

ETUDE COMPARATIVE DU PROFIL DE CONTAMINATION DES SEDIMENTS MARINS A DAKAR PAR LES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES.

**M Ndiaye¹, A. Diop^{1*}, B. Diouf², A. Ndiaye², C. Ndour³, L. M. Santos⁴,
A. Gago-Martínez⁴, J. A. R. Vazquez⁴**

¹ *Département de Chimie - Faculté des Sciences et Techniques ;
Université Cheikh Anta DIOP de DAKAR – SENEGAL ; diopab@ucad.sn ;
diopab56@yahoo.fr*

² *Département de Géologie - Faculté des Sciences et Techniques
Université Cheikh Anta DIOP de DAKAR – SENEGAL*

³ *Centre de Recherche Océanographique DAKAR – Thiaroye, SENEGAL*

⁴ *Département de chimie analytique et alimentaire – Faculté des Sciences.
Université de Vigo, Galicia – ESPANA.*

(Reçu le 17/04/2006 – Accepté après révision le 13/10/2006)

Summary : We have produced a quantitative study related to 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to be found in sediment samples from the Dakar coastal line. Sampling took place on 4 sites around the port of Dakar, Hann and Mbaou which are located in an industrial area; and at Sombédioune which is the estuary where urban household waters are released.

PAHs were extracted using a soxhlet with a mixture of hexane/acetone and purification was done with aluminium oxide. Next, we studied the extract with a chromatograph equipped with a fluorimetric detector.

The measurements revealed high concentrations of cancer-producing PAHs: benzo(k)fluoranthene (81,2 ng/kg), benzo(a)pyrene (377,7 ng/kg) dibenzo(a,h) anthracene (224,2 ng/kg) and molecular, light-weight hydrocarbons: naphthalene (421,9 ng/kg), acenaphthene (204,8 ng/kg), fluorène (974,8 ng/kg) around the port of Dakar.

Conversely, PHAs concentrations found around Hann and Mbaou are definitely less high than those found in around the Sombédioune bay.

Detection limit varied between 0,008 to 0,96 ng/kg and yields ranged from 42,5 to 104,3% for a 6-measurement series.

Keywords: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, sediment, contamination, HPLC, quantitative analysis, fluorescence detection, Dakar (Senegal).

Résumé : Nous avons réalisé une étude quantitative de 16 Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HPAs) présents dans des échantillons de sédiment des côtes de la ville de Dakar.

Des prélèvements ont été effectués dans quatre sites : les alentours du Port de Dakar, Hann et Mbaou qui abritent des unités industrielles et la plage de Sombédioune qui reçoit les eaux de rejets urbaines.

L'extraction des HPAs a été faite au moyen d'un soxhlet avec un mélange hexane/acétone et la purification avec l'oxyde d'aluminium. Nous avons ensuite analysé l'extrait par un chromatographe en phase liquide muni d'un détecteur fluorimétrique.

Les résultats obtenus révèlent de fortes concentrations de HPAs cancérigènes : benzo (k) fluoranthène (81,2 ng/kg), benzo (a) pyrène (377,7 ng/kg), dibenzo (a,h) anthracène (224,2 ng/kg) et des hydrocarbures de faibles poids moléculaires : naphthalène (421,9 ng/kg), acénaphthalène (204,8 ng/kg), fluorène (974,8 ng/kg) aux alentours du port de Dakar.

Par contre les concentrations des HPAs à Hann et Mbaou sont nettement inférieures aux valeurs trouvées à la plage de Sombédioune.

La limite de détection varie entre 0,008 et 0,96 nano gramme par kg et le rendement de la méthode entre 42,5 et 104,3 % pour une série de six mesures.

Mots clés : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, sédiments, contamination, HPLC, analyse quantitative, détection fluorimétrique, Dakar (Sénégal).

I - INTRODUCTION

La forte croissance démographique et l'accroissement des activités industrielles ont participé de façon prépondérante à la pollution des côtes sénégalaises.

On note une énorme augmentation des rejets de polluants, très divers, notamment aromatiques, dans les masses d'eaux réceptrices (mer, rivière, lacs, etc.). Ainsi la population est généralement exposé à un mélange d'hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) Les voies d'exposition peuvent être orales, pulmonaires et cutanées^[1].

