

This article was downloaded by:

On: 18 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



International Journal of Environmental Analytical Chemistry

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713640455>

Etude du Vieillissement d'un Petrole Brut Repandu a la Surface de l'eau de mer dans des Conditions Naturelles

J. Ducreux^a; F. Berthou^b; G. Bodennec^c

^a Institut Français du Pétrole, Rueil, Malmaison, France ^b Faculté de Médecine, Service de Biochimie, Brest Cedex, France ^c IFREMER (ex. CNEXO), Brest Cedex, France

To cite this Article Ducreux, J. , Berthou, F. and Bodennec, G.(1986) 'Etude du Vieillissement d'un Petrole Brut Repandu a la Surface de l'eau de mer dans des Conditions Naturelles', International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 24: 2, 85 — 111

To link to this Article: DOI: 10.1080/03067318608076462

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03067318608076462>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Etude du Vieillissement d'un Pétrole Brut Répandu à la Surface de l'eau de mer dans des Conditions Naturelles[†]

J. DUCREUX

Institut Français du Pétrole B.P. 311-92506 Rueil-Malmaison-France

et

F. BERTHOU

*Faculté de Médecine-Service de Biochimie B.P. 815-29279 Brest
Cedex-France*

et

G. BODENNEC

IFREMER (ex. CNEXO)-B.P. 337-29273 Brest Cedex-France

(Received January 15, 1985; in final form August 28, 1985)

Photooxidation plays an important role in the weathering process of a petroleum product spilled in the marine environment. Photooxidation generates polar compounds exhibiting a more or less marked surfactant nature. Likewise, photooxidation increases the amount of organic compounds into the water column by the formation of hydrophilic oxidized compounds. In this study, an Arabian Light crude oil (1 litre) was spread on the surface of unrenewed seawater (320 litres) and was subjected to natural irradiation for 70 days. During this time, five samples of the underlying water were taken as well as five samples of the supernatant oil.

[†]Presented at the 2nd Workshop on Chemistry Analysis of Hydrocarbons in the Environment, Barcelona, Nov. 19–20, 1984.

The changes in the composition of the different organic compounds present in the two phases were followed. The acidic base and neutral compounds were separated by liquid/liquid extraction. The neutral fraction was separated by thin-layer chromatography (TLC) into aliphatic hydrocarbons, aromatic compounds and resins. Each fraction was then analyzed by GC and HPLC. At the end of the weathering experiment a high proportion of polar products (acids and resins) was found in the water column with concentrations greater than 8 mg/litre of water, corresponding to an oxidizing degradation of 0.3% of the initial crude oil. The concentrations of hydrocarbons (aliphatic and aromatic) in water were very low (0.4 mg/litre) compared to those of photochemically oxidized products. The oxidation products in the surface hydrocarbon film were characterized by elemental analysis, infrared spectrometry (1700 cm^{-1}), and liquid/liquid extraction at different pH. An appreciable increase of polar compounds (acids and resins) with time was revealed, as well as a preferential degradation of aromatic compounds (2 to 3 rings). Moreover, the interfacial tension (oil/water) decreased very quickly in eight days, from 17.5 mN/m to values lower than 1 mN/m. Study of this parameter showed the important role played by oxidation compounds having an oleophilic nature on the emulsification process (reverse emulsion) of a hydrocarbon spilled at sea.

KEY WORDS Hydrocarbons, oil pollution, photooxidation, degradation, by-products analysis.

La photo-oxydation joue un rôle important dans le processus de vieillissement d'un produit pétrolier répandu en milieu marin. La photo-oxydation en générant des groupements polaires sur des composés hydrocarbonés confère à ces derniers un caractère tensio-actif plus ou moins marqué. D'autre part, l'oxydation photochimique augmente la quantité de composés organiques introduits dans la colonne d'eau du fait de la formation de composés oxydés hydrophiles. Dans cette étude, un brut entier Arabian Light (1 litre) a été répandu à la surface d'une eau de mer non renouvelée (320 litres) afin de subir l'irradiation naturelle pendant une période de 70 jours. Durant cette période, on a effectué cinq prélèvements de l'huile surnageante et de l'eau sous-jacente. La variation de la composition des diverses familles de composés organiques présents dans ces deux phases a été suivie.

Les composés acides, basiques et neutres ont été séparés par extraction liquide/liquide à différents pH.

Les composés neutres ont été fractionnés par chromatographie couche mince (CCM) en différentes classes de composés: hydrocarbures aliphatiques, composés aromatiques et résines. Chaque fraction a été ensuite analysée par chromatographie en phase gazeuse (CPG) et chromatographie liquide haute performance (CLHP).

Nous avons montré la présence dans la colonne d'eau d'une forte proportion de produits polaires (acides et résines) à des teneurs supérieures à 8 mg/litre d'eau, correspondant à une dégradation oxydante du brut initial de 0,28%. Quant aux hydrocarbures (aliphatiques et aromatiques) présents dans l'eau, leur concentration est très faible (0,4 mg/litre) comparativement à celle des produits oxydés photochimiquement. Les produits d'oxydation formés dans le film d'hydrocarbures surnageants ont été caractérisés par analyse élémentaire, spectrométrie infra-rouge en mesurant la bande d'absorption des groupements carbonyles (1700 cm^{-1}) et par

extraction liquide/liquide à différents pH. Un accroissement sensible des composés polaires (acides et résines) a été mis en évidence au cours du temps, ainsi qu'une dégradation préférentielle des composés aromatiques (2 à 3 noyaux). De plus la tension interfaciale (huile/eau) décroît très rapidement en huit jours de 17,5 mN/m à des valeurs inférieures à 1 mN/m. L'évolution de ce paramètre montre le rôle important joué par les composés d'oxydation à caractère oléophile sur le processus d'émulsification (émulsion inverse) d'un hydrocarbure répandu en mer.

INTRODUCTION

Lorsqu'un pétrole est répandu accidentellement en mer, il est soumis à des processus variés qui modifient ses caractéristiques physiques et chimiques.

Les processus dominants^{1,2} apparaissent être dans un premier temps l'étalement à la surface de l'eau, suivie par l'évaporation et l'émulsification. Ces processus dépendant principalement de paramètres atmosphériques et de la composition chimique de l'huile ont été décrits par de nombreux auteurs.³⁻⁵ Avec le temps d'autres processus beaucoup plus lents jouent également un rôle important dans le vieillissement de l'huile dans l'environnement: la dégradation microbiologique⁶⁻⁹ et l'oxydation induite photochimiquement.¹⁰⁻¹³

Le vieillissement et l'altération des nappes d'huile à la surface de la mer ont été longtemps considérés comme aboutissant à une réduction de la toxicité (essentiellement due à l'évaporation des hydrocarbures aromatiques légers). Mais il est maintenant parfaitement admis que le phénomène de photooxydation produit une variété de composés¹³ ayant une plus grande solubilité dans l'eau et une toxicité potentielle plus élevée.¹⁴⁻¹⁷

Etant donnée la complexité chimique des produits pétroliers et malgré un élargissement des connaissances sur les mécanismes mis en jeu ainsi que sur les types de composés oxydés formés, l'estimation de l'amplitude du phénomène de dégradation par voie photochimique ainsi que ses effets sur les propriétés physico-chimiques de l'huile irradiée, restent encore de nos jours mal connus.

Afin de répondre à ce besoin, nous avons développé des méthodes de séparations et d'analyses des composés organiques selon leur classe chimique (composés acides, basiques et neutres). Elles nous ont permis d'évaluer les changements intervenant dans la composition chimique du pétrole exposé, de l'eau sous-jacente, et de

quantifier en particulier les composés oxydés résultant de l'oxydation naturelle.

PARTIE EXPERIMENTALE

Expérimentation

Afin de suivre les effets de la photo-oxydation sur un pétrole brut répandu en milieu marin, une expérience de simulation a été réalisée dans des conditions météorologiques naturelles à Brest au Centre Océanologique de Bretagne (France), d'avril à juin 1983.

