

Détermination de la teneur en hydrocarbures de l'eau de mer et des sédiments provenant du plateau continental belge par spectrophotométrie infrarouge

K. Vandamme

Ministère de l'Agriculture
Administration de la Recherche Agronomique
Centre de Recherches Agronomiques de l'Etat - Gand
Station de pêche maritime
Ankerstraat 1 B - 8400 Oostende

VLIZ (vzw)
VLAAMS INSTITUUT VOOR DE ZEE
FLANDERS MARINE INSTITUTE
Oostende - Belgium

La détermination des hydrocarbures au moyen de la spectrophotométrie infrarouge est une méthode simple et rapide qui, dans une première étape, suite à une catastrophe pétrolière, peut être recommandée pour obtenir rapidement des informations sur le degré de pollution de l'eau et des sédiments. Afin de disposer de valeurs de référence, on a procédé à une étude d'orientation sur les teneurs actuelles en hydrocarbures de l'eau de mer et des sédiments du plateau continental belge. La teneur totale en hydrocarbures variait de 0,08 à 0,46 ppm dans l'eau et de 3,9 à 23,0 ppm dans les sédiments. Tant pour l'eau de mer que pour les sédiments, les teneurs en hydrocarbures apolaires sont inférieures à la limite de détection qui est de 0,05 ppm pour l'eau et de 1 ppm pour les sédiments. Ceci ne signifie pas qu'il n'existe pas de pollution locale, mais la capacité d'auto-épuration semble être suffisante pour parer à une éventuelle pollution par le pétrole ou ses dérivés.

1. Introduction

Les hydrocarbures aboutissent dans le milieu marin par un grand nombre de sources. Quelques-unes en sont par exemple l'évacuation des eaux résiduaires industrielles polluées et les déchargements accidentels ou non de pétroliers. Selon Gunke et al. (1980), environ 0,2 % soit 6 millions de tonnes de l'actuelle production annuelle de pétrole brut, soit 3×10^9 de tonnes, aboutit dans la mer.

Un input important, selon Read et Blackman (1980), provient de l'atmosphère sous forme de précipitations. Ces hydrocarbures se retrouvent dans l'atmosphère suite par exemple à une combustion insuffisante des combustibles fossiles.

Outre les hydrocarbures provenant du pétrole et qui aboutissent dans le milieu marin à cause des activités humaines, il y a également les hydrocarbures qui apparaissent dans l'eau de mer et les sédiments par une voie naturelle. Ceux-ci sont produits par des algues et dans une faible mesure, également par des bactéries (Bocard et al., 1977; Blumer et al., 1971 et Youngblood et al., 1971). On peut utiliser différentes méthodes d'analyse pour déterminer les hydrocarbures. Ci-dessous figure une liste des méthodes les plus courantes dans un ordre de complexité et de sensibilité croissant (de l'analyse et des

appareils)

- spectrophotométrie U.V. (Levy, 1971)
- spectrophotométrie I.R. (Carlberg et al., 1972 et Whittle et al., 1980)
- spectrophotométrie à fluorescence U.V. (Keizer et al., 1974)
- la chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (Mackie et al., 1974)
- la chromatographie en phase liquide (Organ et al., 1979)
- la chromatographie en phase gazeuse associée à la spectrométrie de masse (Warner, 1976)

En cas de catastrophe pétrolière, il est important de disposer d'une méthode rapide et relativement simple permettant de suivre l'extension de la tache de pétrole et ceci tant dans la colonne d'eau que dans les sédiments. A cet effet, la détermination par spectrophotométrie I.R. semble appropriée.

Afin de tester la méthode, on a analysé de l'eau de mer et des sédiments du plateau continental belge. Ces données peuvent également servir de référence pour déterminer l'impact d'une éventuelle catastrophe pétrolière.

Dans le cadre du programme national de recherche "Pollution, du réseau belge des cours d'eau, et de la région côtière", on s'est déjà penché sur la teneur en pétrole des sédiments dans la proximité immédiate de la côte (Nihoul et al., 1976).