Les HAPs ont des origines diverses. Ils sont associés aux processus incomplets de combustion (incendies des forêts, cigarettes, barbecues etc.). Ils sont aussi libérés dans l'environnement par les produits qui les contiennent comme l'huile crue, l'huile moteur et les produits pétroliers^[2,3]. Les HAPs peuvent provenir aussi de la production d'énergie à partir de combustibles fossiles, des diverses industries métallurgiques mais surtout des quantités considérables d'hydrocarbures déversés dans l'océan par les navires. On peut citer les marées noires survenues le long des côtes française et espagnole avec 'Erika (Bordeaux 1998) et le Prestige (Galicia 2001). En milieu marin, les HAPs sont hydrolysés et peuvent être adsorbés sur les matières particulaires^[4,5]. Ils sont alors piégés dans les sédiments ou se retrouvent dans les coquillages qui les accumulent^[6].

La contamination de ces produits de la mer par les HAPs apparaît comme un facteur limitant pour l'exploitation de ressources et un problème grave pour la santé des populations.

Actuellement les effets toxicologiques de tous les HAPs ne sont pas bien connus. Cependant les données expérimentales disponibles chez l'animal ont montré que certains HAPs pouvaient

induire spécifiquement de nombreux effets notamment génotoxiques et cancérigènes [7,8].

A notre connaissance, aucune étude ou évaluation de la concentration des hydrocarbures n'a été faite au Sénégal. Il nous a semblé urgent de contrôler les teneurs de certains Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques présents dans des échantillons de sédiments pour prévenir une éventuelle contamination de la population.

Dans ce travail nous avons prélevé des échantillons de sédiment dans quatre sites (Hann, Mbao, Soumbédioune et les alentours du Port de Dakar) des côtes de la ville de Dakar. L'extraction des HAPs a été faite au moyen d'un soxhlet^[9-13] avec un mélange hexane/acétone et la purification avec l'oxyde d'aluminium^[10]. Nous avons ensuite analysé l'extrait par un chromatographe en phase liquide muni d'un détecteur fluorimétrique. La limite de détection varie entre 0,008 et 0,96 nano gramme par kilogramme, et le rendement de la méthode, entre 42,5 et 104,3 % pour une série de six mesures.

II. - SITES ETUDIÉS

Les sites ont été choisis pour les activités qui s'y déroulent (fig. 1).

La localité de Mbao (M1) se trouve à coté de la Société Africaine de Raffinage du pétrole (SAR) et de la centrale électrique (Cap des Biches).

La commune de Hann (M2), abrite une usine de textile, des usines de transformation des produits de la mer et le canal Est qui draine les eaux usées domestiques. La plage de Soumbédioune (M3), est un lieu de débarquement des produits halieutiques. Elle reçoit aussi les eaux de rejets urbaines par le biais du canal Ouest.

Le port de Dakar (M4) est actuellement en plein essor, les opérations

de transbordement du pétrole sont fréquentes. De là, partent les pipelines qui alimentent les différentes sociétés d'hydrocarbures de la capitale.

III. - PARTIE EXPERIMENTALE

3.1 - Produits

Les réactifs utilisés sont de qualité analytique (Panréac).

L'oxyde d'aluminium Al_2O_3 (150 mesh, 58 Å, Aldrich) a été activé à 450°C puis désactivé à 10 % avec de l'eau millipore.

Le sulfate de sodium anhydre Na_2SO_4 (Panréac) est désactivé à 550°C avant toute utilisation. Le mélange des produits standard de référence est constitué de 16 hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (Supelco) (fig2).

3.2 - Préparation des solutions standards

Les solutions étalons ont été préparées par dilutions successives dans du méthanol.

3.3 - Préparation des échantillons

Les échantillons de sédiment marin ont été prélevés en surface par une benne, à des profondeurs de 5 mètres, puis séchés par lyophilisation. Les pertes par évaporation sont réduites si la température des échantillons ne dépasse pas 0°C. Les échantillons ont été ensuite homogénéisés et broyés pour obtenir des diamètres de particules de 60 µm environ.