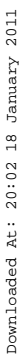
Un bassin était rempli de 320 litres d'eau de mer non renouvelée à la surface de laquelle était déversé 1 litre de pétrole brut Arabian Light (BAL) dont l'épaisseur uniforme était de $450\text{ }\mu\text{m}$. Etant donné les variations de vent durant l'expérimentation, cette épaisseur n'était pas constante et variait de l'irrisation ($<1\text{ }\mu\text{m}$) à des zones épaisses. Les prélèvements d'eau étaient effectués à la base du bassin. Cinq échantillons de pétrole de surface et d'eau ont été prélevés après 19 h 30, 8, 20 45 et 70 jours d'exposition. Les échantillons de pétrole collectés en surface étaient solubilisés avec du dichlorométhane, séchés sur sulfate de sodium anhydre avant d'être évaporé.

Matériel et méthodes

L'isolement des composés organiques a été obtenu par extraction liquide-liquide (ELL) à différents pH. Deux protocoles analytiques ont été utilisés pour le traitement des échantillons collectés (Figures 1 et 2).

Dans le cas du pétrole surnageant, une partie aliquote de 400 à 500 mg était dissoute dans du dichlorométhane et extraite ensuite par la soude (1 N). Les composés ACIDES contenus dans la phase aqueuse étaient ensuite extraits à pH acide. La phase organique était extraite par une solution d'acide chlorhydrique (1 N). Les composés NEUTRES sont contenus dans la phase organique résiduelle. Les composés BASIQUES de la phase aqueuse étaient séparés par extraction au dichlorométhane à pH 12–13.

Les échantillons d'eau sous-jacente à la couche de pétrole (1 litre) étaient extraits à pH 11 avec du dichlorométhane. La phase



Downloaded At: 20:02 18 January 2011

Downloaded At: 20:02 18 January 2011

Downloaded At: 20:02 18 January 2011

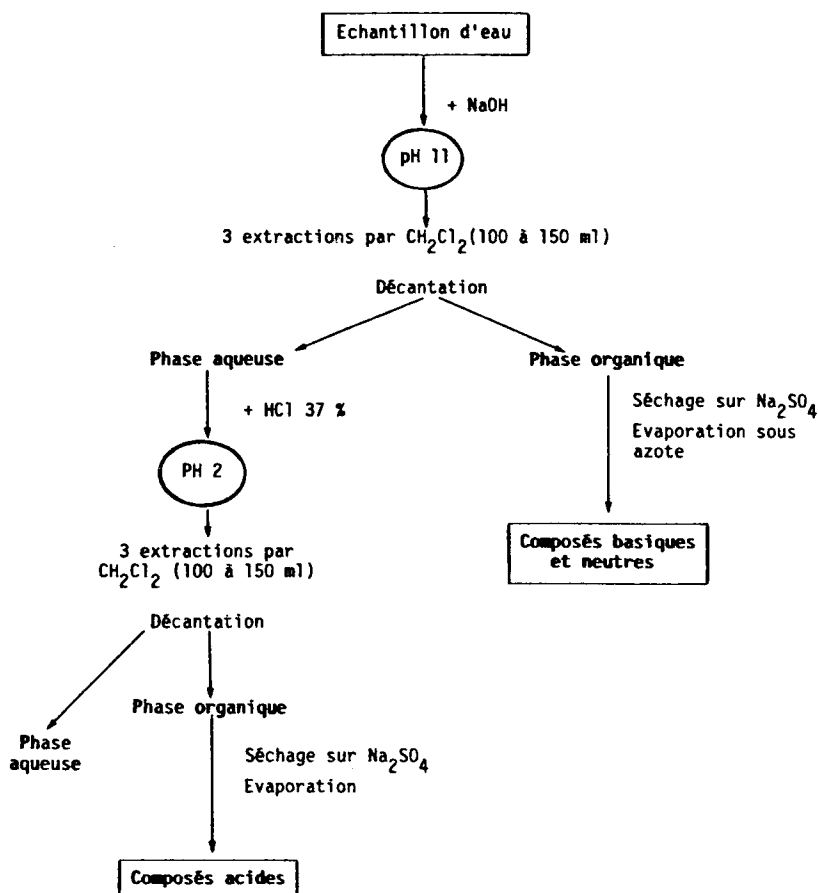


FIGURE 2 Séparation des échantillons d'eau sous-jacente à la couche de pétrole par extraction liquide/liquide (ELL) à différents pH.

de température entre 60 et 320°C était de 5°C/mn. L'analyse de ces composés par spectrométrie de masse a été conduite sur un spectromètre VARIAN CH5 DF (énergie d'ionisation = 70 éV.) selon la méthode de Hood et O'Neal.¹⁸

Les composés aromatiques ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse (CPG) et par chromatographie liquide haute performance (CLHP). Seuls ceux des extraits de l'eau ont été analysés uniquement par CLHP.

- CPG: Un chromatographe CARLO ERBA 2150 était équipé d'un injecteur splitless, d'une colonne de 30 m × 0,3 mm. d.i. (SE52), d'un détecteur FID. La température de la colonne était portée rapidement de 40°C à 120°C et était ensuite programmée à 4°C/mn jusqu'à 280°C.
- CLHP: La colonne utilisée était une LICHROSORB NH₂ (5 μm) de 25 cm × 4,6 mm d.i. Le débit (n-heptane) était de 1 ml/mn. La détection était effectuée par absorption UV à 254 nm.

Un CARLO ERBA 4160 a été employé pour caractériser la fraction "dibenzothiophène" du pétrole surnageant selon la méthode décrite par Berthou.¹⁹ Il était équipé d'un injecteur "on column" et d'une colonne capillaire en verre de 40 m × 0,3 mm d.i. imprégnée de méthylphénylsilicone (RSL-500). Le détecteur était un photomètre de flamme spécifique des composés organiques soufrés (SSD).

Les spectres infrarouge de l'huile surnageante et des fractions résines extraites de l'eau ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre DIGILAB-FTS-15 E-Interféromètre dans la zone comprise entre 4000 et 400 cm⁻¹. Les déterminations des teneurs en carbone, hydrogène, azote, soufre et oxygène des échantillons de pétrole surnageant ont été menées sur un CARLO ERBA 1106. Les mesures de la tension interfaciale des échantillons de l'huile de surface ont été faites au tensiomètre DOGNON-ABRIBAT par enfoncement d'un étrier²⁰ entre une couche de pétrole échantillonné de 6 à 8 mm d'épaisseur et l'eau de mer dans un récipient en verre exposé à l'air ambiant et thermostaté à 20°C. Les viscosités des échantillons d'huile prélevés à la surface de l'eau au cours du vieillissement ont été déterminées à l'aide d'un viscosimètre HOUILLON à une température de 100°C. Les indices d'acide ont été déterminés selon la norme ASTM-D664.

RESULTATS

Les résultats concernent d'une part le pétrole surnageant et d'autre part la colonne d'eau sous-jacente. Le devenir et la transformation des hydrocarbures et des diverses familles de composés constituant le pétrole exposé au rayonnement solaire à la surface de l'eau, sont

discutés en mettant l'accent sur l'aspect qualitatif et quantitatif de l'évolution. De la même manière on montrera les variations de la composition chimique de l'eau de mer mise en contact avec cette huile.

Analyse du pétrole surnageant

Analyse élémentaire L'analyse élémentaire des échantillons de pétrole prélevés à la surface de l'eau a permis d'en déterminer les teneurs en carbone, hydrogène, azote et oxygène. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau I. L'oxydation du pétrole apparaît effective par l'augmentation importante de la teneur en oxygène qui varie en 70 jours de 0,6 à 3,9%. L'augmentation du rapport C/H de 7,09 à 7,40 peut être attribuée à l'enrichissement en molécules plus condensées du type polyaromatique et asphaltène. Les teneurs en azote sont croissantes jusqu'à 20 jours et diminuent ensuite. Comparativement à la valeur initiale cette évolution reste toutefois limitée. Les teneurs en soufre augmentent de l'ordre de 1% en 70 jours.

Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Ducreux *et coll.*²¹ lors de la pollution de l'*Amoco Cadiz* en 1978 et avec ceux exposés par Albaiges et Cuberes²² lors du vieillissement en laboratoire du pétrole brut Arabian Light.

Mesure de la viscosité Nous observons (Tableau I) une augmentation importante de la viscosité de l'huile au cours du temps. Cette évolution principalement due dans les premiers jours à l'évaporation des composés les plus légers^{1,23} peut être attribuée par la suite aux phénomènes d'oxydation.

Mesure des indices d'acide Les valeurs des indices d'acide de l'huile de surface présentent un accroissement relativement important au cours du vieillissement. L'acidité a augmenté en 70 jours d'un rapport de 26.

Mesure de la tension interfaciale La tension interfaciale entre le BAL initial et l'eau de mer est égale à $17,5 \text{ mN.m}^{-1}$ (20°C); elle diminue dans les 20 premières heures au niveau de $1,6 \text{ mN.m}^{-1}$ pour atteindre après 8 jours une valeur inférieure à 1 mN.m^{-1} . Ces valeurs confirment les travaux effectués en laboratoire par Demaison *et coll.*²⁴

TABLEAU I
Caractérisations physico-chimiques des échantillons du pétrole de surface

Echantillons	% Carbone	% Hydrogène	% Oxygène	% Azote	% Soufre	C/H	Viscosité (cSt) 100°C	Indice d'Acide (mg (KOH). g ⁻¹)
To	84,97	11,97	0,60	0,11	2,36	7,09	9,38	0,27
To + 19 h 30	83,92	11,84	0,79	0,24	2,66	7,09	—	—
To + 8 j	83,98	11,80	1,00	0,29	2,73	7,11	20,15	1,40
To + 20 j.	83,34	11,50	1,57	0,31	3,08	7,25	35,14	2,50
To + 45 j.	81,35	11,35	3,03	0,18	3,20	7,25	99,8	6,00
To + 70 j.	81,40	11,00	3,90	0,27	3,32	7,40	216	7,10

Analyses par spectrométrie infrarouge Avant d'effectuer la séparation en familles chimiques, le pétrole de surface a été caractérisé par spectrométrie infrarouge.

Au cours du vieillissement on peut noter l'apparition de bandes d'absorption dans certaines régions caractéristiques:

— $1653\text{--}1780\text{ cm}^{-1}$ (absorption des groupements carbonyles $\text{C}=\text{O}$).

L'augmentation de l'absorbance dans cette région est très nette et met en évidence la formation de composés du type acide, ester, cétone, lactone (Figure 3).

— 3400 cm^{-1} (absorption des groupements hydroxyles —OH).

L'élargissement progressif du pied de la bande d'absorption des CH , CH_2 et CH_3 (3000 cm^{-1}) est caractéristique des —OH liés des composés acides ou alcools.

On peut également noter des modifications importantes dans la zone comprise entre 800 et 1400 cm^{-1} caractéristiques de différentes fonctions oxygénées du type: C—O ester, C—O—C , alcools.

L'ensemble de ces observations est significatif d'un phénomène d'oxydation du pétrole pendant la période d'exposition. L'évolution

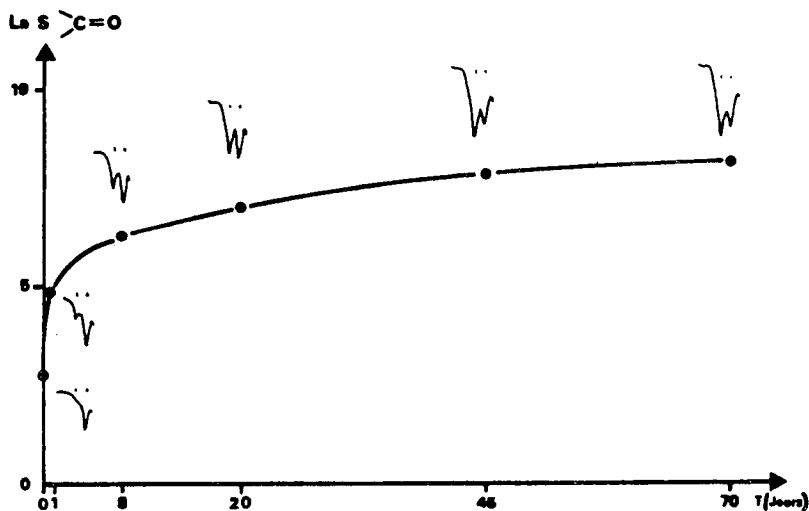


FIGURE 3 Evolution de la surface de la bande d'absorption des groupements carbonyles en fonction du temps d'exposition ($\text{Ln } S = f(t)$). Les courbes correspondent aux spectres IR (région $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$).

de la bande d'absorption des groupements carbonyles a été suivie quantitativement par la mesure de sa surface S (Figure 3).

Comme pour la teneur en oxygène ou l'indice d'acide, on constate un ralentissement des phénomènes d'oxydation avec le temps.

Evolution des composés à caractère acide, basique et neutre Chaque fraction a été quantifiée pondéralement selon la méthode décrite par HUC et coll.²⁵ et sa proportion dans l'hydrocarbure de surface calculée. Les résultats exprimés en pourcentages sont rassemblés dans le Tableau II.

Jusqu'au 45^{ème} jour on note une augmentation significative des composés acides au détriment des composés neutres puis une diminution importante dans le prélèvement du 70^{ème} jour.

Les composés basiques ne représentent qu'une très faible proportion du pétrole surnageant (0,04%) et les faibles variations ne semblent pas significatives d'une évolution particulière. L'évolution des NEUTRES est principalement marquée par une augmentation des résines pour l'ensemble de la période d'exposition, se traduisant par un accroissement continu de la fraction des composés polaires (Acides + Résines) malgré la diminution des acides observée après 45 jours d'exposition. Ceci s'explique par le fait que les résines constituent à elles seules plus de 96% de la fraction des composés polaires.

Le taux d'asphaltènes enregistre un gain de plus de 13% lors des 70 jours d'exposition. Cet accroissement des résines et des asphaltènes confirme les observations faites par Albaiges⁵ lors d'une simulation de vieillissement d'un pétrole.

L'accroissement sensible, pendant les 45 premiers jours, du rapport des hydrocarbures saturés aux composés aromatiques suppose que dans le cas de cette expérimentation le processus de biodégradation n'est pas, durant cette période, le processus prédominant. Ce qui est confirmé par la relative stabilité des rapports Pristane/ nC_{17} (Pr/ nC_{17}) et Phytane/ nC_{18} (Ph/ nC_{18}) (Tableau III). Ceci peut s'expliquer par le fait que l'eau de mer du bac n'étant pas renouvelée l'apport des nutriments s'en trouve limité. Après 45 jours de vieillissement, l'augmentation sensible des rapports des isoprénoides aux normales paraffines adjacentes, la diminution du rapport des hydrocarbures saturés aux composés aromatiques, ainsi que le sens de l'évolution de la répartition des (n+iso) paraffines et des

TABLEAU II
Compositions des échantillons de pétrole surnageant au cours du vieillissement

Échantillons	Classes de composés			Produits Polaires: Resines + Acides		Satures/ Aromatiques
	Acides %	Bases %	Neutres %	Resines %	Acides %	
To	0,11	0,04	S ^a	35,24	17,08	0,89
			99,84 A ^a	39,48		
			R ^a	16,97		
			As ^a	8,15		
To + 19 h 30	0,44	0,05	S	36,18	18,11	1,01
			99,51 A	35,92		
			R	17,67		
			As	9,73		
To + 8 j.	0,65	0,04	S	36,17	21,12	1,11
			99,31 A	32,52		
			R	20,47		
			As	10,15		
To + 20 j.	0,73	0,07	S	34,62	20,32	1,12
			99,20 A	30,77		
			R	19,59		
			As	14,22		
To + 45 j.	0,88	0,06	S	32,20	21,14	1,22
			99,06 A	26,37		
			R	20,26		
			As	20,24		
To + 70 j.	0,21	n.d.	S	28,04	24,46	1,07
			99,79 A	26,24		
			R	24,25		
			As	21,25		

^aS = hydrocarbures saturés; A = aromatiques; R = résines; As = asphaltènes.

n.d. = non détecté.

naphènes de 1 à 6 noyaux (Tableau III) mettent en évidence une amorce de dégradation des n-paraffines avec, comme l'a montré Berthou²⁶ dans la publication conjointe, formation d'acides gras.

