

ETUDE DE LA CONTAMINATION EN HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES DANS LES SEDIMENTS ET LES EAUX AU NORD LIBAN: RIVIERES, ZONES DE TRANSITION ET SITES PORTUAIRES

Amine H.¹, Halwani J.¹, Gomez E.² et Merhabi F.^{1,2}

¹Université Libanaise, Laboratoire Sciences de l'Eau et de l'Environnement, FSP 3, Tripoli, Liban.

²HydroSciences Montpellier, IRD, CNRS, University of Montpellier, Montpellier, France.

jhalwani@ul.edu.lb

(Received May 2018– Accepted September 2018)

RESUME

Amine, H. Halwani, J., Gomez, E. et Merhabi, F. 2018. Etude de la Contamination en Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans les Sédiments et les Eaux au Nord Liban: Rivières, Zones de Transition et Sites Portuaires. Journal Scientifique Libanais. 19(3): 343-372.

La contamination du milieu marin est associée aux activités continentales, aux activités maritimes ainsi qu'aux déversements accidentels. Apporter des éléments de réponse quant à l'origine de la contamination du milieu aquatique par les hydrocarbures aromatiques polycycliques est un objectif des travaux présentés dans cet article. L'originalité de ce travail est d'étudier les HAP classiques dans deux types de matrice (eau et sédiments) pour 2 saisons (sèche et humide) pour une surveillance environnementale de 6 ans. Cette étude donne un aperçu plus complet de l'état de contamination de la zone étudiée englobant trois rivières côtières, leurs embouchures ainsi que des sites portuaires en Méditerranée orientale suite au déversement pétrolier de Jiyeh en 2006.

Les concentrations en HAP sont exprimées comme étant la somme des 16 HAP prioritaires préconisés par l'Agence Américaine de Protection de l'Environnement (US-EPA). Une contamination globale a été notée pour tous les sites analysés. Les déversements de pétrole semblent être l'une des principales sources de pollution dans la région, les niveaux les plus élevés de HAP ($> 9\ 000\ \text{ng.g}^{-1}\ \text{p.s}$ et $> 8\ 000\ \text{ng.L}^{-1}$) ayant été signalés dans l'environnement côtier des trois rivières et les ports.

<http://dx.doi.org/10.22453/LSJ-019.3.343372>

National Council for Scientific Research – Lebanon 2018©

lsj.cnrs.edu.lb/vol-19-no-3-2018/

En comparant les concentrations des HAP mesurées dans les sédiments des sites analysés avec les critères empiriques de qualité des sédiments (Sediment Quality Guidelines "SQG") pour l'aide à l'évaluation générale de la toxicité des sédiments, nous pouvons constater que certains HAP individuels ainsi que leur somme peuvent présenter un risque écotoxicologique important pour les organismes aquatiques. Un programme de biosurveillance et d'essais d'écotoxicité seront nécessaires, car l'exposition des organismes aquatiques résidents et de la population humaine à ces produits chimiques pourrait augmenter au fil des années.

Mots clés: hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), toxicité, sédiments, eau, rivières, sites portuaires.

ABSTRACT

Amine, H. Halwani, J., Gomez, E. and Merhabi, F. 2018. Study of polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in sediments and northern waters Lebanon: Rivers, transition zones and port sites. Lebanese Science Journal. 19(3): 343-372.

Contamination of the marine environment is associated with continental activities, marine activities and accidental spills. Providing answers to the origin of the contamination of the aquatic environment by PAHs is an objective of the present work. The originality of this work is to study pollutants in two types of matrix (water and sediments) during 2 seasons (dry and wet) for an environmental monitoring of 6 years. This study provides a more complete overview of the state of contamination in three coastal rivers, their transition zones and harbors in the Eastern Mediterranean following the Jiyeh oil spill in 2006.

Contaminants concentrations were expressed as the sum of the 16 PAHs classified as priority substances by the United States Environmental Protection Agency (US-EPA). Overall, contamination was noted for all the analyzed sites. Oil spill seem to be one of the main sources of pollution in the area, as the highest levels of PAH ($> 9\ 000\ \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\ \text{s.w}$ & $> 8\ 000\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) were reported in the coastal environment of the three rivers and harbors.

High levels of PAHs were also observed in rivers transitional zones, revealing the importance of terrestrial inputs (untreated wastewater discharge, leachate, solid wastes, etc.).

Comparing the PAHs concentrations measured in the sediments of the sites analyzed with the empirical sediment quality criteria "SQG" for the support of the general assessment of sediment toxicity, we can notice that some individual PAH and their sum can present a significant ecotoxicological risk to aquatic organisms. Further research through monitoring campaigns and toxicity tests is encouraged, as the exposure of the resident aquatic organisms and human population to these chemicals might be expected to increase over the years.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), toxicity, sediments, water, rivers, harbors.

INTRODUCTION

La côte libanaise a connu un déversement massif de fioul entre le 13 et le 15 Juillet 2006 suite aux bombardements des réservoirs de la centrale thermique de Jiyeh, située le long de la côte, à 30 km au Sud de Beyrouth, Liban. Un déversement d'environ 15 000 tonnes de fioul lourd (IFP-number 6 fuel 4) a eu lieu, avec un incendie qui a brûlé environ 5 500 tonnes de ce fioul en plus de trois semaines libérant un brouillard de dioxines et de produits chimiques nocifs dans l'atmosphère (MOE, 2006). Le fioul contenu dans les réservoirs était du type lourd ayant une viscosité élevée, une haute densité ($950-1\ 030\text{ kg.m}^{-3}$), une tendance à se séparer en boules de goudron et de couler au fond, en plus d'une faible volatilité qui a limité l'évaporation. Sa nature visqueuse a conduit à sa persistance prolongée dans le milieu marin.

Le panache issu de la côte Sud s'étend de Jiyeh au Sud de Beyrouth le long de la côte Libanaise jusqu'aux frontières syriennes. Moins de 10% du pétrole déversé au large de la côte Est de la Méditerranée a été récupéré (MOE, 2006). Khalaf et al. (2006) ont mesuré des concentrations des 16 HAP de l'US-EPA dans les sédiments à Jiyeh de $1\ 416\ \mu\text{g.g}^{-1}\text{ p.s}$; ces valeurs étaient plus élevées que celles trouvées dans les déversements d'hydrocarbures de l'Erika et du Prestige (respectivement sur les côtes françaises $949\ \mu\text{g.g}^{-1}$ et les côtes espagnoles $902\ \mu\text{g.g}^{-1}$).

Les HAP sont émis dans l'environnement *via* des phénomènes naturels et *via* les activités anthropiques, ces dernières ayant été estimées comme sources principales (Assunção et al., 2017 ; Baek et al., 1991 ; Eisler, 1987). Deux principales origines des HAP peuvent être différenciées : pyrolytique et pétrogénique.

L'identification des sources peut se faire grâce à la distribution de l'ensemble des HAP parents et alkylés ou « profil moléculaire », grâce à l'utilisation d'HAP marqueur d'une origine spécifique (p.e. le cas du pérylène principalement issu de la diagénèse précoce) ou bien grâce à l'utilisation de rapports de concentrations entre composés issus de sources différentes. Les rapports de concentration phénanthrène/anthracène et benzo(a)anthracène/chrysène peuvent ainsi servir d'indices qualitatifs pour discriminer les sources de contamination d'origine pyrolytique et pétrogénique dans une matrice environnementale (Budzinski *et al.*, 1997 ; Baumard *et al.*, 1998 a, b; Raoux, 1991 ; Wang *et al.*, 1999; Yunker *et al.*, 2002). De nombreux autres indices ont été décrits dans la littérature (Budzinski *et al.*, 1997 ; Maciel *et al.*, 2015 ; Yunker *et al.*, 2002). La fiabilité de ces indices repose sur l'utilisation de couples d'isomères, donc de composés de même poids moléculaire et présentant le minimum de différences quant à leurs caractéristiques physico-chimiques et devenir dans l'environnement. La robustesse d'un indice repose également sur l'ampleur de la différence entre les stabilités thermodynamiques des composés. Yunker *et al.* (2002) ont ainsi déterminé que les isomères de masses moléculaires 276 (dont le couple Indéno(1,2,3 cd)pyrène et Benzo(g,h,i)pérylène) et 202 (Fluoranthène/Pyrène) présentent les plus grandes différences en énergie de formation nécessaire et peuvent être de bons indicateurs des sources de contamination des matrices analysées dans ce travail.