3.4 - Extraction des hydrocarbures

Les HAPs ont été extraits par Soxhlet. Nous avons mélangé 5g d'échantillon de sédiment et 1g de sulfate de sodium anhydre dans une cartouche en cellulose. L'extraction a été faite pendant 8 heures avec un mélange n-hexane/acétone (1:1, V/V). La température est réglée de manière à obtenir un reflux toutes les 15 min.

A la fin du soxhlet, l'extrait est désulfuré par des coupeaux de cuivre, préalablement activés par de l'acide chlorhydrique 0,1N, pendant 24 heures.

3.5 - Purification des extraits

L'extrait désulfuré est passé à l'évaporateur rotatif pour éliminer le solvant. Le résidu est repris ensuite avec de l'hexane. Pour la purification, on élue l'extrait avec 40 ml d'hexane en utilisant comme phase stationnaire une colonne remplie d'oxyde d'aluminium désactivé à 10 %.

L'éluant obtenu est concentré à 10 ml avec l'évaporateur rotatif. On réduit ensuite ce volume à 0,5 ml à l'aide d'un courant d'azote. Les PAHs sont enfin repris dans 1 ml de méthanol et gardés à l'obscurité à 4°C.

IV. - RESULTATS ET DISCUSSION

La fluorimétrie est un mode de détection sélectif pour les hydrocarbures aromatiques polycycliques dont les longueurs d'onde d'excitation et d'émission sont rassemblées dans le tableau I. La figure 3 montre la séparation d'un mélange standard pur d'hydrocarbures. Tous les HAPS sont détectés à l'exception de l'acénaphthylène qui n'est pas fluorescent^[14,15]. Toutefois on opère par élution graduée en augmentant la force éluante par addition du méthanol (tableau II).

Pour optimiser la méthode, une série de mesures a été effectuée en déterminant le rendement de l'extraction. Pour cela un échantillon de sédiment, supposé non contaminé, a été chargé avec une quantité du standard des 16 hydrocarbures de concentration connue. On obtient un rendement faible pour les hydrocarbures de faibles poids moléculaires (naphtalène : 42,5%, acénaphthène : 57,5%, fluorène : 65,7%) qui sont les plus volatiles (tableau III).

Le tableau IV donne les moyennes de la limite optimale de détection (LD) et de quantification (LQ) pour une série de 6 mesures. Les valeurs de la LD varient entre 0,008 et 0,96 nano gramme par kilogramme et pour la LQ, entre 0,03 et 3,19 nano gramme par kilogramme.