Quant aux composés aromatiques, leurs teneurs diminuent légèrement mais continuellement jusqu'à 45 jours et restent ensuite relativement constantes. Initialement, l'échantillon de pétrole con-

TABLEAU III

Evolutions des normales, iso et cyclo paraffines des échantillons de pétrole surnageant lors du vieillissement

Prelevements	To	To + 19 h 30	To + 8 j.	To + 20 j.	To + 45 j.	To + 70 j.
Pr/nC ₁₇	0,23	0,21	0,20	0,24	0,24	0,36
Ph/nC ₁₈	0,41	0,37	0,37	0,39	0,40	0,58
(n + iso) paraffines	63,79	65,00	63,05	62,20	56,80	53,18
Naphtènes à 1 noyau	11,11	9,69	10,63	10,76	13,13	14,52
Naphtènes à 2 noyaux	11,44	11,10	11,31	11,52	12,86	14,06
Naphtènes à 3 noyaux	7,72	7,75	8,26	8,34	9,43	10,00
Naphtènes à 4 noyaux	4,04	4,13	4,19	4,52	5,06	5,49
Naphtènes à 5 noyaux	1,36	1,53	1,65	1,70	1,87	2,05
Naphtènes à 6 noyaux	0,54	0,80	0,91	0,96	0,85	0,69
Naphtènes totaux (% vol.)	36,21	35,00	36,95	37,80	43,20	46,81

tient une quantité importante de composés aromatiques de bas poids moléculaire tels que les naphtalènes.

Les analyses chromatographiques ont permis de montrer que ces composés diaromatiques tendent à disparaître lors de l'exposition alors que les composés plus condensés persistent dans le temps (Figure 4a). La détection spécifique des composés aromatiques soufrés (SSD) a également mis en évidence la disparition du dibenzothiophène (DBT) et une certaine persistance des ses dérivés méthylés (Figure 4b). Afin de mettre en évidence le comportement de ces composés nous avons étudié quantitativement l'évolution des rapports suivants:

- 4 Méthyl DBT/DBT
- 4 Méthyl DBT/1 Méthyl DBT
- 4 Méthyl DBT/C₂DBT

On observe (Tableau IV) une augmentation du rapport 4 Méthyl DBT/DBT après 70 jours d'exposition, mettant en évidence la disparition progressive du DBT dès les premières heures de l'expérimentation et la relative stabilité des dérivés méthylés confirmée par la faible évolution du rapport 4 Méthyl DBT/1 Méthyl DBT.

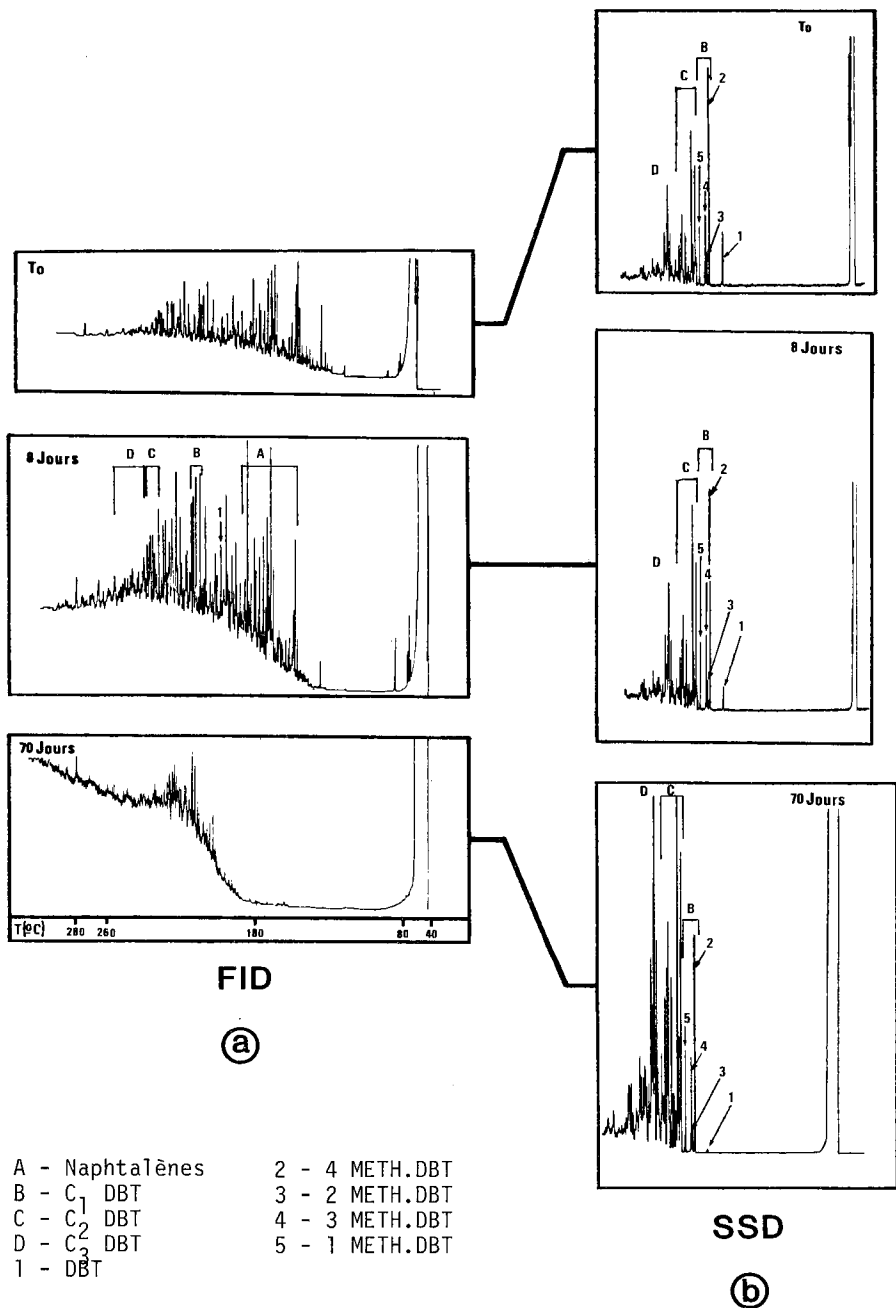


FIGURE 4 Chromatogrammes (CPG) des composés aromatiques
a—détection:ionisation de flamme (FID)
b—détection:photomètre de flamme, spécifique des composés soufrés (SSD).

TABLEAU IV
Evolution des dérivés alkylés du dibenzothiophène

Rapport	To	To + 19 h 30	To + 8 j.	To + 20 j.	To + 45 j.	To + 70 j.
4 Méthyl DBT/DBT	3,90	5,25	9,60	11,00	30,60	50,00
4 Méthyl DBT/1 Méthyl DBT	3,65	3,00	3,10	2,60	2,50	2,10
4 Méthyl DBT/C ₂ DBT	1,40	1,20	1,05	0,77	0,53	—

La diminution du rapport 4 Méthyl DBT/C₂DBT exprime la plus grande stabilité des dérivés diméthylés du dibenzothiophène, comparativement aux monométhylés.