Les HAP sont connus comme étant des contaminants ubiquitaires dans l'environnement marin (Assunção *et al.*, 2017 ; Tolun *et al.*, 2006) qui ont pour origine les activités continentales et les activités effectuées dans ce milieu. La littérature témoigne que les zones côtières les plus contaminées sont sous influence urbaine ou industrielle, et celles soumises à un important trafic maritime comme les ports. Les sites naturels et ceux situés au large sont moins touchés. En Méditerranée, les concentrations totales des HAP sont comparables à celles d'autres sites hors Méditerranée (Hellou *et al.*, 2005 ; Zeng *et al.*, 2002). Cependant, les niveaux des HAP dans les sédiments sont généralement plus élevés qu'en phase aqueuse (Karacik *et al.*, 2009 ; Tolun *et al.*, 2006). Comme attendu, les sédiments prélevés dans les sites urbanisés et les sites portuaires montrent les plus hauts niveaux de ces contaminants (Astrahan *et al.*, 2017; Baumard *et al.*, 1998 a ; Bihari *et al.*, 2006; Eljarrat *et al.*, 2001 ; El Nemr *et al.*, 2007; Karacik *et al.*, 2009, Manneh *et al.*, 2016). Dans les sédiments marins, de larges gammes de concentrations en HAP ont été observées le long du littoral Méditerranéen, avec des concentrations qui peuvent être jusqu'à 100000 fois plus importantes que dans l'eau. Au Liban, Merhaby *et al.*, (2015) ont mesurés des concentrations totales en HAP dans les sédiments du port commercial de Tripoli variant de 243 à 2 965 ng.g⁻¹ p.s; ces

concentrations étaient nettement plus importantes que celles mesurées par Manneh et al. (2016) dans les sédiments de surface d'autres ports au Liban. Les concentrations les plus faibles ont été trouvées à Tyr ($1,22 \text{ ng.g}^{-1} \text{ p.s.}$) et les plus élevées à Dora et Jounieh ($732 \text{ ng.g}^{-1} \text{ p.s.}$). En Espagne, les concentrations totales des HAP dans les sédiments de la côte Catalane variaient de $13,4$ à $16\,700 \text{ ng.g}^{-1} \text{ p.s.}$ (Eljarrat et al., 2001), alors que dans les eaux du port de Masnou ces concentrations variaient de 226 à 331 ng.L^{-1} (Perez et al., 2003). Des concentrations nettement moins élevées ont été observées dans des lagunes (Trabelsi et al., 2005) et des sédiments prélevés en pleine mer (Gogou et al., 2000 ; Hatzianestis et al., 1998). De plus, les HAP sont considérés comme des polluants organiques persistants en raison de leur structure chimique stable et de leur résistance inhérente à la décomposition biotique et abiotique (Baniemam et al., 2017).

En outre, il existe peu d'études sur ces polluants organiques en zone Est-Méditerranéenne, une zone caractérisée par une croissance démographique importante et des rejets des effluents non traités dans les écosystèmes aquatiques.

L'objectif principal de la présente étude est d'évaluer l'impact des activités humaines et la vulnérabilité des sédiments en région Est-Méditerranéenne en absence des stations d'épuration des eaux usées (STEP). Des techniques statistiques univariées et multivariées ont été appliquées afin d'obtenir des données environnementales sur les tendances spatiales et temporelles de ces polluants et de faire la distinction en premier lieu entre les différentes sources de pollution par les HAP (pyrolytique, pétrogénique et mixte) et en second lieu par les types d'apports (apports marin et/ou continentaux). Elles sont utilisées pour exploiter les corrélations entre les différents sites d'échantillonnage, les saisons et les origines des contaminants. Enfin, les données sur les sédiments ont été comparées avec les critères empiriques de qualité des sédiments "SQG" pour une évaluation générale de la toxicité des sédiments côtiers.

MATERIEL ET METHODES

Stratégie d'échantillonnage

L'objectif de ce travail portant sur l'étude des zones de transition entre eau douce et eau salée, les points d'échantillonnage sont placés près de l'embouchure et, en remontant à $6,5 \text{ km}$ pour la rivière El-Kébir (EK), $3,1 \text{ km}$ pour la rivière El-Bared (EB) et $9,5 \text{ km}$ pour la rivière Abou Ali (AA).

Pour la ville d'El-Mina (M), 6 secteurs, s'étendant du port commercial au Nord de la ville dans l'environnement côtier de la rivière Abou Ali jusqu'au stade olympique à environ 10 km du port commercial au Sud de la ville, ont été sélectionnés le long de sa côte afin de présenter les divers types d'activités polluantes présentes sur cette côte. Ces sites regroupent : le port commercial de Tripoli, la décharge de Tripoli, le port de pêche d'El-Mina, et les sites de déversements des égouts de la ville d'El-Mina (Figure 1). Le choix des sites repose ainsi sur leur situation par rapport aux agglomérations, aux sources de pollution et à leur accessibilité.

Un programme d'échantillonnage sur six ans (2010-2016) a été lancé et trois campagnes d'échantillonnage ont été menées par an ; en août, octobre (période sèche) et janvier (période humide) couvrant chacune 37 points. Ces 37 points regroupent : 31 points le long des secteurs sélectionnés pour les trois rivières (EK, EB et AA) et 6 points le long des secteurs sélectionnés pour la ville d'El-Mina (M). En raison de la taille de la zone d'étude, des échantillons d'eau de surface et de sédiments de surface ont été recueillis sur une période de 2 à 4 jours.

Eaux : Pour chacun des 37 sites d'échantillonnage, plusieurs prélèvements d'eau de surface (0-50 cm) ont été recueillis dans des bouteilles en verre ambrée de 1 litre préalablement et les prélèvements ont été ensuite homogénéisés. Les prélèvements des échantillons environnementaux dépendaient de la profondeur et de la situation géographique des sites. Ainsi, pour chaque point d'échantillonnage trois bouteilles de 1 litre ont été immergées (10-50 cm) sur une largeur couvrant de 1 à 2 m et les prélèvements ont été homogénéisés afin d'obtenir un échantillon composé (de 3 litres) par point.

Sédiments: Pour chacun des 37 sites d'échantillonnage, 500 g - 1000 g de sédiments (0-20 cm de profondeur) ont été recueillis, en conformité avec les méthodes de l'EPA (2001). Plusieurs prélèvements ont été réalisés pour chaque site sur une surface couvrant 1 à 2 m². Selon la profondeur et la texture des sédiments, plusieurs techniques ont été adoptées. Une spatule en métal a été utilisée pour les sites avec peu de sédiment. Une benne en acier inoxydable a été employée sur les sites le long des deux rives de chacune des trois rivières, ainsi que le long de la côte de la ville d'El-Mina qui étaient accessibles à pieds. Une benne Van Veen a été utilisée pour les sédiments vaseux ou sableux lorsque la profondeur était suffisante pour pouvoir la refermer. Ce type de benne a permis le prélèvement des sédiments en zones de transition et des sédiments de l'environnement côtier des 3 rivières, ainsi que les prélèvements des sédiments du port commercial et du port de pêche.

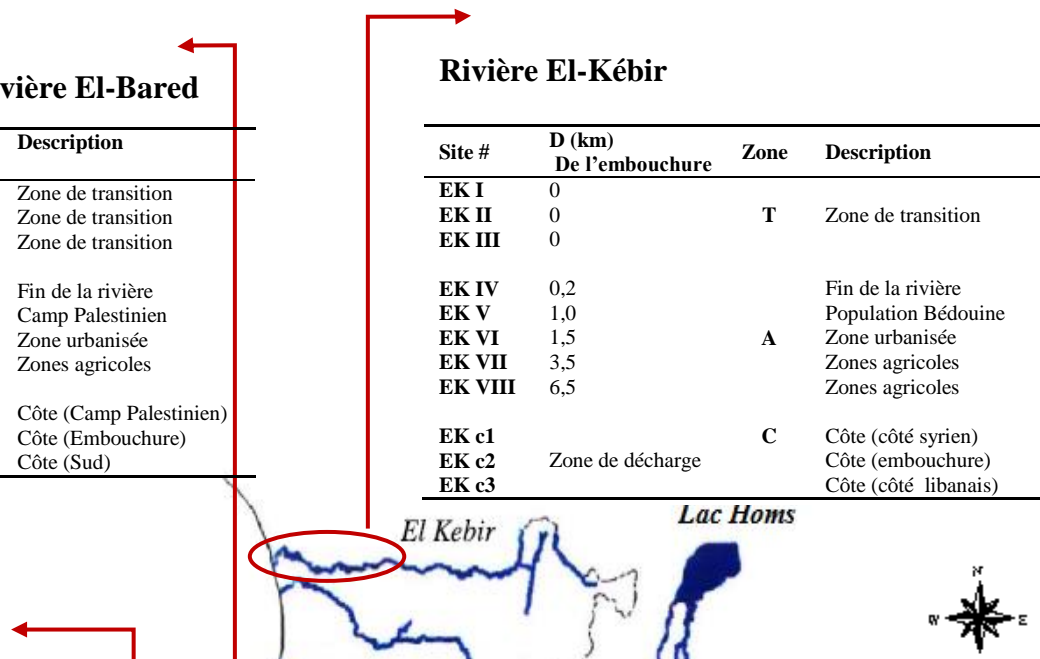
Sur les sites d'échantillonnage, la salinité de l'eau et l'oxygène dissous (OD) ont été mesurés. Ces mesures, ont permis pour chaque rivière, de déterminer trois zones physiquement différentes : côtière (C), transition (T) et amont (A) de salinité 32, 0,26 et 0,08 g.L⁻¹, respectivement. Ainsi, pour chaque rivière 3 points (c1, c2 et c3) représentent l'environnement côtier (C) de déversement de la rivière, 3 points (I, II et III) représentent la zone de transition (T), et 5 points (IV, V, VI, VII et VIII) représentent la zone en amont de l'embouchure (A) (à l'exception d'El-Bared où 3 sites représentent cette zone). Les six secteurs le long de la côte d'El-Mina regroupent : le port commercial (Portcom), le port de pêche (Portpe), et les quatre secteurs de déversement des égouts (MIII, MIV, MV et MVI) (Figure 1).