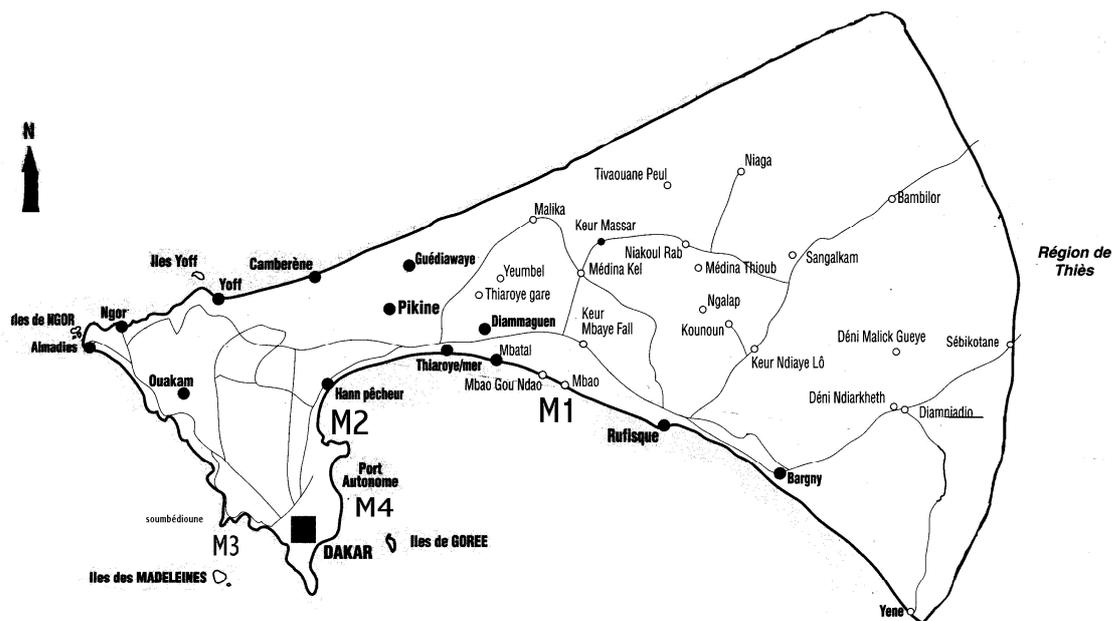


Figure 1: Sites de prélèvement des sédiments : Mbao (M1), Hann (M2), Soumbédioune (M3) et Alentours du Port de Dakar (M4)

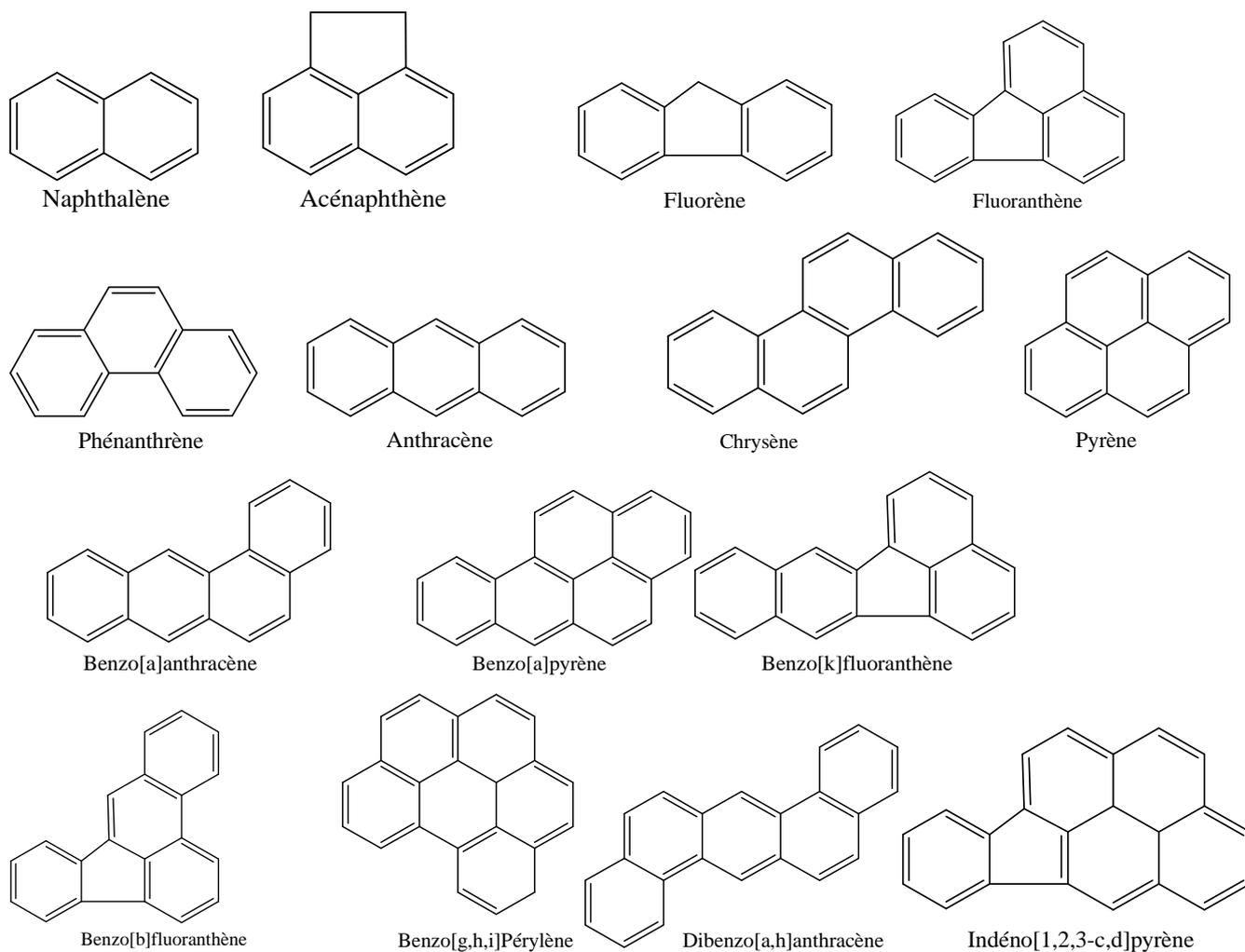


Figure 2: Formules développées des 16 Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HPAs) analysés.