La quantification par CLHP des fractions F2, F3 et F4 correspondant respectivement aux composés aromatiques à 2, 3 et 4 cycles, et le calcul des rapports F3/F2 et F3/F4 mettent en évidence une certaine évolution de ces composés durant le vieillissement (Figure 5). L'augmentation du rapport F3/F2 implique l'élimination progressive des composés légers du type naphtalène, tandis que le rapport F3/F4 ne présente qu'une légère croissance dans le temps, démontrant une certaine stabilité des composés à 3 cycles du type dibenzothiophène et phénanthrène et à 4 cycles (fluoranthène) sur toute la période de vieillissement.

Les spectres infrarouge des échantillons de pétrole de surface, comparés à ceux des résines séparées des fractions neutres de ces échantillons ne présentent pas d'évolutions significativement différente dans les principales bandes d'absorption (carbonyles, hydroxyles).

Analyse des composés organiques présents dans la colonne d'eau

Evolution des fractions acides et bases/neutres Les composés organiques présents dans l'eau et extractibles au dichlorométhane ont été séparés en deux fractions regroupant d'une part les composés acides et d'autre part les composés basiques et neutres. Nous avons suivi, au cours de l'expérimentation, l'évolution de la composition globale de chacune de ces fractions dans la colonne d'eau (Table V et Figure 6).

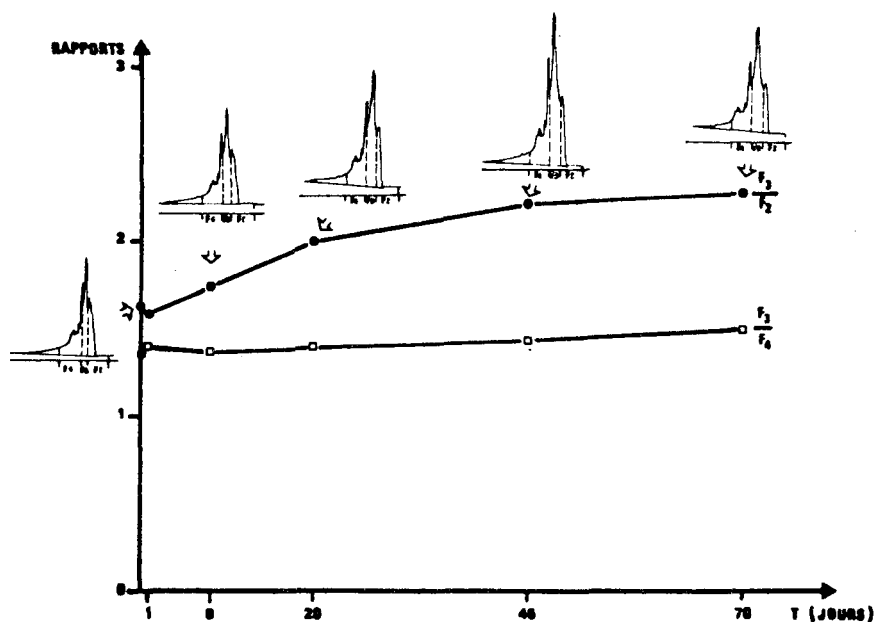


FIGURE 5 Evolution des rapports F_3/F_2 et F_3/F_4 des composés aromatiques à 2, 3, 4 cycles du pétrole surnageant au cours de son vieillissement. Chromatogrammes (CLHP) des fractions aromatiques correspondantes.

TABLEAU V

Composition de l'eau de mer sous-jacente à la couche de pétrole

Echantillons	Acides (%)	Bases/Neutres (%)	Acides	Resines (fraction Bases/Neutres) + Acides (%)
			Bases/Neutres	
To	37,3	62,7	0,54	—
To+19 h 30	31,0	69,0	0,45	—
To+8 j.	25,3	74,7	0,34	78,4
To+20 j.	56,2	43,8	1,28	79,0
To+45 j.	47,4	52,5	0,90	82,6
To+70 j.	49,9	50,1	1,00	95,8

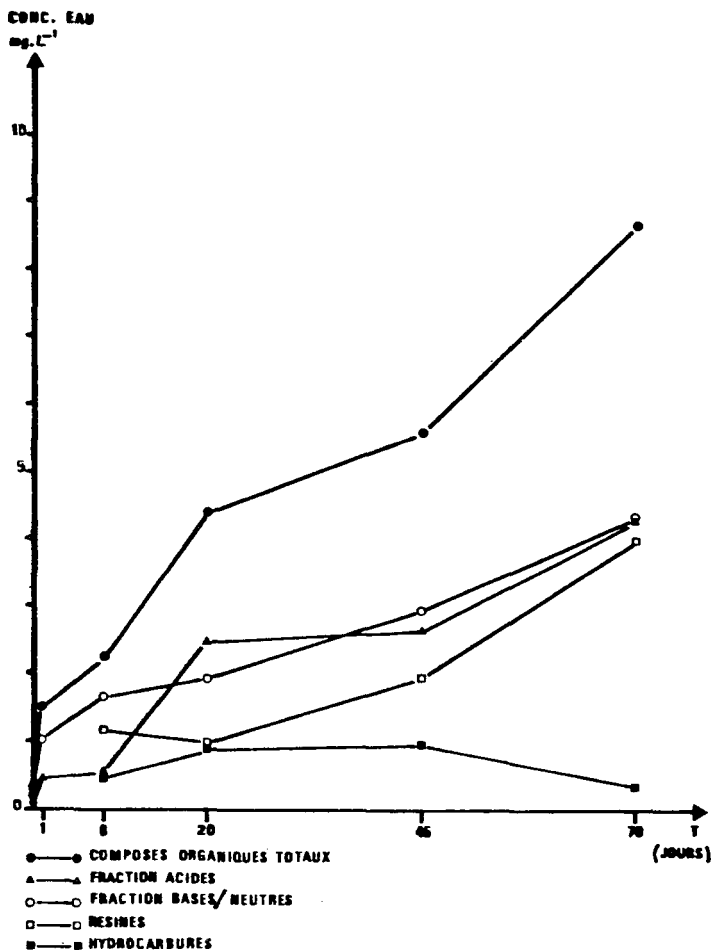


FIGURE 6 Evolution des différentes classes de composés organiques présents dans la colonne d'eau sous-jacente à la couche de pétrole lors de l'expérimentation.

Nous constatons une augmentation des concentrations des fractions ACIDES ET BASES/NEUTRES ainsi qu'une évolution de leur proportion pendant toute la période de l'expérimentation. La diminution du rapport ACIDES sur BASES/NEUTRES lors des huit premiers jours d'oxydation est significative d'un retard dans le transfert des composés acides vers la colonne d'eau. En fin

d'expérimentation les fractions ACIDES et BASES/NEUTRES sont en proportion équivalente.

Les quantités totales de chacune de ces fractions présentes dans l'eau après 70 jours sont respectivement de 1387 mg et 1392 mg, représentant globalement 0,3% du pétrole brut Arabian Light déposé à la surface de l'eau de mer. Cette valeur de la quantité totale de composés acides contenus dans l'eau corrobore celle déterminée par Berthou²⁶ (1920 mg) en utilisant la spectrofluorescence UV comme méthode de mesure. Cette solubilisation continue des composés acides du BAL dans la colonne d'eau est révélatrice d'une oxydation de ce pétrole. Il faut noter que ce bilan ne tient compte que des composés organiques extractibles et non volatils et ne considère pas la fraction de pétrole ayant coulé au fond du bac.

Les fractions BASES/NEUTRES séparées de l'eau étant en quantité très faible, seules celles correspondant aux prélèvements effectués à 8, 20, 45 et 70 jours d'exposition ont été fractionnées en familles chimiques. Les proportions des différentes familles de composés, ainsi que le rapport: hydrocarbures saturés/composés aromatiques, sont rassemblés dans le Tableau VI.