Pour la moyenne partie du plateau continental belge, on ne dispose cependant que de peu d'informations au sujet des teneurs en hydrocarbures dans l'eau et les sédiments.

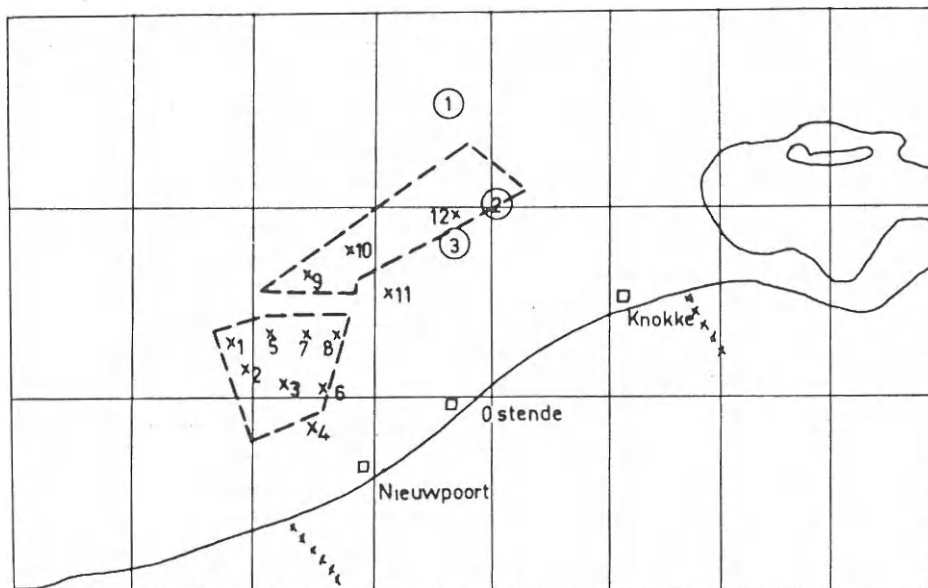
2. Matériel et méthodes

Dans le cadre du programme de monitoring de la Station de pêche maritime, on étudie les lieux des déchets industriels et les zones d'extraction de sable afin de déterminer les conséquences du déversement et de l'extraction de sable pour le milieu marin. Dans une grande partie des endroits

d'expérimentation utilisés à cet effet, on a prélevé, au cours de la première moitié de 1981, des échantillons d'eau et de sédiments afin de déterminer leur teneur en hydrocarbures. On a procédé à des échantillonnages à 2 reprises dans 3 villes côtières (Knokke, Ostende et Nieuwport), 3 zones de décharge pour déchets industriels et 12 endroits dans 2 zones d'extraction de sable.

La figure 1 illustre la localisation des lieux d'échantillonnage. Des échantillons d'eau ont été pris à la surface de l'eau et conservés en réfrigérateur. Des échantillons de sédiments ont été pris au

Figure 1 Localisation des lieux d'échantillonnage



- zones de déversement des déchets industriels
- ▭ zones d'extraction de sable
- x endroits où furent prélevés des échantillons dans les zones d'extraction de sable
- endroits de la côte où furent prélevés des échantillons

moyen d'une benne de Van Veen. Les échantillons furent conservés par congélation. La détermination des hydrocarbures est basée sur la méthode de Carlberg et Skarstedt (1972). En résumé pour les échantillons d'eau, cette méthode consiste à porter 2 l de cette eau à un pH < 3 et à procéder à une extraction à l'aide de 25 ml de tétrachlorure de carbone. En analysant cet extrait à l'aide d'une spectrophotométrie I.R., on peut déterminer la teneur totale en hydrocarbures. Par la chromatographie sur une colonne polaire (colonne remplie d'oxyde d'aluminium), on élimine les hydrocarbures polaires. On analyse à nouveau l'éluat par spectrophotométrie I.R. pour déterminer la teneur en hydrocarbures apolaires.