Rivière El-Bared

Site #	D (km) De l'embouchure	Zone	Description
EB I	0	T	Zone de transition
EB II	0		Zone de transition
EB III	0		Zone de transition
EB IV	0,1	A	Fin de la rivière
EB V	1,1		Camp Palestinien
EB VI	3,1		Zone urbanisée Zones agricoles
EB c1	Zone de décharge	C	Côte (Camp Palestinien)
EB c2			Côte (Embouchure)
EB c3			Côte (Sud)

Rivière El-Kébir

Site #	D (km) De l'embouchure	Zone	Description
EK I	0	T	Zone de transition
EK II	0		
EK III	0		
EK IV	0,2	A	Fin de la rivière
EK V	1,0		Population Bédouine
EK VI	1,5		Zone urbanisée
EK VII	3,5		Zones agricoles
EK VIII	6,5		Zones agricoles
EK c1	Zone de décharge	C	Côte (côté syrien)
EK c2			Côte (embouchure)
EK c3			Côte (côté libanais)



Côte de la ville d'El-Mina

Site #	D (km) Du port commercial	Description
Portcom	0	Port commercial
Portpe	1,8	Port de pêche
M III	3,6	
M IV	5,4	Émissaires des
M V	8,5	égouts
M VI	10,5	

Rivière Abou Ali

Site #	D (km) De l'embouchure	Zone	Description
AA I	0		Zone de transition (STEP)
AA II	0	T	Zone de transition (Embouchure)
AA III	0		Zone de transition (décharge)
AA IV	0,3		Fin de la rivière
AA V	1,4		Déversements du Lixiviat-décharge
AA VI	1,8	A	Entrée de Tripoli
AA VII	4,9		Zone urbaines et agricoles
AA VIII	9,5		
AA c1			Côte (STEP)
AA c2	Zone de décharge		Côte (Embouchure)
AA c3		C	Côte (décharge)

Figure 1. Conditions générales rencontrées à chaque site de prélèvement pour les trois rivières et la côte de la ville d'El-Mina.

Réactifs et matériels

Substances sélectionnées

Les 16 HAP (PAH-Mix) concentrés à $100 \text{ ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$ dans le cyclohexane ont été achetés chez Dr. Ehrenstorfer, GmbH (Allemagne).

Étalons internes

Les étalons internes sont utilisés pour calculer les rendements d'extraction et contrôler l'ensemble des manipulations, depuis l'extraction jusqu'à la quantification en GC-MS. Le chrysène-D12 (pureté 99,9%) a été fourni par Sigma-Aldrich (Steinheim, Allemagne) et a servi comme étalon interne d'extraction pour les échantillons liquides et solides. Le PCB 30 (CDN Isotopes, pureté 96,5%) a été fourni par Dr Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Allemagne) et a servi comme étalon interne d'injection en GC-MS pour contrôler le volume injecté.

Solvants

Tous les solvants utilisés pour l'analyse et l'extraction ont été de qualité pesticide, ceux utilisés pour la chromatographie en phase gazeuse de qualité ultrapure (99,9%).

Du matériel standard de référence pour les sédiments ($3 \pm 0,5 \text{ g}$) a servi pour la validation des méthodes d'extraction et de quantification des HAP (Freshwater harbour sediment, BCR 535 - BCR®).

Méthodes d'extraction et d'analyse chromatographique

Extraction en phase solide (Solid Phase Extraction : SPE) des eaux

L'extraction des eaux (1 L) se fait après filtration sur filtres GF/F (Whatmann®) de 150 mm de diamètre par SPE. Des cartouches SPE de type LC-18 de 1 g (Supelclean™ LC-18, 6 mL, 1 g, Supelco, Bellefonte, USA) sont utilisées. Après élution, les extraits sont filtrés sur sulfate de sodium anhydre et de la laine de verre contenus dans des seringues de types Omnifix® 5 ml fournie par B/Braun, puis évaporés à sec sous flux d'azote ($< 2 \text{ Psi}$) et repris, à raison de 3 fraction, dans $1000 \mu\text{L}$ d'heptane contenant du PCB 30 à $0,1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ comme étalon interne d'injection. L'ensemble des étapes se fait sur un visiprep™ DL (Supelco) équipé de 12 liners pour l'extraction des échantillons aqueux. La gamme d'étalonnage est réalisée entre 1 et $200 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ par des dilutions successives en cascade, en utilisant de l'heptane.

Extraction assistée par micro-ondes (Microwave Assisted Extraction : MAE) des sédiments

La méthode d'extraction assistée par micro-onde utilisée pour l'extraction des sédiments a été adaptée des méthodes validées décrites par David et al. (2009), Kinani et al. (2010) et Parera et al. (2004) pour l'extraction des polluants organiques dans des sédiments ($5 \pm 0,5$ g/extraction - fraction < 2 mm) lyophilisés et broyés. Cette technique consiste à extraire des contaminants organiques d'une matrice solide par un ou des solvants organiques portés à haute température et haute pression. Pour les procédés d'extraction des échantillons solides, un four micro-onde Multiwave 3 000 (Anton Paar) équipé de 8 liners est utilisé. Il est muni d'un capteur de pression / température breveté M50 (U.S. brevet No. 5, 601, 745).

Afin de ne pas détériorer la colonne analytique lors de l'analyse chimique par GC-MS, une procédure a été appliquée pour enlever les sulfures présents dans les extraits de sédiment destinés à l'analyse chromatographique (EPA-3 660B for sulfur cleanup). Les extraits obtenus ensuite sont filtrés sur des filtres support® 200 (Pall, Mexico) de 47 mm de diamètre et 0,2 μm de taille de pores garnis d'environ 10 g de sulfate de sodium anhydre puis évaporés à sec avec un évaporateur rotatif dans un bain marie à 35°C. Les extraits secs sont repris par 1 000 μL d'heptane contenant l'étalon interne d'injection pour l'analyse chimique (PCB 30) à 3 reprises.

Analyse des HAP

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un GC Ultra trace 3 000 (Thermo) couplé à un spectromètre de masse Polaris Q (Thermo) à chambre d'ionisation par impact électronique 70 eV. La séparation chromatographique a été réalisée avec une colonne capillaire SGE-BPX5 de 30 m x 0,25 μm (diamètre interne) (phase stationnaire : 5% phenyl polysilphenylene-siloxane). Le temps maximum de remplissage de la trappe est de 25 ms. Les injections ont été faites à l'aide d'un injecteur automatique autosampler AI/AS 3 000. Des vials à GC avec et sans insert de 2,5 ml de Fisher brand ont servi pour l'injection des extraits en GC. 1 μL de la solution à analyser est injecté dans un injecteur garni de laine de verre à 250°C en mode split/splitless, le mode splitless durant 1 min avant de repasser en split à un débit de 50 mL.min⁻¹. Les données ont été interprétées par l'intermédiaire du logiciel Xcalibur fourni par Thermo.

Pour les 16 HAP, la méthode chromatographique a été la suivante : la température initiale était de 60°C, maintenue constante durant 1 min. Ensuite 4 rampes successives de montée en température sont effectuées : une première jusqu'à 140°C en augmentant de 13°C.min⁻¹, une deuxième jusqu'à 180 en augmentant de 8°C.min⁻¹, une troisième jusqu'à 220°C en augmentant de 5°C.min⁻¹, une quatrième jusqu'à 300°C en augmentant de 3°C.min⁻¹. Cette température finale est maintenue constante 10 min. Le programme dure au total environ 50 min. Dans ces conditions chromatographiques les 16 HAP sont bien séparés (Figure 2).

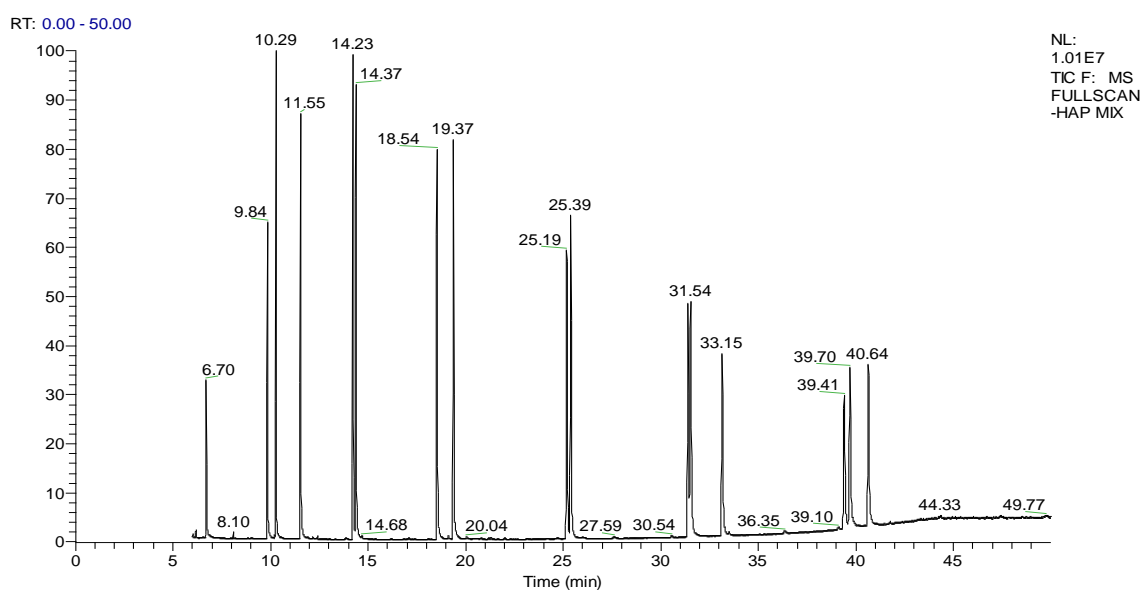


Figure 2. Chromatogramme en full scan des 16 HAP prioritaires concentrés à 1 mg.L⁻¹.

Chacun des 16 HAP est identifié selon son temps de rétention en plus d'un ion ou deux ions de quantification. Un 3^{ème} ion de quantification est repéré afin d'augmenter la spécificité de la détection. La quantification est basée sur la comparaison de la hauteur du pic à celle du standard relatif.