Nous constatons, qu'après seulement 8 jours d'exposition les résines constituent plus de 71% de la fraction BASES/NEUTRES de l'eau, alors que dans le pétrole surnageant après ce même laps de temps, cette proportion n'est que de 20,47%. Elles représentent en

TABLEAU VI

Séparation par chromatographie couche mince de la fraction Bases/Neutres issue de l'eau sous-jacente à la couche de pétrole. Composition en hydrocarbures saturés, composés aromatiques et résines.

Prelevements	Satures %	Aromatiques %	Resines %	Satures
				Aromatiques
BAL de surface	38,44	43,04	18,52	0.90
To + 8 j.	14,82	14,04	71,14	1,10
To + 20 j.	27,36	20,59	52,05	1,30
To + 45 j.	15,69	17,49	66,82	0,90
To + 70 j.	2,80	5,60	91,60	0,50

fin d'expérimentation près de 92% des composés basiques et neutres présents dans l'eau.

Si nous considérons l'ensemble des composés polaires présents dans l'eau, c'est-à-dire les composés acides et les résines des fractions BASES/NEUTRES, il apparaît qu'après 8 jours de vieillissement ils constituent 78% des composés organiques extractibles de l'eau (Tableau V) et qu'après 70 jours, leur proportion est proche de 96%. Si nous comparons cette valeur à celle déterminée sur le pétrole surnageant (24,46%), nous remarquons un enrichissement important en composés polaires et une certaine sélectivité dans le transfert des composés organiques de la surface vers la colonne d'eau. Ainsi, en fin d'expérimentation la matière organique présente dans l'eau sous-jacente, à une concentration de $8,67 \text{ mg.l}^{-1}$, a une composition très différente du pétrole de surface et est presque exclusivement constituée par des produits oxydés résultant de la photo-oxydation de l'huile surnageante.

Dès les premières 20 heures les chromatogrammes (CPG) des fractions BASES/NEUTRES sont caractérisés par une enveloppe de composés mal résolus éluée, en point d'ébullition, au-delà des naphthalènes et du $n\text{-C}_{12}$ (Figure 7b). Comparativement au chromatogramme de l'huile surnageante (Figure 7a), on observe que les fractions BASES/NEUTRES ne représentent pas une partie aliquote du pétrole surnageant. Au cours de l'exposition cette enveloppe se déplace vers les constituants de poids moléculaires plus élevés (Figure 7c).

Les séparations par CLHP des hydrocarbures aromatiques en fonction du nombre de cycles (Figure 8), mettent en évidence les points suivants:

- la fraction (F2) des naphthalènes n'est pas détectée,
- la fraction (F3) des composés aromatiques à 3 cycles comprenant les dibenzothiophènes et les phénanthrènes présente un maximum à 45 jours d'exposition.
- à partir du prélèvement effectué à 45 jours, on détecte les composés polyaromatiques à 4 cycles tel que le fluoranthène et à 5 cycles (benzofluoranthène, benzo(a)pyrène) qui ont été solubilisés et/ou dispersés.

Les spectres infrarouge des résines montrent une évolution des bandes d'absorption dans les zones $1500\text{--}1800 \text{ cm}^{-1}$ et 1000--

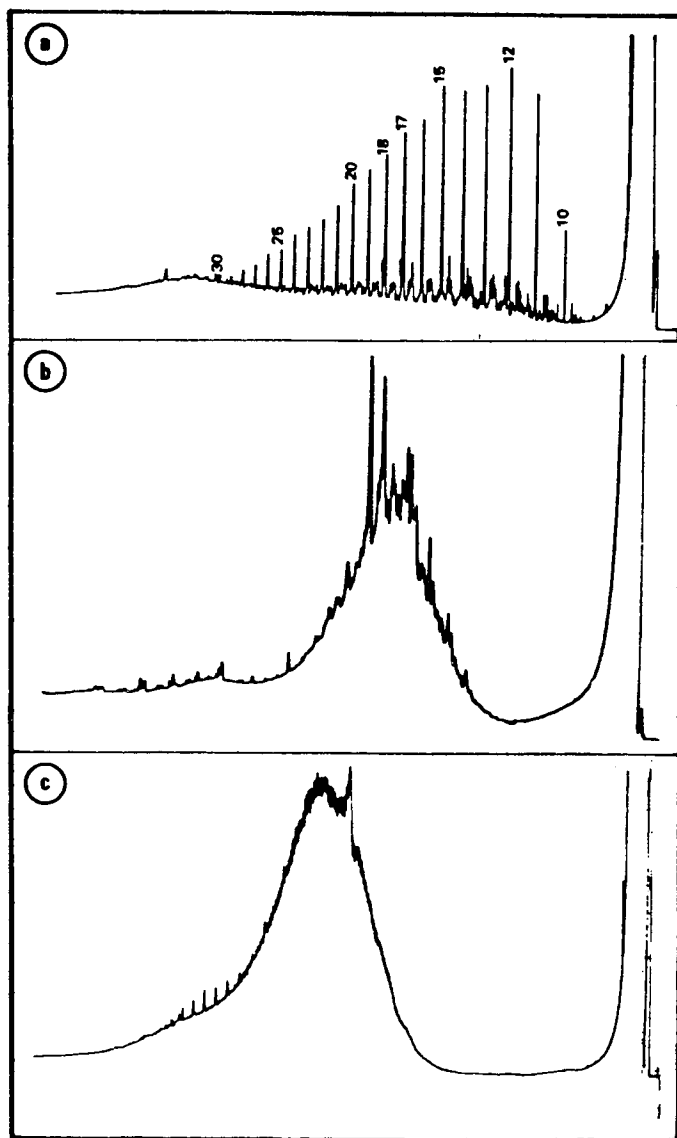


FIGURE 7 Chromatographie en phase gazeuse:
a—pétrole de surface (19 h30)
b—fraction BASES/NEUTRES (19 h30)
c—fraction BASES/NEUTRES (70 jours).

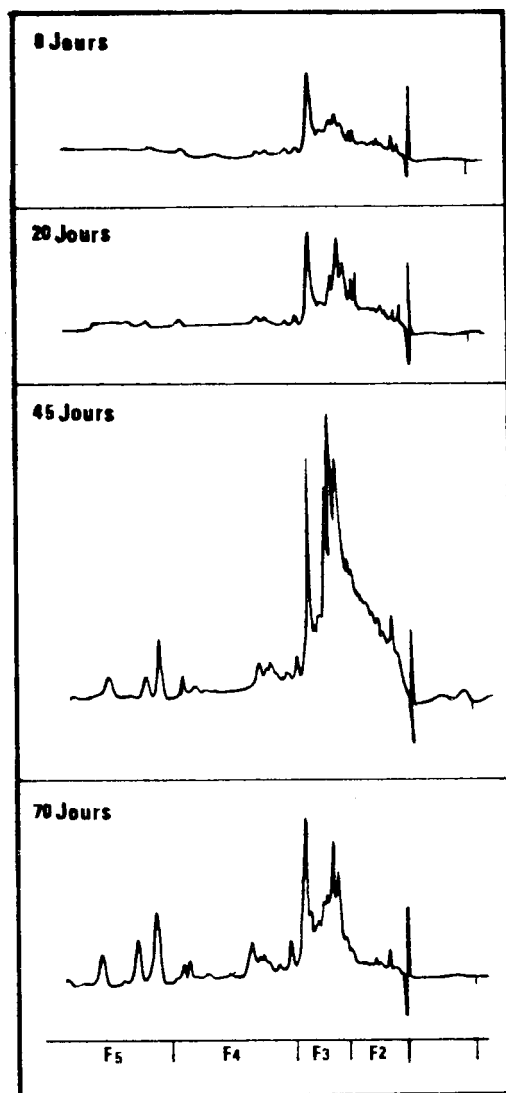


FIGURE 8 Chromatogrammes (CLHP) des composés aromatiques présents dans l'eau.