Les échantillons de sédiments sont analysés de manière analogue. On part de 100 g de sédiments préséchés sur lesquels on procède à une extraction avec 25 ml de tétrachlorure de carbone après y avoir ajouté 400 ml d'eau portée à un pH < 3. Cet extrait est analysé par spectrophotométrie I.R. avant et après la chromatographie sur colonne.

Il est important de savoir qu'en tant qu'hydrocarbure de référence, on a utilisé un mélange d'étalonnage comprenant 37,5 % de n-hexadécane, 37,5 % d'isooctane et 25 % de benzène (Carlberg et Skarstedt 1977).

L'étalonnage est meilleur s'il se fait avec un hydrocarbure qui intervient en tant que polluant. Ceci, ne peut se faire que s'il n'y a qu'un seul type de pétrole qui soit important, par exemple dans une région pétrolière déterminée, mais étant donné le grand nombre de types de pétrole ainsi que les changements d'ordre chimique que subit le pétrole lors de la biodégradation, ayant pour conséquence une modification du spectre I.R., on a opté pour un mélange de calibration. Les analyses ont été effectuées à 2 930 cm^{-1} (adsorption à cause des vibrations tendues de la liaison C-H) au spectrophotométrie I.R. (Perkin-Elmer n° 297 dans des cuvettes en Vitreosil de 4 cm de longueur.

3. Résultats et discussion

Les résultats de cette étude sont résumés

dans le tableau 1. Les valeurs mentionnées sont toujours des moyens de 2 dosages.

La teneur totale en hydrocarbures varie de 0,08 à 0,46 ppm dans l'eau de mer et de 3,9 à 23,0 ppm dans les sédiments. Dans ces teneurs sont comprises, hormis les éventuels hydrocarbures apolaires de pétrole, des hydrocarbures apolaires biogènes et des matières organiques plus polaires telles que les acides gras et les détergents, de telle sorte qu'on peut les considérer comme une mesure du degré de pollution.

Les liaisons polaires sont éliminées par la chromatographie sur colonne pour ne laisser que les hydrocarbures apolaires dans l'éluat. La méthode I.R. ne permet cependant pas de distinguer les hydrocarbures apolaires provenant de pétrole et les hydrocarbures apolaires biogènes. Tant pour l'eau de mer que pour les sédiments, les teneurs en hydrocarbures apolaires sont inférieures à la limite de détection qui est de 0,05 ppm pour l'eau et de 1 ppm pour les sédiments.

Ceci ne signifie pas qu'il n'y ait pas de pollution par le pétrole, mais que la capacité d'auto-épuration (processus physico-chimique et biodégradation) est largement suffisante pour parer à la pollution locale par le pétrole. Mais ici il convient de souligner que la technique d'analyse par I.R. est moins sensible que les autres techniques, telles que par exemple la chromatographie en phase gazeuse sur colonne garnie ou capillaire, de sorte que la non-détectibilité des hydrocarbures de pétrole à l'aide de la méthode I.R. n'exclut pas la présence de traces, mais dans une si faible mesure qu'elles ne nuisent pas au milieu marin. Cependant d'autres chercheurs ayant utilisé la technique des infrarouges pour la détection des hydrocarbures dans l'eau de mer ont parfois trouvé des valeurs supérieures à la limite de détection. Carlberg (1977) a découvert dans 14 % des échantillons d'eau de la Mer Baltique, des teneurs en hydrocarbures de 0,05 à 0,10 ppm et dans 2 % des échantillons des valeurs allant de 0,10 à 0,60 ppm. Elliot et al., (1973) a découvert que, des échantillons provenant de la côte atlantique des E.U., 13 %

Tableau 1 Hydrocarbures dans l'eau de mer et les sédiments de la partie belge du plateau continental

