



DETERMINATION DE LA COMPOSITION MINERALE ET DE LA TENEUR EN PESTICIDES DE LA BOUE SAPROPELIQUE DE TEKIRGHIOL ♦

**Gabriela Stanciu*¹, Constanta Sava², Olga Surdu², Dan Secrieru³,
Mariana Arcusi², Simona Lupsor¹**

*¹Université "Ovidius" Constanta; Faculté de Physique, Chimie et
Technologie du Petrol, Département de Chimie, 124 Bd. Mamaia,
Constanta, Roumanie*

*²Université "Ovidius" Constanta; Faculté du Médecine et Pharmacie,
124 Bd. Mamaia, Constanta, Roumanie*

*³Institut National de Recherche et Développement pour Géologie Marine,
GEOECOMAR, Constanta, Roumanie*

* Correspondance: gstanciu66@yahoo.com

Abstract: In this work is presented the physical-chemical characterisation of Tekirghiol sapropelic mud (dry matter, humidity, volatile substances, total mineral substances) and also the minor elements existing in liquid phase and solid phase.

The mineral contained analyses were performed with an atomic absorption spectrophotometer GBC AVANTA (air/acetylene flame) in order to determine the concentrations of heavy metals. Light metals were analysed using an atomic absorption spectrophotometer (ATI UNICAM SOLAAR 939).

♦ Paper presented at **COFrRoCA 2006: Quatrième Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée**, 28 June – 2 July, Clermont-Ferrand, France

For the determination of pesticides in the sapropelic mud, a gas chromatograph Varian, coupled with electron capture detection ECD and a capillary chromatograph column SP5 was used.

The sapropelic mud from Tekirghiol is high hydrated (71.16 %) and rich in mineral substances (20.96 %).

Keywords: *sapropelic mud, therapeutically factor, microelements, light metals, organochlorinated pesticides, organophosphoric pesticides*

INTRODUCTION

Le lac Tekirghiol est l'un des lacs para marins connu pour ses propriétés curatives et attesté dans les documents historiques depuis 1560. C'est le plus important facteur thérapeutique naturel du littoral de la Mer Noire et le principal fournisseur de boue sapropélique de notre pays [1]. Le lac est alimenté par l'eau de source existante dans la zone de rive, la toile phréatique et l'apport des précipitations.

L'eau du lac a une grande salinité, entre 40-90 g ‰, selon l'endroit et la profondeur de la récolte. Elle est plus saline que l'eau de la Mer Noire (17 g ‰). Parmi les substances minérales du contenu on prédomine le chlore (55 %) et le sodium (31%).

Pendant les dernières années, le lac a souffert des influences anthropiques très fortes qui ont conduit à l'altération de la qualité de ses eaux et à la diminution de la production de boue sapropélique. C'est pourquoi, on impose des mesures de protection pour soutenir l'équilibre écologique du lac, ce qui assure la formation de la boue.

Cette boue fait partie du groupe des sédiments thérapeutiques sous aquatiques, caractérisée comme boue sapropélique de liman. Elle est le produit des processus biochimiques et chimiques extrêmement complexes et de longue durée que les substances minérales et organiques du lac les souffrent [2, 3]. Les qualités spécifiques physico-chimiques de la boue sapropélique du lac Tekirghiol lui confèrent des qualités thérapeutiques très précieuses [4, 5]. Sa consistance de pâte (326-576 g eau/kg boue, à 20 °C) lui assure une grande plasticité et l'adhérence à la peau et à la muqueuse.

La boue est un système physico-chimique hétérogène composée d'une phase liquide (l'eau et les sels solubles), une phase solide (formée de deux structures distinctes : l'une cristalline et l'une colloïdale) et une phase gazeuse riche en H₂S [6].

Regardée en totalité, la fraction solide est comme un squelette de SiO₂ sur lequel il y a des greffes de sels.

La première partie de l'ouvrage consiste dans la détermination des substances minérales totales existantes dans la boue et dans l'eau du lac de Tekirghiol. Dans la seconde partie de l'ouvrage, on a déterminé les résidus des pesticides organo-chlorurés et organo-phosphatés dans les extraits de boue réalisés en méthanol à froid et à chaud et dans les extraits en éther éthylique à froid, pour établir une possible pollution du lac avec les pesticides provenant d'une ferme agricole de tout près.

MATERIAUX ET METHODES D'ANALYSE

Dans l'analyse chimique de la boue de Tekirghiol on a utilisé des méthodes spécifiques à l'analyse des matières végétales et des sols avec de certaines modifications imposées par le spécifique du matériel analysé [7].

La recherche analytique a été réalisée en tenant compte de la composition complexe de la boue sapropélique évidence dans les ouvrages de spécialité et des données existantes au Centre Balnéaire de Tekirghiol.