Tableau I : Conditions opératoires

Composé	λ excitation(nm)	λ émission(nm)
Naphtalène (Naph)	220	325
Acénaphène (Ace)	225	315
Fluorène (Flu)	//	//
Phénanthrène (Phe)	250	365
Anthracène (Ant)	255	410
Fluoranthène (Fla)	230	465
Pyrène (Pyr)	235	395
Benzo(a)anthracène (BaA)	290	415
Chrysène (Chr)	265	385
Benzo(b)fluoranthène (BbF)	230	450
Benzo(k)fluoranthène (BkF)	245	430
Benzo(a)pyrène (BaP)	//	//
Benzo(g,h,i)pérylène (BghiP)	300	420
Dibenzo(a,h)anthracène (DahA)	290	400
Indène(1,2,3,c,d)pyrène (Ipy)	245	500

Tableau II : Gradient de la composition de la phase mobile.

Temps	% Eau	% Méthanol	Flux (mL/min)
0	30	70	0,700
65	0	100	1,350
70	0	100	1,000
75	30	70	0,700

Tableau III : Rendement de l'extraction estimé avec une série de 6 mesures

Composé	%
Naph	42,5
Ace	57,5
Flu	65,7
Phe	87,7
Ant	79,8
Fla	88,8
Pyr	92,0
BaA	102,6
Chr	103,8
BbF	104,3
BkF	98,6
BaP	96,7
BghiP	99,3
DahA	98,9
Ipy	101,2