Contrôle qualité: validation des méthodes d'analyse

Toute la verrerie a été soigneusement nettoyée par de l'acétone et du dichlorométhane et séchée. Des Blancs de réactifs ont été analysés régulièrement et toutes les données présentées dans cette étude ont été corrigées avec les valeurs des blancs.

L'étude statistique des résultats révèle que les gammes d'étalonnage pour les 16 HAP s'adaptent au modèle linéaire de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ à $200 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour les eaux et de 1 ng.g^{-1} à 250 ng.g^{-1} poids sec (p.s) pour les sédiments avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,99.

Des sédiments certifiés BCR ont été extraits pour cette étape de la validation de la méthode : $n = 3$ pour la répétabilité intra-jour et $n=9$ pour la répétabilité inter-jour. Des eaux de rivières ont été extraites pour les calculs des rendements d'extraction - eau. Les rendements d'extraction moyens ($n = 3$) et leurs écart-types associés obtenus étaient $91 \pm 4\%$ pour les sédiments certifiés et $98 \pm 9\%$ pour les eaux.

Les biais par rapport aux concentrations attendues allaient de -11 à $+10\%$ et de -8 à $+15\%$ pour les différentes substances analysées dans les eaux et les sédiments, respectivement. Les coefficients de variation de la méthode pour les 3 niveaux de concentration sont inférieurs à 12% et à 13% pour l'ensemble des substances analysées dans les eaux et les sédiments, respectivement.

Pour le calcul des limites de quantification dans les différentes matrices, il a été considéré que le volume de reprise moyen pour chaque extrait était de $1\ 000 \mu\text{L}$ pour les eaux et les sédiments ce qui correspondaient en moyenne à 1 L d'eau et à $5,50 \text{ g}$ de sédiment par millilitre. Les limites de quantification (95 ng.L^{-1} pour les eaux et $1,7 \text{ ng.g}^{-1}$ pour les sédiments) obtenues permettent l'analyse des contaminants recherchés dans différents types de matrices environnementales (eaux de surface, eaux de mer et sédiments).

Études statistiques

Le logiciel SPSS (Statistical Package for Social Sciences) version 23.0 a été utilisé pour l'analyse statistique.

Pour la partie validation des méthodes d'extraction et de quantification : Afin de s'assurer de la linéarité des méthodes, l'homogénéité des variances a été testée par

ANOVA avec SPSS®. Les écarts-type des pentes et des ordonnées à l'origine sont calculés avec un intervalle de confiance de 95%.

Pour les analyses et interprétations des résultats : Des tests de normalité et d'égale variance ont été effectués avant de réaliser l'ANOVA. L'analyse de la variance (ANOVA), suivie par des tests de comparaisons multiples tels que le test HSD de Tukey et le test LSD de Fisher ont été appliqués, respectivement, pour assembler les sites en fonction de leur salinité en sous-ensembles homogènes ou zones C, T et A), et de déterminer quelle zone et quelle période d'échantillonnage étaient différentes lorsque des différences significatives entre les moyennes ont été détectées par l'intermédiaire d'ANOVA ou tout simplement lorsque les variances ne sont pas égaux.

RESULTATS ET DISCUSSION

Niveaux de contamination en HAP: variations spatio-temporelles

Variations spatiales

La Figure 3 présente les concentrations en HAP totaux mesurées dans les sédiments prélevés en amont (A), en zones de transition (T) et en zones côtières (C) (environnement côtier des trois rivières) ainsi que dans six secteurs (Portcom, Portpe, MIII, MIV, MV, MVI) présentant des apports spécifiques (Ports, sites de déversements des égouts) le long de la côte d'El Mina entre 2010 et 2016.

Les concentrations en HAP sont exprimées comme étant la somme des 16 HAP prioritaires préconisés par l'Agence Américaine de Protection de l'Environnement. Une contamination globale a été notée pour tous les sites analysés et pour les trois campagnes d'échantillonnage. Les niveaux de concentration dans l'environnement côtier des trois rivières varient de 958 à 1 800 ng.g⁻¹ p.s. et de 900 à 8 000 ng.L⁻¹ pour les échantillons de sédiments et d'eau, respectivement. Ces concentrations sont plus élevées que celles mesurées en zones de transition (254 à 463 ng.g⁻¹ p.s, 115 à 600 ng.L⁻¹) ainsi qu'en amont (112 à 250 ng.g⁻¹ p.s, < LD à 3 500 ng.L⁻¹) des trois rivières. Les concentrations maximales des HAP (4 021 à 9 065 ng.g⁻¹ p.s, 5 800 à 8 000 ng.L⁻¹) ont été mesurées dans les sédiments et les eaux portuaires.

Parmi les trois rivières, les sédiments les plus contaminés sont ceux prélevés à la rivière Abou Ali, alors que ceux d'El-Kébir et El-Bared présentent des niveaux de contamination similaires. Les sédiments côtiers des sites recevant les déversements des égouts le long de la côte de la ville d'El-Mina (MIII, MIV, MV et MVI) et les zones C des trois rivières présentent les mêmes niveaux de contamination en HAP totaux, de

l'ordre de quelques milliers de ng.g^{-1} p.s. Les deux ports, qui concentrent une forte activité professionnelle constante toute l'année, présentent les niveaux de contamination les plus élevés mesurés dans cette étude. L'ensemble des sédiments prélevés en amont des trois rivières est peu contaminé en HAP avec des concentrations inférieures à quelques centaines de ng.g^{-1} . Les sédiments prélevés en zone de transition ont des concentrations intermédiaires entre celles des sites C et A.

Les sédiments côtiers, constitués majoritairement de sables moyens (125-500 μm), présentent en moyenne des concentrations supérieures à celles des échantillons prélevés en zones de transition et en amont ayant une granulométrie plus fine ($< 63 \mu\text{m}$). Ces observations mettent toutefois en avant la particularité de quelques sédiments sableux (côtiers) d'être fortement contaminés en raison des types d'apports (marée noire).

Les données, issues des échantillons prélevés en trois campagnes d'échantillonnage par an couvrant les deux saisons sèche et humide, permettent de mettre en avant de manière générale une hétérogénéité des concentrations en HAP liée à une variabilité spatiale marquée en absence de toute tendance temporelle. Les sédiments des zones côtières présentent les niveaux les plus élevés de contamination ; la variabilité spatiale de leurs concentrations étant quasi-nulle (AA-C, EB-C, EK-C, MIII, MIV, MV et MVI).

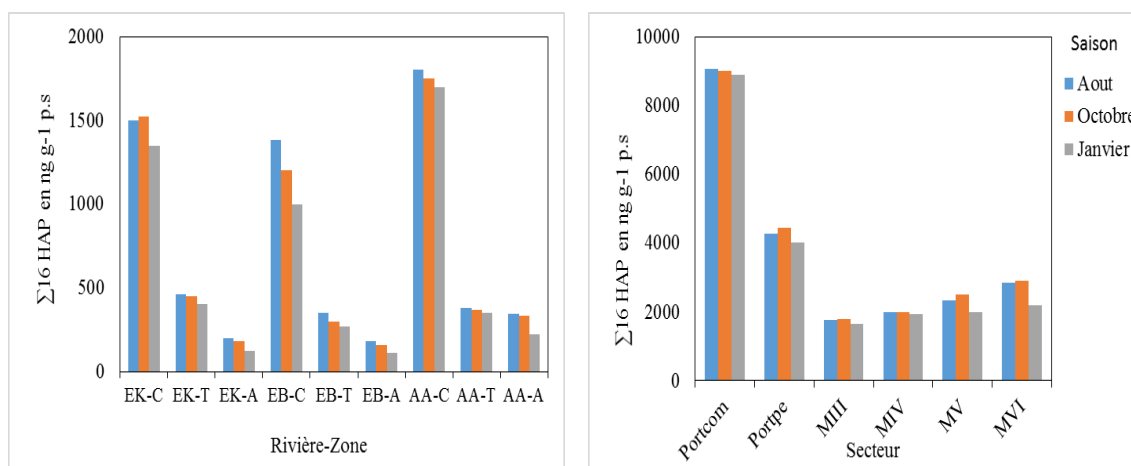


Figure 3. Concentrations moyennes en ng.g⁻¹ de poids sec des HAP totaux (Σ16 HAP) dans les sédiments a/ des trois rivières et b/ des 6 secteurs de la ville d'El-Mina.

Portcom et Portpe correspondent aux ports commerciaux et de pêche, respectivement. Les écart-types moyens (n=3 par zone) sont inférieurs à 10%.

Des échantillons de sédiments de surface des fonds marins (0-2 cm d'épaisseur de sédiments à des profondeurs de 2-25 mètres) ont été analysés par Linden et Rust (2006) et Khalaf et al. (2006) suite au déversement de fioul de 2006 sur les côtes Libanaises. Les concentrations d'hydrocarbures pétroliers dans les sédiments variaient entre environ 50 et 1 416 μg.g⁻¹ p.s. Une réduction importante des niveaux des HAP a eu lieu entre les mesures effectuées suite à la marée noire en 2006, celle de Manneh et al. (2016) (732 ng.g⁻¹ p.s.) et les nôtres (1 800 ng.g⁻¹ p.s.). Ceci peut être le résultat d'une dégradation de ces molécules dans le compartiment sédimentaire ainsi que dans les eaux. Comme dans les sols, la dégradation biotique des HAP peut avoir lieu dans les sédiments de manière non négligeable *via* les algues marines procaryotes et eucaryotes (Haritash et Kaushik, 2009). L'oxygène étant un important facteur limitant (Zhang et al., 2006), la dégradation microbienne est ainsi limitée dans les sédiments marins lesquels sont principalement anoxiques ; les couches oxiques varient de quelques millimètres – dans la plupart des sédiments en océan ouvert et des systèmes continentaux eutrophiques, à plusieurs décimètres – aux niveaux de certaines marges continentales et systèmes continentaux non eutrophiques (Cai et Sayles, 1996 ; Martin et al., 1998). Les HAP peuvent toutefois être dégradés dans des sédiments anoxiques

dans des conditions de dénitrification tant que les nutriments ne sont pas en quantité limitée (MacRae et Hall, 1998) ; l'utilisation de l'ion nitrate comme accepteur d'électron alternatif à l'oxygène semble activer la dégradation des HAP.

