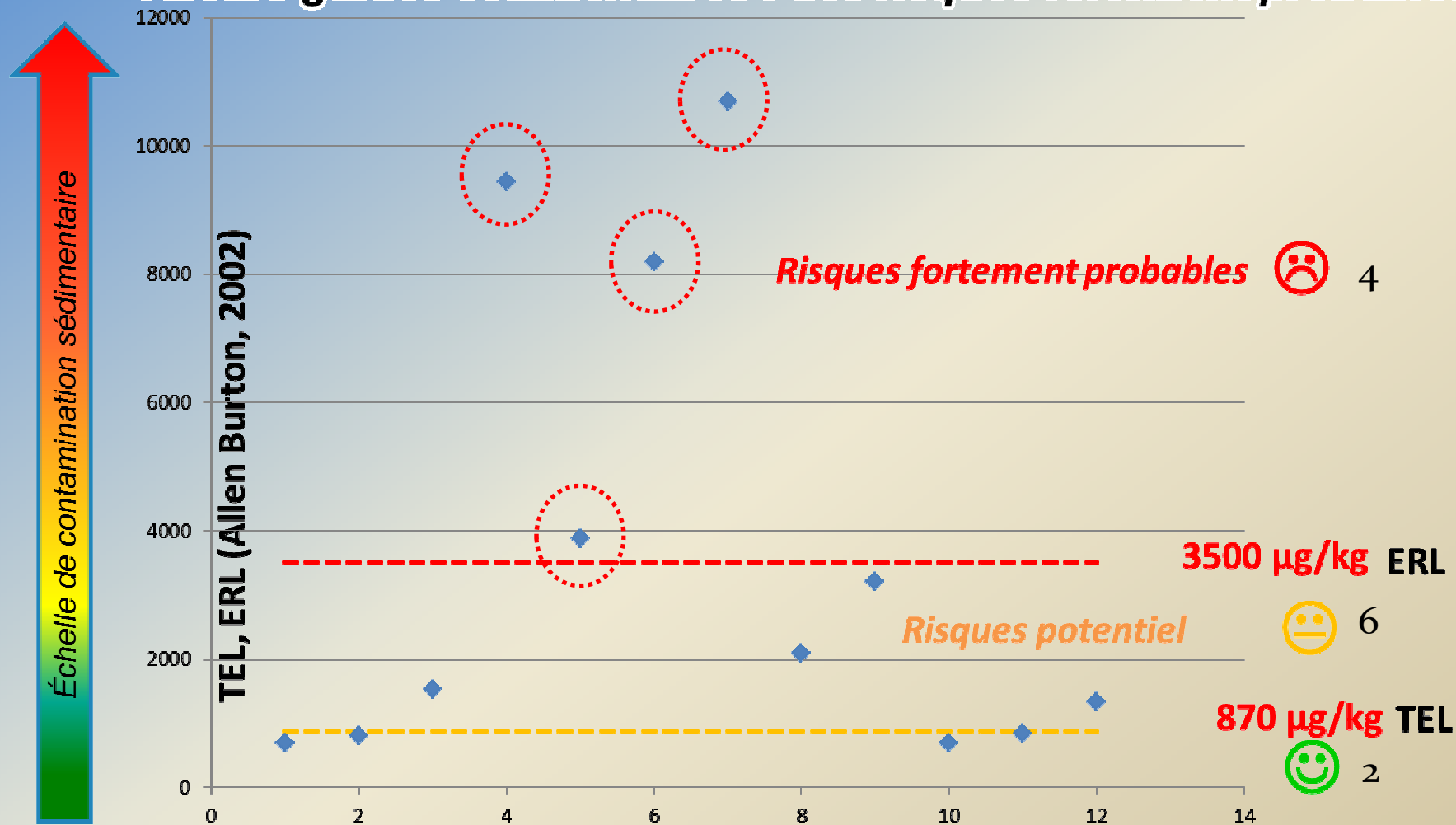
Hydrocarbures aromatiques polycycliques

Origine principale **pyrolytique mixte** avec
combustion d'hydrocarbures et de biomasse.



**Influence des processus d'épuration ?
Intégration de la pollution sur une très longue période ?**

Hydrocarbures aromatiques polycycliques : évaluation du risque

Valeurs guides sédimentaires : des risques fortement probables

ENVIRONMENTAL SIGNIFICANCE (Sediment Quality Guidelines; $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ps)

Index	Σ HAPs	Σ PCBs	Σ DDT	Dieldrin	Endrin
ERL	870	22.7	-	0.02	0.02
ERM	3500	180	-	8	45
TEC	-	29	2.5	-	-
PEC	-	274	39	-	-
Notre Etude	3620	293.5	42	14.3	1.7

ERL : Effect Range Low
ERM : Effect Range Median
(Long and Morgan 1990)
(Allen Burton 2002 TEL et ERL pour HAP)

TEC : Theshold Effect Concentration
PEC : Probable Effect Concentration
(Gomez-Gutiérrez et al., 2007)



Quelle évolution y a-t-il eu depuis 20-30 ans ????