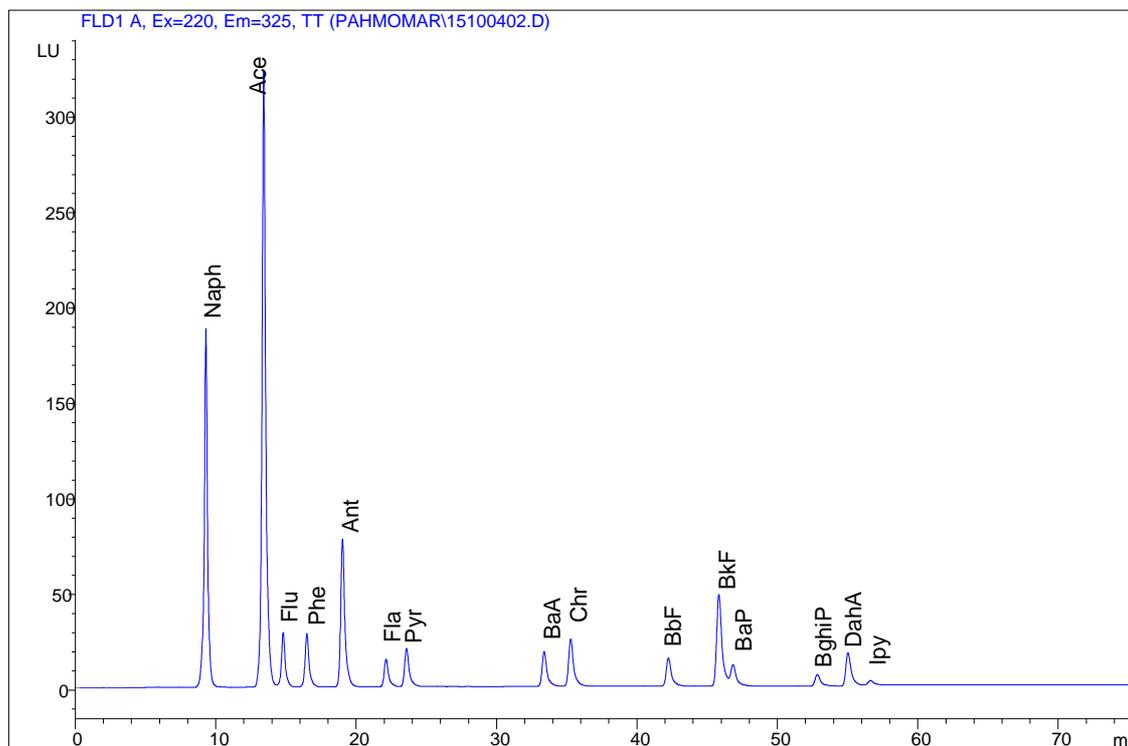


Figure 3: Chromatogramme de la solution Standard diluée 1000 fois.

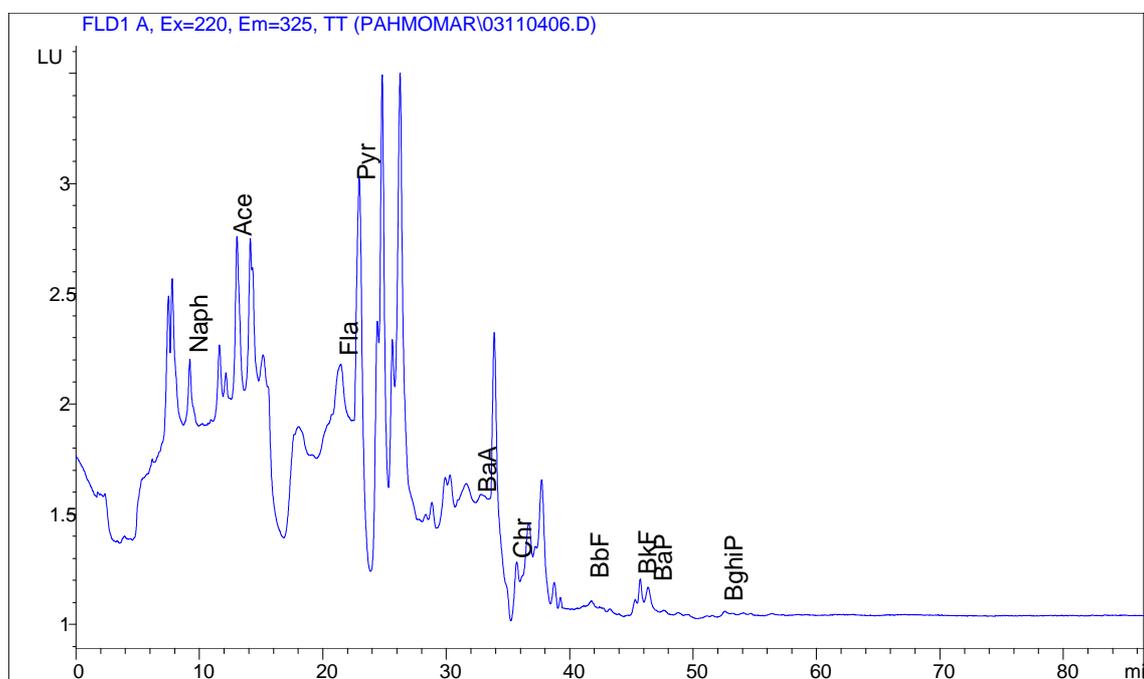


Figure 4 : Chromatogramme de l'échantillon de Mbao.

La figure 4 présente un exemple de séparation des hydrocarbures présents dans un échantillon de sédiment prélevé dans le site de Mbao.

Tableau IV : Limites de détection et de quantification pour une série de 6 mesures.

Composé	LD(ng/kg)	LQ(ng/kg)
Naph	0,96	3,19
Ace	0,41	1,36
Flu	0,90	3,00
Phe	0,13	0,44
Ant	0,008	0,03
Fla	0,19	0,64
Pyr	0,07	0,22
BrA	0,086	0,29
Chr	0,064	0,21
BbF	0,196	0,65
BkF	0,26	0,87
BaP	0,106	0,35
BghiP	0,14	0,48
DahA	0,047	0,1569
Ipy	0,134	0,446