Les HAP peuvent également être oxydés par les radiations ultra-violettes dans les zones photiques – soit dans les masses d'eau situées entre moins de 1 m à plus d'une cinquantaine de mètres sous la surface suivant les caractéristiques du milieu. La photodégradation des HAP dans l'eau semble être contrôlée par la partition entre les phases dissoute/particulaire et ainsi par les caractéristiques physico-chimiques des masses d'eau telles que la salinité, la concentration en matières organiques dissoutes et particulaires et le pH (Kong et Ferry, 2004 ; Nikkilä et Penttinen, 1999 ; Oris et Tylka, 1990 ; Trapido et *al.*, 1995). La présence de matières organiques dissoutes semble avoir une forte influence d'inhibition sur la photodégradation des HAP dans l'eau par atténuation des radiations et/ou extinction des états excités des molécules (Nikkilä et Penttinen, 1999; Oris et Tylka, 1990).

Variations temporelles

En analysant les variations temporelles des HAP, les trois campagnes annuelles d'échantillonnage permettent de distinguer deux groupes de sites:

- sites à variabilité faible des concentrations tout au long des deux saisons sèche et humide : les six secteurs de la côte de la ville d'El-Mina.
- sites à variabilité moyenne des concentrations d'un échantillon à l'autre pour les 2 saisons sèche (août et octobre) et humide (janvier) : les sites prélevés aux trois zones (C, T et A) le long des trois rivières.

Il est à noter que la comparaison des niveaux de contamination des sédiments d'une saison à une autre ne permet pas d'observer la variabilité temporelle des sources. En effet, le matériel sédimentaire de surface peut être remanié ponctuellement lors de différents événements (tempête, dragage, bioturbation ou autres perturbations anthropiques) ou de manière continue *via* le charriage des sables ou la remise en suspension du limon avec les courants marins (Coulon, 2014).

Les sites présentant une grande variabilité des concentrations entre les deux saisons sèche et humide semblent présenter une hétérogénéité spatiale plus importante des concentrations en HAP et des caractéristiques physico-chimiques des sédiments (Granulométrie). Le suivi de l'étude sur une échelle de temps plus longue (6 ans) a permis toutefois de visualiser la variabilité temporelle des sources et des usages.

Comparaison avec d'autres sites

Les valeurs en HAP mesurées dans les sédiments des sites côtiers des trois rivières et de la côte d'El-Mina sont considérées comme faiblement à modérément polluées quand on les compare à celles mesurées dans des sites hautement pollués au Hong Kong (Tam *et al.*, 2001), celles mesurées en Tanzanie (Gaspere *et al.*, 2009), en Italie (Cardellicchio *et al.*, 2007), et au Royaume-Unis (Vane *et al.* 2007). Les valeurs mesurées dans les sites côtiers sont du même niveau et/ou dépassent, dans la plupart des cas, celles mesurées dans des sites recevant des rejets urbains, agricoles et industriels (Aldarondo-Torres *et al.*, 2010 ; Jaffe *et al.*, 2003; Lee *et al.*, 2005 ; Liu *et al.*, 2009 ; Samara *et al.*, 2006 ; Yan *et al.*, 2009). Ces valeurs dépassent aussi celles mesurées par Manneh *et al.* (2016) dans des sédiments de surface de 4 ports libanais (Tripoli, Jounieh, Dora et Tyre). Cette pollution est la résultante des types de rejets déversés depuis des décennies le long des rivières en plus des apports marins. Les valeurs maximales mesurées dans les sites portuaires (9 065 ng.g⁻¹ p.s.) dépassent largement celles rapportées par Merhaby *et al.* (2015) dans les sédiments du port de Tripoli (2 965 ng.g⁻¹ p.s.). Cette différence réside dans la nature et la granulométrie de la fraction de sédiments analysés.

Wagener *et al.* (2012) rapportent que les rapports traditionnels de diagnostic des sources des HAP ne sont pas des indicateurs de source de HAP efficaces ; par exemple, la combustion de la biomasse a été affectée en tant que source majeure de HAP pyrolytique bien que le bassin hydrographique étudié est fortement industrialisé et urbanisé. Ils ont prouvé que l'empreinte pétrogénique ne peut pas être détectée si ce n'est que les 16 HAP de l'EPA qui sont déterminés. Cette étude a démontré la complexité de l'identification des sources des HAP lorsqu'ils sont appliqués à des environnements avec une contamination chronique ; similaire à celle des sites de notre étude recevant des rejets des eaux usées non traitées depuis des décennies.

Dans les sédiments du lac Manzala en Égypte, Barakat *et al.* (2012) ont déduit que les niveaux de contaminants étaient significativement plus élevés dans les zones qui sont principalement influencées par la décharge municipale, ce qui indique des sources importantes de ces composés dans les zones urbanisées et justifie les résultats obtenus dans l'environnement côtier de la rivière Abou Ali recevant le lixiviat de la décharge de Tripoli.

Toxicité

Du fait des sources multiples de HAP et de leur ubiquité, ces contaminants sont généralement présents dans l'environnement sous forme de mélanges complexes. De nombreuses études focalisées sur l'évaluation de la toxicité des mélanges de HAP ont permis de mettre en évidence une additivité des toxicités des composés individuels (Erickson *et al.*, 1993 ; Swartz, 1999). Les matrices environnementales sont par ailleurs plus complexes, contenant de nombreuses et multiples molécules endo- ou exogènes, minérales ou organiques entre lesquelles des interactions peuvent avoir lieu. Des effets toxiques synergiques ont été notamment observés entre des métaux et des HAP quinones (Flowers *et al.*, 1997 ; Xie *et al.*, 2007), ce qui ouvre le volet des effets écotoxicologiques possibles en présence d'autres polluants émergents.

Les HAP ont été largement étudiés pour leurs effets cancérogènes et génotoxiques sur les organismes vivants (Xu *et al.*, 2016). La littérature actuelle confirme que les HAP sont hautement cancérigènes et extrêmement toxiques pour les organismes benthiques (Nakata *et al.*, 2014 ; Qu *et al.*, 2018 ; Xiang *et al.*, 2018). Les critères empiriques de qualité des sédiments « SQG » pour l'aide à l'évaluation générale de la toxicité des sédiments marins ou côtiers sont données dans le Tableau 1.

Tableau 1. Critères empiriques de qualité des sédiments « SQG » pour l'aide à l'évaluation générale de la toxicité des sédiments marins ou côtiers (^aLong *et al.*, 1998 ; ^bMacDonald *et al.*, 2000).

HAP	ERL ^a	ERM ^a	TEL ^b	PEL ^b
	en ng.g ⁻¹ de poids sec			
Naphtalène	160	2100	34,6	391
Acénaphtalène	44	640	5,87	128
Acénaphtène	16	500	6,71	88,9
Fluorène	19	540	21,2	144
Phénanthrène	240	1500	86,7	544
Anthracène	85,3	1100	46,9	245
Fluoranthène	600	5100	113	1494
Pyrène	665	2600	153	1398
Benzo(a)Anthracène	261	1600	74,8	639
Chrysène	384	2800	108	846

Benzo(b)Fluoranthène	-	-	-	-
Benzo(k)Fluoranthène	-	-	-	-
Benzo(a)Pyrène	430	1600	88,8	763
Indeno[1,2,3-cd]Pyrène	-	-	-	-
Dibenzo[a,b]Anthracène	63,4	260	6,22	135
Benzo[ghi]Pérylène	430	1600	-	-
Σ HAP	4022	44792	1684	16770

^a Naphthalène, Acénaphthylène, Acénaphthène, Fluorène, Phénanthrène, Anthracène, Fluoranthène, Pyrène, Benz[a]anthracène, Chrysène, Benzo[b]fluoranthène, Benzo[k]fluoranthène, Benzo[a]pyrène.

^b Naphthalène, Acénaphthylène, Acénaphthène, Fluorène, Phénanthrène, Anthracène, Fluoranthène, Pyrène, Benz[a]anthracène, Chrysène, Benzo[a]pyrène.

Du point de vue toxicologique, il est généralement considéré que les effets biologiques des hydrocarbures dans les sédiments commencent à se produire parmi les organismes les plus sensibles à des niveaux de concentrations allant de 50 à 100 mg.kg⁻¹ p.s. Parmi les nombreux critères de qualité des sédiments « SQG » (*Sediment Quality Guidelines*) proposés depuis les années 1990, ceux définis par Long et al. (1998) et Swartz (1999) sont fréquemment utilisés pour évaluer le potentiel toxique de sédiments marins ou estuariens, respectivement:

- les valeurs ERL (effect range low) et ERM (effect range medium) disponibles pour 13 HAP^a
- les valeurs TEL (threshold effect level) et PEL (probable effect level) pour 11 HAP^b

Ces critères résultent de la compilation et du traitement statistique de données d'effets biologiques observés *in situ*, en laboratoire ou *via* la modélisation, sur des espèces benthiques marines ou estuariennes, couplées aux données de caractérisation chimique des sédiments (différentes classes de contaminants) aux contacts desquels vivent ces espèces. Ils permettent de différencier les sédiments dont les effets toxiques sur le biota sont fortement probables (> ERM et PEL), potentiels (entre ERL/TEL et ERM/PEL) ou peu probables (<ERL et TEL), sur la base du dosage chimique.