HYDROCARBURES CÔTE FOS-CASSIS

- **[hydrocarbures]** du littoral péri-marseillais relativement faibles. **Résultats positifs en terme d'évolution de qualité des milieux**
- Origines multiples → **anthropisation généralisée**
- **Le Parc National Calanque Marseilleveyre est fortement impacté**
- Il faudra probablement **revoir les indices** couramment utilisés dans les sédiments pour différencier les sources des hydrocarbures saturés.
- Le ratio de I/E LABs retrouvé dans les sédiments superficiels montre que l'étage biologique de « Géolide » n'a pas encore eu un effet suffisant pour estomper des années de dégradation incomplète des rejets.
- En accord avec les recommandations et objectifs de qualité de la DCE, cette étude permettra de mettre en évidence l'évolution future de la qualité du milieu littoral. ⁴⁰

The crew...
Partners of project MARSECO

Laurence Asia

Gilbert Mille

Anne Piram

MIO
Pierre Doumenq

Michel Guiliano

Jean Claude Bertrand

Laure Malleret

Jean-Christophe Poggiale

Safia Mazouz

Learning crew

AKNOWLEDGEMENTS
MERCI POUR VOTRE ATTENTION

Isabelle SCHWOBB

Crew technical assistance

MANSOUR
Mansour Dillet

Stephanie Lebarillier

Agung Dharma Syahroni (ADS !!!)

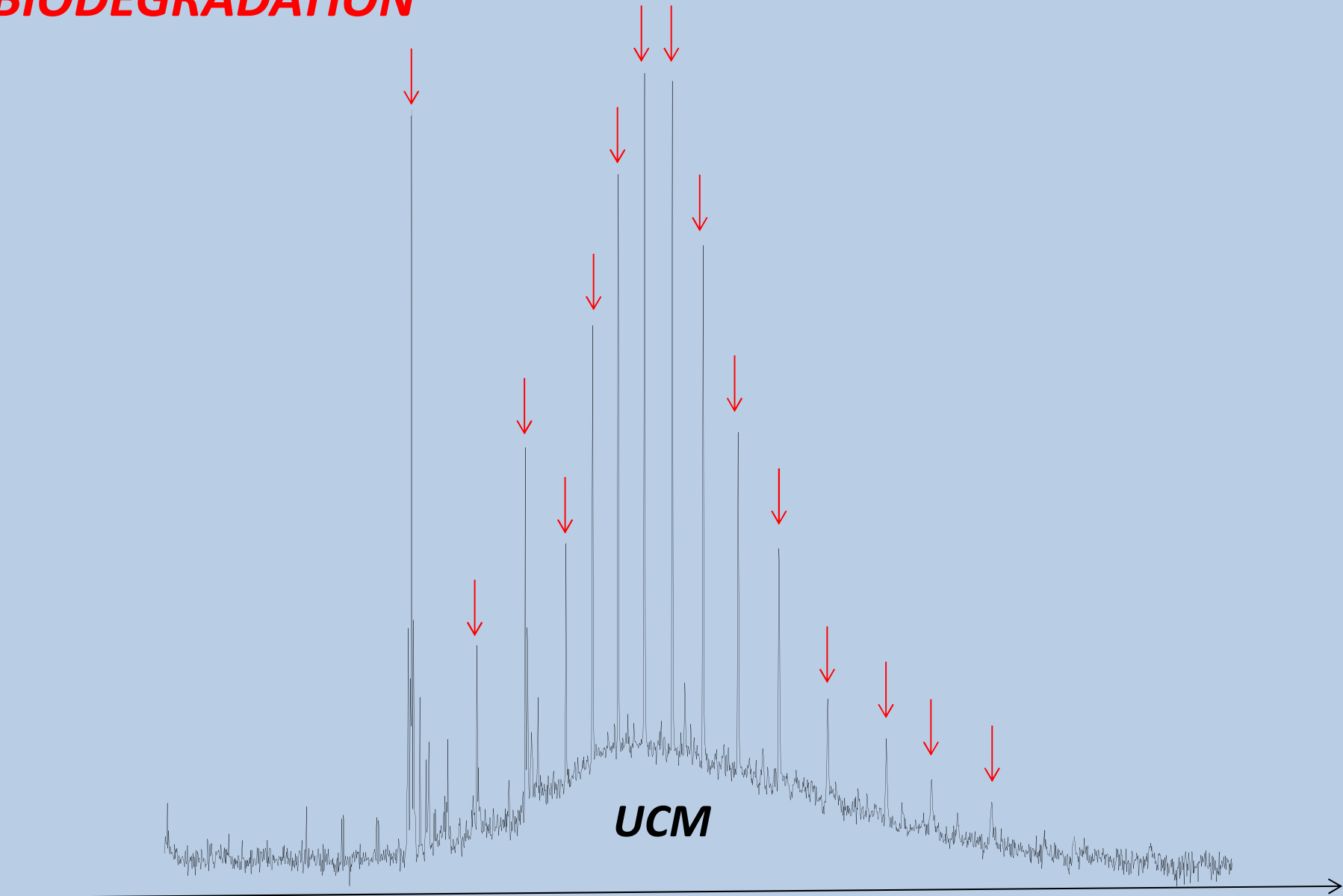
Jean-François Barbion

Crew students....

Delphine Kaifas



BIODEGRADATION



VIEILLISSEMENT