Récolte de l'échantillon

La boue a été récoltée le 10 août 2005 du fond du lac de la zone actuelle d'exploitation, zone balisée et cartographiée. Quand on est récoltée, la boue est une masse solide, comme le beurre et qui ne peut pas être absorbée par la vidange pour transportation. Pour cela elle doit être fluidisée et en ce but la boue est mêlée avec l'eau du lac, respectivement une partie de l'eau salé du lac et deux parties de boue. En tenant compte de sa grande affinité pour l'eau, (1577 g eau pour 1000 g boue) on doit considérer que l'eau ajouté pour la fluidisation ne dépasse pas 1/3 de la masse de la boue.

On a effectué l'analyse chimique de la boue en but d'établir le rapport entre les trois groupes de constituants: eau, substances volatiles par calcination et substances minérales. On a effectué la détermination de l'humidité, des substances volatiles et des substances minérales.

- détermination de l'humidité: réalisé par séchage en étuve à 110 °C.
- détermination des substances volatiles réalisée par décomposition thermique simple dans un fourneau de calcination MLW112. La calcination a été réalisée à 550 °C et a été thermostat ensuite à l'étuve jusqu'à la masse constante. On a déterminé le résidu de la calcination à 550 °C, et puis par différence on a déterminé les substances volatiles.
- la détermination du total des substances minérales a été réalisée par décomposition thermique dans un fourneau de calcination MLW112. La calcination a été réalisée à 900 °C, suivie par thermostation à l'étuve jusqu'à la masse constante et on a déterminé le résidu à la calcination.
- la détermination du silicates : les substances insoluble de résidu de la calcination ont été précipité avec une solution de l'acide chlorhydrique 10% et puis le précipité obtenu a été sèche en étuve à 105 °C et ont été calciné jusqu'à la masse constante.

L'analyse du contenu minéral, a été réalisée par spectrométrie d'absorption atomique avec flamme (FAAS) et par spectrométrie d'émission [8, 9].

On a déterminé les micro-éléments de la boue et aussi de l'eau du lac et les métaux légers de la boue. Les analyses des micro-éléments ont été effectuées avec un spectrophotomètre d'absorption atomique GBC AVANTA (air / flamme acétylène) et des lampes à cathode creusé pour les métaux lourdes analysés.

Les déterminations spectrophotométriques d'absorption atomique ont été réalisées sur les échantillons de boue sèche et sur l'eau du lac Tekirghiol et on a suivi les étapes:

- minéralisation de l'échantillon à analyser par la méthode de minéralisation sèche;
- la détermination des courbes d'étalonnage pour les métaux qui vont être déterminés (Figure 1);

- exposer les solutions minéralisées à l'ionisation en flamme et mesurer les absorbances spécifiques, suivies par le calcul du contenu en métaux : Cd ($\lambda = 228,8$ nm), Cu ($\lambda = 324,7$ nm), Zn ($\lambda = 213,9$ nm), Pb ($\lambda = 217$ nm) et Fe ($\lambda = 298,3$ nm).

L'extrait à l'eau a été analysé pour les métaux légers: Na, K, Ca et Mg en utilisant un spectromètre à l'absorption atomique ATI UNICAM SOLAAR 939.

A l'exception de K, qui a été analysé en émission, tous les autres éléments ont été analysés par absorption atomique. L'analyse a été effectuée en pulvérisant dans une flamme air acétylène des solutions avec des dilutions adéquates de l'extrait à l'eau. Pour prévenir la formation de composants réfractaire, on a ajouté une solution contenant 10% lanthane, de telle manière que la concentration dans les solutions à analyser soit 0,1% lanthane. Les principales conditions de travail sont présentées dans le Tableau 1.

L'étalonnage de l'appareil a été réalisé en pulvérisant une série des étalons avec des concentrations appropriés (Figure 2). Les étalons de travail ont été préparés en partant des étalons primaires certifiés ayant une concentration de 1000 mg/dm³. Une régression quadratique a été utilisée pour décrire la courbe d'étalonnage et calculer les concentrations des éléments dans les solutions analysées; pour tous les éléments le coefficient de détermination a été plus grand que 0,998.