Endroit d'échantillonnage	Eau de mer		Sédiments		
	Teneur totale en hydrocarb.	Hydrocarbures apolaires	Teneur totale en hydrocarb.	Hydrocarbures apolaires	Type de sédiment
Knokke	0,46 ppm	<0,050 ppm	12,4 ppm	<1 ppm	sable fin + boue
Ostende	0,38 ppm	"	10,6 ppm	"	sable fin + boue
Nieuwport	0,34 ppm	"	16,0 ppm	"	sable fin + boue
E.D. 1	0,20 ppm	"	6,8 ppm	"	sable + coquillages
E.D. 2	0,12 ppm	"	12,9 ppm	"	sable + boue + coquill
E.D. 3	0,17 ppm	"	11,6 ppm	"	sable fin + boue
E.S. 1	0,17 ppm	"	6,2 ppm	"	sable
E.S. 2	0,27 ppm	"	4,4 ppm	"	sable
E.S. 3	0,29 ppm	"	7,2 ppm	"	sable
E.S. 4	0,09 ppm	"	5,4 ppm	"	sable
E.S. 5	0,19 ppm	"	3,9 ppm	"	sable
E.S. 6	0,24 ppm	"	5,8 ppm	"	sable
E.S. 7	0,19 ppm	"	6,0 ppm	"	sable
E.S. 8	0,21 ppm	"	23,0 ppm	"	sable fin + boue
E.S. 9	0,08 ppm	"	10,2 ppm	"	sable + gr. sable + bou
E.S. 10	0,20 ppm	"	5,4 ppm	"	sable + coquillages
E.S. 11	0,10 ppm	"	4,5 ppm	"	sable + coquillages
E.S. 12	0,26 ppm	"	7,4 ppm	"	sable

E.D. = Endroit de décharge
E.S. = Zones d'extraction de sable

contenaient plus de 0,05 ppm d'hydrocarbures apolaires. Les teneurs totales en hydrocarbures de l'eau de mer sont les plus élevées dans la région côtière, ce qui est probablement dû au degré de pollution plus élevé à cause des évacuations des villes côtières. Il n'y a pas de rapport entre des teneurs totales en hydrocarbures dans l'eau de mer et dans les sédiments. Le coefficient de corrélation ne s'élève qu'à 0,26. Ceci veut dire que les teneurs de la colonne d'eau sont indépendantes des teneurs du fond marin. Normalement on pourrait s'attendre ici à une bonne corrélation. La raison pour laquelle il n'en est pas ainsi

doit probablement résider dans le fait que la plupart des endroits soumis à l'analyse ne sont pas de zones d'accumulation. En général, les sédiments sont sablonneux, ce qui, veut dire que le matériel fin et boueux est éliminé. C'est surtout ce matériel fin qui, grâce à sa grande superficie spécifique, a une grande capacité d'adsorption des polluants. Ceci est confirmé par le lien qui semble exister entre le type de sédiment et la teneur totale en hydrocarbures. Les sédiments boueux présentent en effet des teneurs sensiblement plus élevées que les sédiments sablonneux (tableau 1).

Conclusion

Dans une première étape suite à une catastrophe pétrolière, il faut pouvoir disposer d'une méthode rapide et simple permettant de déterminer rapidement le degré de pollution du milieu marin et l'étendue géographique de la pollution.

La détermination des hydrocarbures à l'aide d'un spectrophotométrie I.R. semble appropriée. La méthode a été appliquée à des échantillons d'eau et de sédiments du plateau continental belge.

La teneur totale en hydrocarbures (y compris les matières organiques polaires) variait de 0,08 à 0,46 ppm pour l'eau de mer et de 3,9 à 23,0 ppm pour les sédiments. Apparemment, il n'existait pas de rapport entre la nature du sédiment et la teneur du sédiment : les sédiments boueux contenaient plus d'hydrocarbures que les sédiments sablonneux.