Tableau V : Teneurs des HAPs trouvées dans l'échantillon de Hann

Composé	[] ng/Kg
Naph	ND
Acl	ND
Ace	ND
Flu	ND
Phe	3,2
Ant	5,7
Fla	37,5
Pyr	ND
BaA	1,1
Chr	ND
BbF	3,0
BkF	ND
BaP	12,1
DahA	6,5
BghiP	3,6
Ipy	ND

Tableau VI : Teneurs des HAPs trouvées dans l'échantillon de Mbao

Composé	[] ng/Kg
Naph	ND
Acl	ND
Ace	ND
Flu	ND
Phe	ND
Ant	2,7
Fla	23,2
Pyr	34,4
BaA	0,1
Chr	15,3
BbF	0,3
BkF	ND
BaP	5,9
DahA	0,5
BghiP	ND
Ipy	ND

Tableau VII : Teneurs des HAPs trouvées dans l'échantillon de Soumbédioune

Composé	[] ng/Kg
Naph	7,4
Acl	ND
Ace	ND
Flu	ND
Phe	ND
Ant	51,6
Fla	63,8
Pyr	2,4
BaA	2,2
Chr	6,1
BbF	4,0
BkF	17,9
BaP	ND
DahA	ND
BghiP	ND
Ipy	ND

Tableau VIII : Teneurs des HAPs trouvées dans l'échantillon du Port de Dakar

Composé	[] ng/Kg
Naph	421,9
Acl	ND
Ace	204,8
Flu	974,8
Phe	ND
Ant	76,1
Fla	ND
Pyr	ND
BaA	473,2
Chr	ND
BbF	ND
BkF	81,2
BaP	377,7
DahA	224,2
BghiP	ND
Ipy	ND

Les résultats obtenus par la méthode de la courbe de calibration dans les quatre sites sont rassemblés dans les tableaux V – VIII ; qui révèlent de fortes concentrations de HAPs cancérigènes: benzo(k)fluoranthène (81,2 ng/kg), benzo(a)pyrène (377,7 ng/kg), dibenzo(a,h) anthracène (224,2 ng/kg) et d'hydro-carbures de faibles poids moléculaires : naphthalène (421,9 ng/kg), acénaphthène (204,8 ng/kg), fluorène (974,8 ng/kg) au port de Dakar.

La contamination des sédiments serait provoquée par la présence de navires transporteurs de fuel, mais aussi aux opérations de transbordement du pétrole dans les entrepôts de stockage. Cependant ces concentrations sont en deçà des teneurs trouvées par Baumard et al ^[16] dans les ports de Vendres (France) et de Barcelone (1-8500 ng/g) situés sur la Méditerranée.

On note par contre, une faible contamination des échantillons provenant des sites de Hann et Mbao, situés dans la même zone géographique.

Au niveau du site de Mbao, la contamination proviendrait des unités industrielles installées dans la zone franche industrielle, mais surtout de la société de

raffinage du pétrole (SAR) qui a ses canaux ouverts directement sur la plage.

Dans la région de Dakar, les déchets d'hydrocarbures proviennent essentiellement des vidanges des voitures. Ces déchets s'élèvent à 14000 tonnes chaque année et sont traités par la société de régénération des hydrocarbures (SRH) dont la capacité de traitement ne dépasse pas 2000 tonnes/an. Le reste des hydrocarbures est soit enfoui, soit déversé à la mer par le biais des canaux qui débouchent à l'Est de la région de Dakar à la plage de Hann et à l'Ouest à celle de Soumbédioune.

V - CONCLUSION

Dans de ce travail, nous avons réalisé une étude comparative du niveau de contamination des sédiments des côtes de la ville de Dakar. Les concentrations des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques ont été effectuées à l'aide d'un chromatographe en phase liquide (CPL) couplé avec un détecteur fluorimétrique.

La méthode nous a permis de déterminer les concentrations des 16 HAPs recommandés par l'Agence Américaine pour la protection de l'Environnement, à l'exception de l'acénaphthène.

Les résultats des mesures montrent que les concentrations des HAPs dans les sédiments varie entre 0,1 et 974,8 nano gramme par kilogramme. L'échantillon des alentours du Port de Dakar présente la plus forte concentration avec un cumul de 2833,9 nano gramme par kilogramme, valeur nettement inférieure à la teneur trouvée dans les Ports européens.