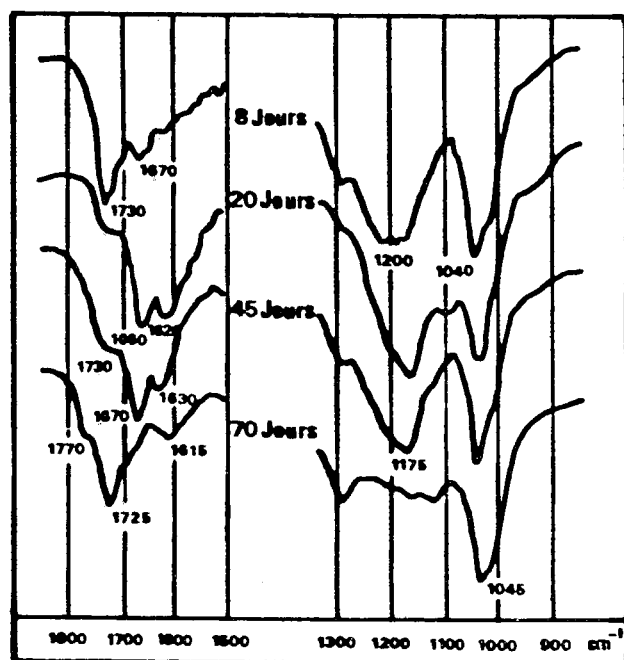


FIGURE 9 Spectres Infrarouge des résines extraites de l'eau sous-jacente au pétrole de surface (régions $900\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ et $1500\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$).

1300 cm^{-1} (Figure 9). De 8 à 45 jours, la bande à 1730 cm^{-1} attribuable aux esters diminue alors que la bande à 1670 cm^{-1} pouvant correspondre à des arylcétones a une intensité croissante. On note aussi la présence d'une bande à 1175 cm^{-1} (éthers et C—O esters) et à 1045 cm^{-1} pouvant être attribuée aux fonctions alcools. A partir de 70 jours d'exposition, une bande à 1770 cm^{-1} pouvant correspondre à des lactones ainsi qu'une bande à 1725 cm^{-1} apparaissent. Dans le même temps, les bandes à 1670 et 1175 cm^{-1} disparaissent. Sur l'ensemble des spectres on note la bande d'absorption de groupements hydroxyles à 3400 cm^{-1} . Etant donné la complexité des mélanges en présence, ainsi que la largeur des bandes d'absorption, leur attribution n'est donnée qu'à titre indicatif.

DISCUSSION

Au cours d'une période de 70 jours d'exposition dans des conditions naturelles, nous avons étudié les effets de l'oxydation sur les différentes classes de composés organiques constituant le pétrole brut Arabian Light ainsi que les conséquences sur le transfert de la matière organique dans la colonne d'eau. Au cours de cette période de vieillissement, nous avons mis en évidence par le suivi de certains paramètres une oxydation effective du film de pétrole, caractérisée en particulier par un gain de plus de 3% du taux d'oxygène, une augmentation de l'indice d'acide de l'huile et la mise en évidence de produits d'oxydation dans le film de pétrole par la mesure quantitative des bandes d'absorption des groupements carbonyles en spectrométrie infrarouge. Lors de cette expérimentation, il est apparu que le non renouvellement de l'eau de mer dans le bac de simulation, de par la limitation des nutriments, rend négligeable le phénomène de biodégradation susceptible de se produire dans un milieu ouvert. Il est donc probable que, pendant la majeure partie de notre expérimentation, la formation de composés d'oxydations (acides et résines) résulte pour une large part d'une dégradation photochimique du pétrole surnageant.

Au-delà de 45 jours, nous avons remarqué un certain ralentissement des effets de l'oxydation, pouvant être attribué à différentes causes d'ordre physique et chimique, à savoir:

- Une augmentation importante de la viscosité de l'huile et/ou une décroissance du rapport surface/volume du pétrole vieilli. De nombreux auteurs ont montré que cette augmentation de la viscosité de l'huile oxydée ainsi que sa contraction seraient causées par la formation de produits à haut poids moléculaire du type polymère (semi-solides, "gommes") via des réactions de polymérisation radicalaire, de condensation ou d'estérification.^{15, 27-30} Cette contraction du film de pétrole peut au cours du temps augmenter son épaisseur et diminuer ainsi la surface de l'huile exposée. Or la vitesse de photo-oxydation est reconnue comme étant dépendante de cette épaisseur. Cette augmentation importante de la viscosité principalement au niveau de la couche superficielle du film peut avoir un effet limitant sur le transfert vers l'interface huile/air des composés susceptibles de s'oxyder et provoquer l'accumulation dans cette zone de composés d'oxydation dont certains pourraient

être des inhibiteurs d'oxydation.^{27,31} Un autre facteur pouvant être responsable du ralentissement de l'oxydation est la formation d'émulsions inverses influencées, comme l'ont montré Bocard et Gatellier²³ par le processus de photo-oxydation. Il est admis que la tension interfaciale constitue un des principaux paramètres de l'émulsification. En effet, la formation d'émulsions inverses d'eau dans l'huile traduit un abaissement important de la tension interfaciale entre les phases en contact.³² Cet abaissement de tension a été attribué à la formation de composés oxydés à caractère tensio-actif. Ainsi, Lamathe³¹ a montré le rôle joué par les acides carboxylés sulfonés formés par photo-oxydation sur cette évolution de la tension interfaciale. Dans cette étude nous mettons en évidence la formation effective de composés acides, ainsi qu'une décroissance rapide de la tension à l'interface BAL/eau de mer durant l'exposition du pétrole brut. D'autre part, il a été démontré que la stabilité des émulsions d'eau de mer dans le pétrole était liée à la concentration des asphaltènes.³³⁻³⁵ Lors de cette simulation le taux d'asphaltènes croît de plus de 13% en 70 jours d'exposition. Cette évolution favorisera donc une plus grande stabilisation de l'émulsion formée.

- L'inhibition des réactions radicalaires de photo-oxydation par les composés organiques soufrés jouant un rôle stabilisant par capture de radicaux, la désactivation d'états excités ou la décomposition non radicalaire d'hydroperoxydes. Ainsi Verdu *et coll.*³⁶ ont montré sur des coupes pétrolières plus ou moins soufrées, l'influence de ces dérivés organiques soufrés sur l'oxydation des hydrocarbures, et que le photo-oxydation générerait à partir de ces produits des espèces chimiques stabilisantes entraînant un blocage de la réaction. D'autres ont montré que certains composés organo-soufrés présents dans les pétroles sont oxydés en composés sulfoxydes inhibant l'oxydation complète en acides carboxyliques.^{15, 37, 38}

L'étude des changements intervenant au niveau de la composition chimique de l'huile surnageante fait apparaître un accroissement sensible des composés acides au cours du vieillissement. Leur proportion dans l'huile reste toutefois relativement faible (inférieure à 0,92%). L'abaissement à 0,2% de la teneur de ces composés observée à 70 jours d'irradiation pourrait être le fait d'un transfert plus important de ces composés vers la colonne d'eau. Ainsi le film

de pétrole à la surface de l'eau reste constitué dans sa presque totalité de composés neutres, dans lesquels la proportion en résines tend à augmenter fortement au cours du vieillissement. Après 70 jours d'oxydation elles représentent plus de 96% des produits polaires (acides + résines) présents dans le pétrole surnageant. La plupart de ces composés, résultant des réactions d'oxydation, ayant une plus grande solubilité dans l'eau,²⁸ joueront un rôle prépondérant dans la modification de la composition chimique de cette eau au cours de l'exposition.

Lors de notre expérimentation, nous avons noté une diminution continue de la fraction aromatique du BAL pendant son exposition, démontrant une dégradation préférentielle de ces composés. Au-delà de 45 jours, le taux en composés aromatiques tend vers une valeur constante confirmant l'hypothèse du ralentissement des réactions de photo-oxydation à partir d'un certain temps d'exposition.