Swartz (1999) a mis en évidence le bon accord entre les évaluations effectuées à partir de différents SQG lorsqu'ils sont utilisés dans le cas de mélange ; il a ainsi pu conclure qu'il s'agit bien d'une relation cause à effet entre les concentrations en contaminants et les effets observés, et non pas d'une coïncidence de corrélation. Comme recommandé par les différents auteurs, les SQG doivent être appliqués avec précaution

puisqu'il ne s'agit pas de prédicteurs parfaits de toxicité ; il est préférable qu'ils soient complétés de surveillance biologique *in situ* et/ou de biotests de toxicité (Long et al., 1998).

En comparant les concentrations des HAP mesurées dans les sédiments des sites analysés en Méditerranée orientale avec les critères empiriques de qualité des sédiments « SQG » pour l'aide à l'évaluation générale de la toxicité des sédiments figurant dans le Tableau 1, on constate que certains HAP individuels ainsi que leur somme peuvent présenter un risque toxicologique pour les organismes aquatiques. Les sédiments des sites côtiers avec les concentrations maximales en HAP présentent le risque écologique le plus important. Les sédiments des sites portuaires et ceux de l'environnement côtier de la rivière Abou Ali montrent des niveaux de concentrations en HAP entre TEL et PEL, ce qui peut causer des effets toxiques pour les organismes aquatiques.

Identification des sources des HAP

Différents rapports moléculaires sont utilisés afin de déterminer les sources de HAP tels que les rapports Flt/(Flt+Pyr), B(a)A/(B(a)A+Chr), Ant/(Ant+Phen) et Ind/(Ind + B(ghi)P) largement utilisés et mentionnés dans la littérature. Ils servent d'indices qualitatifs pour discriminer les sources de contamination d'origine pyrolytique et pétrogénique dans une matrice environnementale (Budzinski et al., 1997 ; Baumard et al., 1998 a, b ; Raoux, 1991 ; Wang et al., 1999 ; Yunker et al., 2002).

De manière similaire à l'étude de Yunker et al. (2002), les ratios des indices moléculaires ont été corrélés graphiquement deux à deux (avec toujours en axe d'abscisses Flt/(Flt+Pyr)) pour les différentes zones des trois rivières (C, T et A), les sites côtiers de déversement des égouts (MIII, MIV, MV et MVI) et les sites portuaires (Portcom et Portpe) (Figure 4).

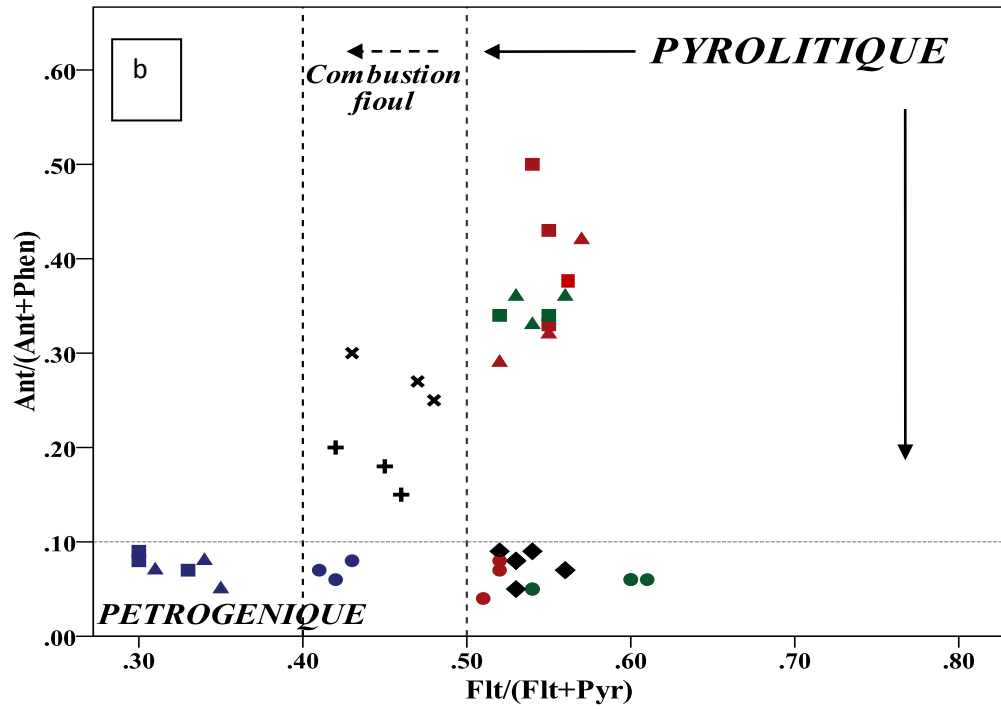
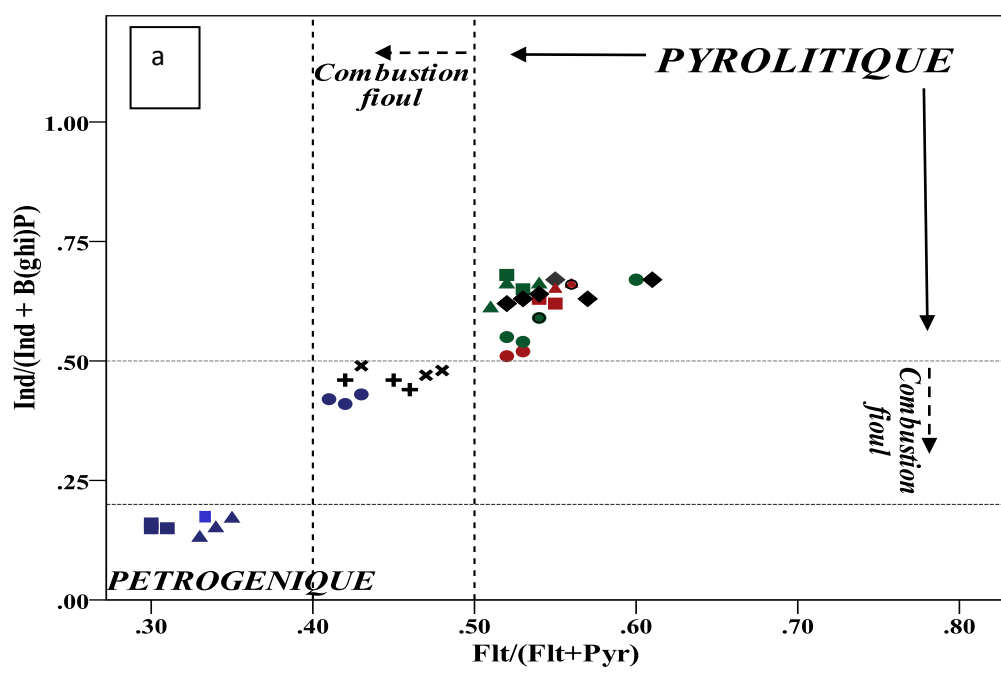
Le rapport Ind/(Ind+B(ghi)P) (Figure 4a) permet de mettre en évidence un apport pétrogénique marqué pour l'amont de la rivière EK, avec un gradient qui diminue vers la côte. Les trois zones des rivières EB et AA, tout comme M ne sont pas différenciées par la combinaison des deux indices. Le rapport Ant/(Ant+Phen) (Figure 4b) apporte des informations complémentaires et permet de discriminer clairement, d'une part, les zones A et T des rivières AA et EB, d'autre part les zones C de ces deux rivières qui se retrouvent au même niveau que les sédiments de EK. L'ensemble des valeurs obtenues lors du calcul du rapport Ant/(Ant+Phe) dans les sédiments des zones côtières des trois rivières, des zones de transition et d'amont de la rivière El-Kébir ainsi

que des secteurs de déversements des égouts de la ville d'El-Mina est inférieur à 0,1. Ce rapport met en évidence une origine pétrogénique marquée qui semble relativement homogène : prédominance de l'isomère Phe sur l'isomère Ant plus stable thermodynamiquement. Cette homogénéité des valeurs indique que les HAP présents dans ces sites ont une origine commune bien spécifique qui est le fioul déversé en 2006. La combinaison des rapports Flt/(Flt+Pyr) et B(a)A/(B(a)A+Chr) (Figure 4c) permet de discerner dans les sédiments de ces sites un apport *via* une combustion du bois, des plantes et du charbon ($\text{Flt}/(\text{Flt}+\text{Pyr}) > 0,5$ et $0,2 < \text{B(a)A}/(\text{B(a)A}+\text{Chr}) < 0,35$), ainsi qu'un apport mixte (pétrogénique et pyrolytique) en amont et en zone de transition de la rivière El-Bared. Cette contamination le long des sites d'El-Bared étant la résultante des apports en HAP *via* le central thermique de Deir Amar.

Ainsi, l'analyse des rapports moléculaires classiquement utilisés montre une prédominance de l'origine pyrolytique sur l'origine pétrogénique des HAP dans les zones amont et de transition des rivières El-Bared et Abou Ali. L'origine pétrogénique domine dans l'environnement côtier de ces deux rivières, dans la côte d'El Mina et dans toute la rivière El-Kébir. Les valeurs des rapports varient cependant sur des gammes relativement importantes suggérant différentes signatures pyrolytiques. Sur El-Kébir, la difficulté de contrôler les frontières entre les parties libanaise et syrienne a conduit à ce que l'amont et la zone de transition de cette rivière soient largement contaminés par les HAP d'origine pétrolière résultant du commerce de contrebande, notamment du mazout (IDRC, 2004). Les sites portuaires montrent une combinaison des origines pyrolytique et pétrogénique qui les différencie clairement de tous les autres sites.