Cette étude montre que les sédiments sont contaminés. Toutefois l'accumulation des hydrocarbures peut être une source de problèmes graves sur l'environnement et la santé publique.

Nous envisageons d'étudier l'impact de la charge polluante dans les organismes marins.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] - Menzie, C.A.; Protski, B.B.; Santodonato, J. - Exposure to carcinogenic PAHs in the Environment, *Environ.Sci.Technol.*, (1992) 26, pp 1278 - 1284 ;
- [2] - Overall Evaluation of Carcinogenicity : An Updating of IARC Monographs Volumes 1 - 42 ; IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to humans ; International Agency for Research on Cancer ; Lyon, France, 1987 ; Supplement 7 ;
- [3] - Wild, S.R. ; Jones, K. C. - *Environ. Pollut.* (1995), 88, 91 - 108;
- [4] - Mc Elroy, A.E. ; Farrington, J.W. ; Teal, J. M., - Bio availability of polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment, *En Metabolism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environnement ; Varanasi, U., CRC Press : Boca Raton, FL, (1989) pp 1-40;*
- [5] - Baumard, P.; Budzinski, H.; Garrigues, P. - PAHS in Arcachon Bay, France : Origine and Biomonitoring with caged Organisms - *Marine Pollution Bulletin*, (1998) Vol. 36, N°8, pp : 577 - 586;
- [6] - Pirjo Rantamäki - Release and retention of selected polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and their methylated derivatives by the common mussel (*Mytilus edulis*) in the brackish water of the Baltic Sea. *Chemosphere*, (1997) Vol.35, No.3, pp. 487 - 502;
- [7] - Fernandez, P. Bayona, J.M., - Use of off-line gel permeation chromatography - normal - phase liquid chromatography for the determination of polycyclic aromatic compounds in the environmental samples and standard reference materials (air particulate matter and marine sediment) - *Journal of chromatography*, (1992) 625, 141 - 149;
- [8] - Harvey, R.G. - Polycyclic aromatic hydrocarbons. Chemistry and Carcinogenicity; Cambridge University Press : (1991) Cambridge;
- [9] - Marvin, C.H.; Allan, L. ; Mc Carry, B.E., - A comparison of ultrasonic extraction and Soxhlet extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from sediments and air particulate material, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, (1992) 49, pp. 221 - 230;
- [10] - Vinas Dièguez, L. - Evaluación de Hidrocarburos Aromáticos Poli cíclicos (HAPS) por Cromatografía líquida de Alta Eficacia (CLAE) en el entorno marino gallego. Doctoral tesis. Departamento de Química Analítica y Alimentaria - Universidad de Vigo. (2002) España;
- [11] - Porte, C. ; Biosca, X ; Pastor, D. et al., The Aegean Sea oil Spill 2, temporal study of the hydrocarbons accumulation in bivalves. *Environmental Science and Technology*, (2000) 34 (24) : 5067 - 5075;
- [12] - Pörschmann, J. ; Plugge, J., - Extraction of polar and hydrophobic pollutants using accelerated solvent extraction (ASE), *Fresenius J. Anal. Chem.*, (1999) 364, pp. 643 - 644;
- [13] - Vazquez Blanco, E. ; Lopez Mahia, P. ; Muniategui Lorenzo, S. ; Prada Rodriguez, D. ; Fernandez, E., Optimization of microwave - assisted extraction of hydrocarbons in marine sediments : comparison with the soxhlet extraction method., *Fresenius J. Anal. Chem.*, (2000) 366, pp 283 - 288;
- [14] - Accumulation, Tractionation and Release of Oil by the intertidal clam *Macoma balthica*. *Marine biology* (1980) 57, 41 - 50;
- [15] - Peter Popp; Coretta Bauer; Monika Möder; Albrecht Paschke - Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in waste water by off-line coupling of solid-phase microextraction with column liquid chromatography, *Journal of Chromatography A.* (2000) 897, 153-159;
- [16] - P. Baumard, H. Budzinski, Q. Michon, P. Garrigues, T. Burgeot and J. Bellocq - Origin and Bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from Mussel and Sediment Records. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* (1998) 47, 77-90.