Les analyses chromatographiques ont permis d'observer l'élimination progressive des composés diaromatiques et une certaine stabilité des composés à 3 et 4 cycles. Cette stabilité semble améliorée par la présence de substituants méthylés sur le noyau. Ce phénomène est clairement vérifié dans la série du dibenzothiophène où l'on remarque une relative persistance dans le temps des C₂ et C₃ dibenzothiophènes.

Les premiers termes aromatiques semblent donc plus particulièrement impliqués dans le processus de photo-oxydation du pétrole. C'est ainsi que certains composés tels que les dérivés du naphthalène ont été reconnus comme augmentant les vitesses de photo-oxydation des hydrocarbures pétroliers.³⁹ Ainsi différents mécanismes d'oxydation de ces composés sensibles à la photo-oxydation ont été proposés: ouverture des cycles aromatiques,⁴⁰⁻⁴² oxydation des dérivés alkylés sur l'atome de carbone tertiaire voisin du cycle.²⁷

L'eau sous jacente au film de pétrole montre, au cours de l'exposition, un enrichissement continu en composés organiques extractibles et non volatils. C'est ainsi qu'en fin d'expérimentation leur concentration globale est de l'ordre de 9 mg.l⁻¹. Mais on constate que la proportion des hydrocarbures est dans ce cas relativement faible (0,4 mg.l⁻¹).

Les autres composés organiques sont des acides et des résines en proportions équivalentes résultant essentiellement de la dégradation photochimique du pétrole de surface. Quant aux hydrocarbures

aliphatiques et aromatiques leur nature semble sensiblement différente de celle des hydrocarbures du pétrole surnageant. Ainsi l'analyse par CLHP des composés aromatiques extraits de l'eau n'a pas permis de mettre en évidence les dérivés naphtaléniques présents à l'origine dans le pétrole. On peut donc penser qu'ils se sont évaporés et/ou oxydés.

Les composés à 3 cycles du type dibenzothiophène et phénanthrène présentent un maximum à 45 jours. De plus, après 45 jours de vieillissement les composés à 5 cycles (Benzo(a)pyrène, Benzo-fluoranthène) apparaissent dans l'eau. A la seule vue des concentrations globales en hydrocarbures totaux enregistrées à 70 jours ($0,37 \text{ mg.l}^{-1}$) il est difficile de conclure, au niveau des composés aromatiques, si l'on est en présence d'un processus de solubilité ou de pseudo-solubilité de ces constituants. Mais l'identification de normales paraffines lourdes et d'hydrocarbures polyaromatiques, (3 cycles et plus) nous permet de penser à une pseudo-solubilisation de ces composés dans la colonne d'eau par formation de micelles.

Bibliographie

1. C. D. McAuliffe in: *Fate and effects of petroleum hydrocarbons in marine organisms and ecosystem*, (D. A. Wolfe, Ed), (Pergamon Press, Oxford, 1978). Ch. 3.
2. R. Reinhardt and R. Rose, *Water Res.* **16**, 1319 (1982).
3. J. R. Payne and R. E. Jordan in: *The fate and weathering of petroleum spilled in marine environment*. A Literature Review and Synopsis. 32 (Ann Arbor Science, Michigan, 1980).
4. A. Nelson-Smith, *Oil pollution and Marine Ecology*, (Paul Elek Sci., London, 1972), pp. 260.
5. J. Albaiges, Biogéochimie de la matière organique à l'interface eau-sédiment marin. Colloque CNRS, No. 293, 233 (1980).
6. J. D. Walker and R. R. Colwell, *Can. J. Microbiol.* **22**, 886 (1976).
7. W. K. Seifert and J. M. Moldowan, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 111 (1979).
8. R. M. Atlas, *Microbiological Reviews*, 180 (1981).
9. P. M. Fedorak and D. W. S. Westlake, *Can. J. Microbiol.* **29**, 3, 291, (1983).
10. R. Burwood and G. C. Speers, *Estuarine Coastal, Mar. Sci.* **2**, 117 (1974).
11. K. Tjessem and A. Aaberg, *Chemosphere*, **12**, 1373 (1983).
12. K. Tjessem, O. Kobberstad and A. Aaberg, *Chemosphere*, **12**, 1395 (1983).
13. E. B. Overton, J. L. Laseter, W. Mascarella, C. Raschke, I. Noiry and J. W. Farrington, Proceedings of symposium: Preliminary results from the September 79 Researcher/Pierce Ixtoc. I Cruise, NOAA 341-383 (1980).
14. J. W. Frankenfeld, Joint conference on prevention and control of oil spills, American Petroleum Institute, Washington (1973).

15. R. A. Larson, L. L. Hunt and D. W. Blankenship, *Environ. Sci. Tech.* **11**, 492 (1977).
16. J. C. Lacaze and O. Villedon de Naide, *Marine Poll. Bull.* **7**, 73 (1976).
17. A. Scheier and D. Gominger, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **16**, 595 (1976).
18. A. Hood and M. J. O'Neal, Preprint of IP, Hydrocarbon Research Group and ASTM. Committee E14 Joint Conference on Mass-Spectrometry, University of London Senate House, (Pergamon Press, 1958).
19. F. Berthou, Y. Driano and P. Sandra, *HRC and CC*, **7**, 679 (1984).
20. J. Gvastalla, A. Lize and N. Davion, *J. Chem. Phys.* **68**, 822 (1971).
21. J. Ducreux and M. Marchand, *Amoco Cadiz: Conséquence d'une pollution accidentelle par les hydrocarbures*, 175, CNEXO (1981).
22. J. Albaigés and M. R. Cuberes, *Chemosphere* **9**, 539 (1980).
23. C. Bocard and C. Gatellier, Proceeding of joint conference on prevention and control of oil spill-EPA.API.USCG, 601 (1981).
24. M. Demaison, J. P. Desmarquest, C. Pickarski and S. Pickarski, *Revue IFP*, **39**, no 5, 603 (1984).
25. A. Y. Huc, J. Roucaché, M. Bernon and M. Da Silva, *Revue IFP*, **31**, 67 (1976).
26. F. Berthou, J. Ducreux and G. Bodennec, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* (this issue).
27. J. Verdu and F. Thominet, *Marine Chem.* 1984 (à paraître).
28. H. P. Hansen, *Marine Chem.* **3**, 183 (1975).
29. A. C. Nixon, *Autooxydation and autooxidants*, (Lundberry, Ed), (Interscience Publishers, London, 1961), vol. II, W.O.
30. A. E. Klein and N. Pilpel, *Water Res.* **8**, 79 (1974).
31. J. Lamathe, *C. R. Acad. Sc. Paris*, 295 (1982).
32. G. D. M. MacKay, A. Y. McLean, O. J. Betancourt and B. D. Johnson, *J. Inst. Petrol.* **59**, 164 (1973).
33. S. A. Berridge, M. T. Thew and A. G. Loriston-Clarke, *J. Inst. Petrol.* **54**, 333 (1968).
34. G. P. Gladden and E. L. Neustadter, *J. Inst. Petrol.* **58**, 351 (1972).
35. J. R. Payne, B. E. Kirstein, G. D. Jr McNabb, J. L. Lambach, Celso de Oliveira, R. E. Jordan and W. Hom, Oil Spill conference, spill behaviour and effects, 423 (1983).
36. J. Verdu and F. Thominet, Résultats non publiés. ENSAM. Paris (1984).
37. S. A. Berridge, *The properties of persistent oil at sea*, (Petter Happle, Ed), Scientific aspects of pollution of the sea by oil, Proc. of a symposium, 2 (1968).
38. R. B. Wheeler, *The fate of petroleum in the marine environment*, Exxon Production Research Co., Special Report (1978).
39. N. Pilpel (Institute of Petroleum, London, England) Report 75-007.
40. N. A. Weir, *European Polymer J.* **14**, 291 (1978).
41. J. G. Traynham, *Chemical Rev.* **4**, 323 (1979).
42. J. F. Rabek and B. Ranby, *J. Polymer Science, Polymer Chemistry*, **12**, 273 (1974).