En plus des activités continentales et des activités effectuées en milieu maritime, les déversements massifs de fioul qui ont eu lieu le 13 et le 15 Juillet 2006 suite aux bombardements des réservoirs de la centrale thermique de Jiyeh, située le long de la côte, à 30 km au Sud de Beyrouth, Liban, le long de la côte Est de la Méditerranée semblent être à l'origine de la contamination des sites côtiers étudiés.

- EK-C
- EB-C
- AA-C
- + Portcom
- EK-T
- EB-T
- AA-T
- × Portpe
- ▲ EK-A
- ▲ EB-A
- ▲ AA-A
- ◆ MIII, MIV, MV, MVI



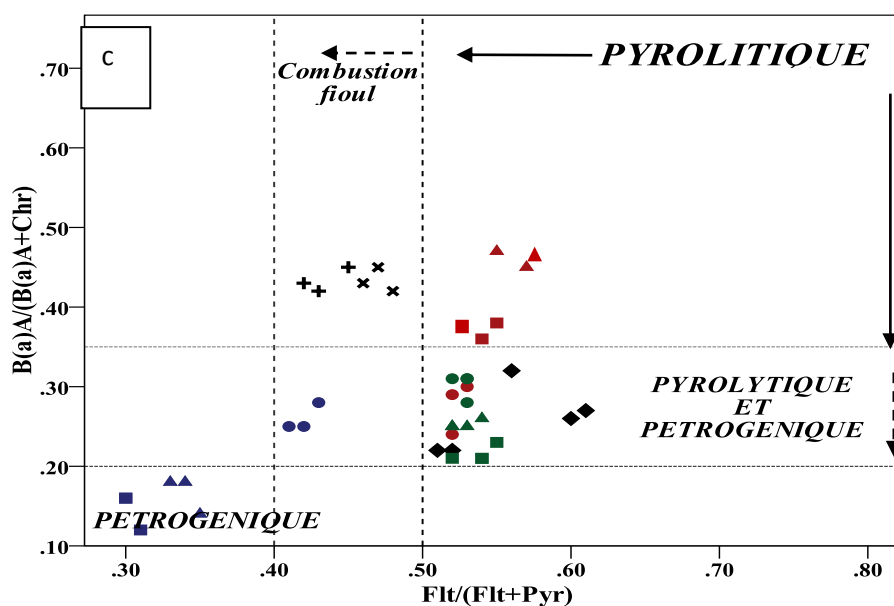


Figure 4. Identification des sources de HAP présents dans les sédiments des trois rivières (zones C, T et U), des sites côtiers (MIII, MIV, MV et MVI) et des sites portuaires (Portcom et Portpe): utilisation de différents rapports de concentration.

CONCLUSION

La marée noire de 2006 qui a eu lieu dans le Sud du Liban suite aux bombardements des réservoirs de fioul de la centrale thermique de Jiyeh a laissé des traces majeures de contamination le long de la côte Est-Méditerranéenne et à l'embouchure des trois rivières étudiées. Quant aux apports terrigènes, les sites des rivières sont moins contaminés que les sites côtiers. Les sédiments des zones côtières des trois rivières, les sédiments côtiers d'El-Mina et les sédiments portuaires présentant de fortes proportions de HAP d'origine pyrolytique et pétrogénique. Le compartiment sédimentaire constitue ainsi un puits et un stock important de HAP pour le milieu côtier pouvant être remobilisé vers la colonne d'eau lors de fortes agitations des masses d'eau ou perturbations anthropiques. La comparaison des niveaux de contamination en HAP des sédiments prélevés en rivières et en milieu côtier en Méditerranée de l'Est avec les critères empiriques de qualité des sédiments « SQG » pour l'aide à l'évaluation générale de la toxicité des sédiments marins ou côtiers soulève la question de la toxicité de ces particules de sédiment qui revêt une importance majeure quant à la surveillance de la qualité environnementale du milieu côtier et des zones de transition.

Ce travail peut être d'une importance primordiale pour la région Est-Méditerranéenne, et plus particulièrement pour le Liban, un pays qui, bien que signataire de la convention de Barcelone pour la protection de la mer Méditerranée et qui est impliqué dans la surveillance de la qualité de son milieu marin, souffre jusqu'à présent des rejets de différents types d'effluents non traités le long de ces côtes en l'absence des stations d'épuration des eaux usées industrielles et urbaines.

REFERENCES

- Aldarondo-Torres, JX., Samara, F., Mansilla-Rivera, I., Aga, DS., Rodríguez-Sierra, CJ. 2010. Trace metals, PAHs, and PCBs in sediments from the Jobos Bay area in Puerto Rico. *Marine Pollution Bulletin*, 60(8): 1350-1358.
- Assunção, M.A., Frena M., Stein Santos, A.P., dos Santos Madureira, L.A. 2017. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments collected from mangroves with different levels of urbanization in southern Brazil, *Marine Pollution Bulletin*, 119: 439–445.
- Astrahan, P., Silverman, J., Gertner, Y., Herut, B. 2017. Spatial distribution and sources of organic matter and pollutants in the SE Mediterranean (Levantine basin) deep water sediments, *Marine Pollution Bulletin*, 116: 521–527.
- Baek, S.O., Field, R.A., Goldstone, M.E., Kirk, P.W., Kester, J.N. 1991. A review of atmospheric PAHs: sources, fate and behaviour. *Water, Air, and Soil Pollution*, 60: 279-300.
- Baniemam, M., Moradi, A.M., Bakhtiari, A.R., Fatemi, M.R., Khanghah, K.E. 2017. Seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments of the southern Caspian Sea, *Marine Pollution Bulletin*, 117: 478-485.
- Barakat, A., Mostafa, A., Wade, T-L., Sweet, S-T., El Sayed, N-B. 2012. Assessment of persistent organochlorine pollutants in sediments from Lake Manzala, Egypt *Marine Pollution Bulletin*, 64: 1713-1720.
- Baumard, P., Budzinski, H., Garrigues, P. 1998 a. PAHs in Arcachon Bay, France: Origin and biomonitoring with caged organisms. *Marine Pollution Bulletin*, 36(8): 577-586.
- Baumard, P., Budzinski, H., Michon, Q., Garrigues, P., Burgeot, T., Bellocq, J. 1998 b. Origin and Bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from Mussel and Sediment Records Estuarine. *Coastal and Shelf Science*, 47(1): 77-90.
- Bihari, N., Fafandèl, M., Hamer, B., Kralj-Bilen, B. 2006. PAH content, toxicity and genotoxicity of coastal marine sediments from the Rovinj area, Northern Adriatic, Croatia. *Science of The Total Environment*, 366: 602-611.

- Budzinski, H., Jones, I., Bellocq, J., Pierard, C., Carrigues, P. 1997. Evaluation of sediments contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in Gironde estuary. *Marine Chemistry*, 58: 85-97.
- Cai, W-J., Sayles F. L. 1996. Oxygen penetration depths and fluxes in marine sediments. *Marine Chemistry*, 52(2): 123-131.
- Cardellicchio, N., Buccolieri, A., Giandomenico, S., Lopez, L., Pizzulli, F., Spada, L. 2007. Organic pollutants (PAHs, PCBs) in sediments from the Mar Piccolo in Taranto (Ionian Sea, Southern Italy), *Marine Pollution Bulletin*, 55(10-12): 451-458.
- Coulon, F. 2014. Contribution à l'étude des sédiments marins lors d'opérations de dragage portuaire : re-sédimentation et mobilisation de la pollution organique. *Matériaux*. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc. 231 pp.
- David, A., Fenet, H., Gomez, E., 2009. Alkylphenols in marine environments: Distribution monitoring strategies and detection considerations. *Marine Pollution Bulletin*, 58: 953-960.
- Eisler R. 1987. PAH hazards on fish, wildlife and invertebrates: a synoptic review. Fish and Wildlifes Services, US Department of the Interior, Washington, DC. Vol. 11.
- El Nemr, A., Said, TO., Khaled, A., El-Sikaily, A., Abd-Allah, AMA. 2007. The distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments along the Egyptian Mediterranean coast. *Environmental Monitoring Assessment*, 124: 343-59.
- Eljarrat, E., Caixach, J., Rivera, J., de Torres, M., Ginebreda, A. 2001. Toxic potency assessment of non- and mono-ortho PCBs, PCDDs, PCDFs, and PAHs in northwest Mediterranean sediments (Catalonia, Spain). *Environmental Science and Technology*, 35: 3589-3594.
- Erickson, D.C., Loehr, R.C., Neuhauser, E.F. 1993. PAH loss during bioremediation of manufactured gas plant site soils. *Water Research*, 27(5): 911-919.
- Flowers, L., Ohnishi, T., Penning, T. M. 1997. DNA strand scission by polycyclic aromatic hydrocarbon o-quinones: Role of reactive oxygen species, Cu(II)/Cu(I) redox cycling, and o-Semiquinone. *Biochemistry*, 36: 8640-8648.
- Gaspare, L., Machiwa, J.F., Mdachi, S.J.M., Streck, G., Brack, W. 2009. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) contamination of surface sediments and oyster from inter-tidal areas of Dar es Salaam, Tanzania. *Environmental Pollution*, 157: 24-34.