A l'aide d'un spectrophotométrie à I.R., il n'a pas été possible de détecter des hydrocarbures apolaires (de pétrole) ni dans l'eau de mer, ni dans les sédiments. Ceci signifie que, jusqu'à présent, le plateau continental belge reste à l'abri d'une pollution significative par le pétrole. Il est cependant important de refaire périodiquement cette analyse afin de pouvoir constater une éventuelle augmentation du degré de pollution.

(Traduit du néerlandais)

Bibliographie

BGCARD C., GATELLIER C., PETROFF N.,
RENAULT P. and ROUSSEL J. 1977.
Biogenic hydrocarbons and petroleum
fractions.
Rapp. P.-V. Réunion. Conc. int. Explor. Mer,
171, 91-93.

BLUMER M., GUILLARD R. and CHASE T.
1971. Hydrocarbons of marine phytoplankton.
Marine Biology, 8, 183-189.

CARLBERG S. and SKARSTEDT C. 1972.
Determination of small amounts of non-polar
hydrocarbons (oil) in seawater.
J. Cons. int. Explor. Mer, 34, 506-515.

- CARLBERG S. 1977. A five year study of the occurrence of non-polar hydrocarbons (oil) in Baltic waters. Rapp. P.-V. Réun. Cons. int. Explor. Mer 171, 66-68.
- ELLIOT J., BROWN R. and SEARL T. 1973. An infrared Spectrophotometric method for the measurement of hydrocarbons in Ocean water. Proceedings of the Joint Conference on Prevention and Control of Oil Spills, March 1973 - Washington D.C.
- CUNKEL W. and GASSMANN G. 1980. Oil, oil dispersants and related substances in the marine environment. Helgoländer Meeresuntersuchungen **33**, 164-181.
- KEIZER P. and GORDON D. 1973. Detection of trace amounts of oil in seawater by Fluorescence Spectroscopy. J. Fish. Res. Board Can. **30**, 1039-1046.
- LEVY E. 1971. The presence of petroleum residues off the east coast of Nova Scotia, in the Gulf of St. Lawrence and the St. Lawrence River. Water Research 5, 723-733.
- NIHOUL J. en BOELEN C. 1976. Projekt Zee-eindverslag. Verontreiniging van het Belgisch waterwegennet en de kustzone. Nationaal onderzoeks- en ontwikkelingsprogramma. Diensten van de eerste minister. Programmatie van het wetenschapsbeleid. Boekdeel 11C.
- MACKIE P., WHITTLE K. and HARDY R. 1974. Hydrocarbons in the Marine Environment. Coastal Marine Science 2, 359-374.
- OGAN K., KATZ E. and SLAVIN W. 1979. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples by reversed-phase liquid chromatography. Analytical Chemistry **51**, 1315-1320.
- READ A. and BLACKMAN R. 1980. Oily water discharges from offshore North Sea installations : a perspective. Mar. Pollut. Bull. **11**, 44-47.
- WARNER J. 1976. Determination of aliphatic and aromatic hydrocarbons in marine organisms. Analytical Chemistry 48, 578-583.
- WHITTLE P., Mc GRUM W. and HORNE M. 1980. Infrared determination of petroleum oil : new approaches to the calculation. Analyst 105, 679-684.
- YOUNGBLOOD W., BLUMER M., GUILLARD R. and FIORE F. 1971. Saturated and unsaturated hydrocarbons in marine benthic algae. Marine Biology 8, 190-201.

Summary

The determination of hydrocarbons by infrared spectrophotometry is a smooth method to obtain quick information about the degree of pollution of sea-water and sediment immediately following an oil spill. A base-line study was carried out to measure the actual hydrocarbon levels in sea-water and sediment of the Belgian Continental Shelf. The range of the total hydrocarbon concentration in water was 0.08 to 0.46 ppm and in sediment 3.9 to 23.0 ppm. The non polar hydrocarbon level was in water as well as in sediment below the detection limit (0.05 ppm for water and 1 ppm for sediment). This does not exclude the occurrence of local oil spills but the self-cleaning capacity of the sea seems for the time being to be sufficient to eliminate hydrocarbon pollution.