- Gogou, A., Bouloubassi, I., Stephanou, E.G. 2000. Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 1. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in Cretan Sea surficial sediments. *Marine Chemistry*, 68: 265-282.
- Haritash, A. K., Kaushik, C. P. 2009. Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): A review. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1-3): 1-15.
- Hatzianestis, I., Sklivagou, E., Friligos, N. 1998. Hydrocarbons in surface sediments from the Northern Aegean Sea. *Rapport de la commission international pour l'exploration scientifique de la Mer Méditerranée*, 35: 264-265.
- Hellou, J., Steller, S., Leonard, J., Langille, M A., Tremblay, D. 2005. Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons between water and particles compared to bioaccumulation in mussels: a harbour case. *Marine Environmental Research*, 59: 101-117.
- International Development and Research Center (IDRC), Final technical report. Institutions for transboundary rivers: the Akkar watershed in Syria and Lebanon, August 2003, p. 63.
- Jaffe, R., Gardinali, P.R., Caia, Y., Sudburrya, A., Fernandez, A., Hay, B.J. 2003. Organic compounds and trace metals of anthropogenic origin in sediments from Montego Bay, Jamaica: assessment of sources and distribution pathways. *Environmental Pollution*, 123: 291-299.
- Kahlaf, G., Nakhle, K., Abbou Abi-Saab, M., Tronczynski, J., Mouawad, R., Fakhri, M. 2006. Preliminary results of oil spill impact on Lebanese coastal waters. *Lebanese Scientific Journal*, 7(2): 135-153.
- Karacik, B., Okay, O.S., Henkelmann, B., Bernhöft, S., Schramm, K.W. 2009. Polycyclic aromatic hydrocarbons and effects on marine organisms in the Istanbul Strait. *Environment International*, 35(3): 599-606.
- Kinani, S., Bouchonnet, S., Bourcier, S., Creusot, N., Balaguer, P., Porcher, J.M., Ait-Aissa, S. 2010. Bioanalytical characterisation of multiple endocrine- and dioxin-like activities in sediments from reference and impacted small rivers. *Environmental Pollution*, 158: 74-83.
- Kong, L., Ferry, J.L. 2004. Photochemical oxidation of chrysene at the silica gel-water interface. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162: 415-421.
- Lee, B.C., Shimizu, Y., Matsuda, T., Matsui, S. 2005. Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Different Size Fractions in Deposited Road Particles (DRPs) from Lake Biwa Area, Japan. *Environmental Science and Technology*, 39(19): 7402-7409.

- Linden, O., Rust, L. 2006. The oil Spill in Lebanon 2006: a Study of The distribution of petroleum hydrocarbons and PAHs in The coastal ecosystem. International oil Spill conference, 2008.
- Liu, Y., Chena, L., Huang, Q., Li, W.Y., Tang, Y.J., Zhao, J.F. 2009. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Huangpu River, Shanghai, China. *Science of the Total Environment*, 407(8): 2931-2938.
- Long, E.R., Field, L.R., MacDonald, D.D. 1998. Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17 (4): 714-727.
- MacDonald, D.D., Di Pinto, L.M., Field, L.J., Ingersoll, C.G., Long, E.R., Swartz, R.C. 2000. Development and evaluation of consensus-based sediment effect concentrations for polychlorinated biphenyls (PCB). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 19: 1403-1413.
- Maciel, D.C., Botelho de Souza, J.R., Taniguchi, S., Bicego, M.C., Zanardi-Lamardo, E. 2015. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urbanized tropical estuary and adjacent shelf, Northeast of Brazil, *Marine pollution bulletin*, 101(1): 429-433.
- MacRae, J. D., Hall, K. J. 1998. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in marine sediment under denitrifying conditions. *Water Science and Technology*, 38(11): 177-185.
- Manneh, R., Abi-Ghanem, C., Khalaf, G., Najjar, E., El-Khoury, B., El Zakhem, H. 2016. Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Lebanese Surficial Sediments: A focus on the Regions of Tripoli, Jounieh, Dora, and Tyre. *Marine Pollution Bulletin*, 110:578-583.
- Martin, P., Granina, L., Martens, K., Goddeeris, B. 1998. Oxygen concentration profiles in sediments of two ancient lakes: Lake Baikal (Siberia, Russia) and Lake Malawi (East Africa). *Hydrobiologia*, 367(1): 163-174.
- Merhaby D., Net S., Halwami J., Ouddane B., 2015. Organic pollution in surficial sediments of Tripoli harbour, Lebanon. *Marine Pollution Bulletin*, 93: 284-293.
- Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses: Technical Manual, United States, Environmental Protection Agency, EPA-823-B-01-002 October 2001.
- Ministry of Environment (MOE), Lebanon marine and coastal oil pollution-international assistance-action plan, 15 August 2006.
- Nakata, H., Uehara, K., Goto, Y., Fukumura, M., Miyawaki, T. 2014. Polycyclic aromatic hydrocarbons in oysters and sediments from the Yatsushiro Sea, Japan: Comparison of potential risks among PAHs, dioxins and dioxin-like

- compounds in benthic organisms. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 99: 61-68.
- Nikkilä, A., Penttinen, S. 1999. UV-B induced acute toxicity of pyrene to the waterflea *Daphnia magna* in natural freshwaters. *Ecotoxicology and Environmental safety*, 44: 271-279.
- Oris, J.T., Tylka, J.D. 1990. Humic acids reduce the photo-induced toxicity of anthracene to fish and *Daphnia*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 9: 575-583.
- Parera, J., Santos, F.J., Galceran, M.T. 2004. Microwave-assisted extraction versus Soxhlet extraction for the analysis of short-chain chlorinated alkanes in sediments. *Journal of Chromatography*, 1046(1-2): 19-26.
- Perez, S., Dachs, J., Barcelo, D. 2003. Sea Breeze Modulated Volatilization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from the Masnou Harbor (NW Mediterranean Sea). *Environmental Science & Technology*, 37: 3794-3802.
- Qu, C., Li, J., Albanese, S., Lima, A., Wang, M., Sacchi, M., Molisso, F., De Vivo, B. 2018. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Gulfs of Naples and Salerno, Southern Italy: Status, sources and ecological risk. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 161: 156-163.
- Raoux C. 1991. Modélisation du mécanisme de contamination par les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) des sédiments côtiers de Méditerranée: conséquences sur la biodisponibilité des HAP dans les milieux marins. Thèse : Université Bordeaux1, Bordeaux, France.
- Samara, F., Tsai, CW., Aga, DS. 2006. Determination of potential sources of PCBs and PBDEs in sediments of the Niagara River. *Environmental Pollution*, 139(3): 489-97.
- Swartz, R. C. 1999. Consensus sediment quality guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18(4): 780-787.
- Tam, N.F.Y., Ke, L., Wang, X.H., Wong, Y.S. 2001. Concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove swamps. *Environmental Pollution*, 114: 255-263.
- Tolun, L., Martens, D., Okay, OS., Schramm, KW. 2006. Polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in coastal sediments of the Izmit Bay (Marmara Sea) : case studies before and after the Izmit Earthquake. *Environment International*, 32(6): 758-65.
- Trabelsi, S., Driss, M.R. 2005. Polycyclic aromatic hydrocarbons in superficial coastal sediments from Bizerte Lagoon, Tunisia. *Marine Pollution Bulletin*, 50: 344-358.

- Trapido, M., Veressinina, Y., Munter, R. 1995. Ozonation and advanced oxidation processes of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions: A kinetic study. *Environmental Technology*, 16(8): 729-740.
- Vane, C.H., Harrison, I., Kim, A.W. 2007. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments from the Mersey Estuary, U.K. *Science of The Total Environment*, 374(1): 112-126.
- Wagener, A.L.R., Meniconi, M.F.G., Hamacher, C., Farias, C.O., Da Silva, G.C., Gabardo, I.T., Scofield, A.L. 2012. Hydrocarbons in sediments of a chronically contaminated bay: The challenge of source assignment. *Marine Pollution Bulletin*, 64: 284-294.
- Wang, Z., Fingas, M., Shu, Y.Y., Sigouin, L., Landriault, M., Lambert, P., Turpin, R., Campagna, P., Mullin, J. 1999. Quantitative characterization of PAHs in burn residue and soot samples and differentiation of pyrogenic PAH1 from petrogenic PAHs - The 1994 mobile burn study. *Environmental Science and Technology*, 33(18): 3100-3109.
- Xiang, N., Jiang, C., Yang, T., Li, P., Diao, X. 2018. Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seawater, sediments and corals from Hainan Island, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 152: 8-15.
- Xie, H., Lampi, M.A., Greenberg, B.M. 2007. Assessment of the toxicity of mixtures of nickel or cadmium with 9,10-phenanthrenequinone to *Daphnia magna*: impact of a reactive oxygen-mediated mechanism with different redox-active metals. *Environmental Technology and Chemistry*, 26(7): 1425-1432.
- Xu, P., Tao, B.U., Ye, Z., Zhao, H., Ren, Y., Zhang, T., Huang, Y., Chen, J. 2016. Polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations, compositions, Sources, and associated carcinogenic risks to humans in Farmland soils and riverine sediments from Guiyu, China. *Journal of environmental sciences*, 48: 102-111.
- Yan, W., Chi, J.S., Wang, ZY., Huang, WX., Zhang, G. 2009. Spatial and temporal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Daya Bay South China. *Environmental Pollution*, 30: 1-8.
- Yunker, M. B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., Sylvestre, S. 2002. PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 33(4): 489-515.
- Zeng, EY., Peng, J., Tsukada, D., Ku, T-L. 2002. In situ measurements of polychlorinated biphenyls in the waters of San Diego Bay, California. *Environmental Science and Technology*, 36: 4975-4980.

Zhang, X.X., Cheng, S.P., Zhu, C.J., Sun, S.L. 2006. Microbial PAH-Degradation in Soil: Degradation Pathways and Contributing Factors. *Pedosphere*, 16(5): 555-565.