Tableau 1. Paramètres utilisés pour l'analyse de Na, K, Ca et Mg

Paramètre	Na	K	Ca	Mg
Mode	Absorption	Emission	Absorption	Absorption
λ , nm	589,6	769,9	422,7	202,6
Fente	Pleine 0,2	Pleine 0,5	Pleine 0,5	Pleine 0,5
Type de la flamme	Air acétylène	Air acétylène	Air acétylène	Air acétylène
Courant de la lampe	90%	–	100%	75%
Correction du fond	Débranchée	–	Débranchée	Branchée
Débit du combustible	1 L/min	1,1 L/min	1,2 L/min	1,1 L/min
Temps de mesurage	4 seconds	4 seconds	4 seconds	4 seconds

Le contenu dans l'ion métallique a été déterminé prenant en calcul la concentration obtenue par l'analyse ($C_{\text{det.}}$) exprimé en mg/L, le facteur de dilution (F) et la masse d'échantillon ($m_{\text{échantillon}}$) en gramme.

$$C_{\text{ion échantillon}} = \left[\frac{V_{\text{solution}} (ml) * 10^{-3}}{m_{\text{échantillon}} (g)} * F * C_{\text{ion.det.}} \left(\frac{mg, ion}{l} \right) * 10^{-3} \right] * 100 \dots \frac{g \text{ ion métallique}}{100g \text{ échantillon}} \quad (1)$$

$$C_{\text{ion échantillon}} = \left[\frac{150ml * 10^{-3}}{75g} * F * C_{\text{ion.det.}} \left(\frac{mg, ion}{l} \right) * 10^{-3} \right] * 100 \dots \frac{g \text{ ion métallique}}{100g \text{ échantillon}} \quad (2)$$

$$C_{\text{ion échantillon}} = 2 * 10^{-4} * F * C_{\text{ion.det.}} \left(\frac{mg, ion}{l} \right) \dots \frac{g \text{ ion métallique}}{100g \text{ échantillon séché}} \quad (3)$$

La détermination des silicates a été effectuée ainsi: au résidu obtenu après la calcination s'ajoute une solution de HCl 10% et on précipite et on filtre les substances insolubles. On sèche le précipité à 105 °C et on calcine de nouveau jusqu'à la masse constante.

L'analyse des résidus de pesticides organochlorurés et organophosphoriques a été effectuée sur les extraits de boue en méthanol à froid et à chaud et en éther éthylique à froid pour établir une possible infestation de la boue du lac Tekirghiol avec des pesticides utilisées en décours du temps dans la zone agricole voisine, lorsqu'on connaît la rémanence particulièrement grande de ces composés.

Les analyses ont été effectuées en utilisant un Gaz Chromatographe Varian, à détecteur ECD, colonne capillaire SP5. La méthode contient les étapes suivantes:

- extraction des résidus de pesticides avec éther de pétrole;
- séchage de l'extrait éthérique en passant au-dessus d'une colonne de sulfate de sodium anhydre;
- concentration de l'extrait à l'évaporateur rotatif à 60 °C jusqu'à ce que le volume se réduit à 10 cm³;
- purification sur la colonne de florisil;
- concentration du solvant sur l'évaporateur rotatif jusqu'à un volume de 5 cm³;
- séparation gaz chromatographique. L'identification des composants de l'échantillon se fait en fonction du temps de rétention de l'échantillon par comparaison avec les substances étalon.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

L'analyse physico-chimique a mis en évidence la présence dans la boue des micro-éléments: Zn, Cu, Fe, Cd, Pb, tout comme la présence des métaux: Ca, Mg, Na et K. Les résultats des déterminations effectuées sont présentés dans les tableaux 2 – 5.

Tableau 2. Analyse physico-chimique de la boue

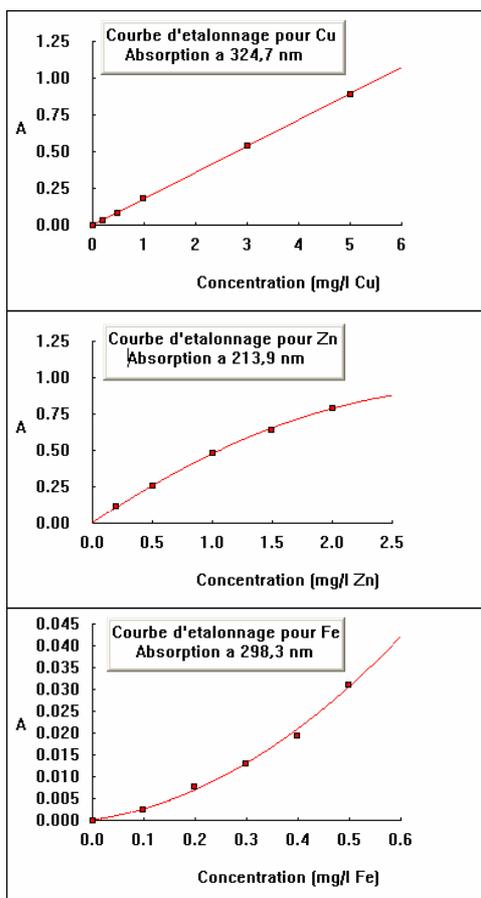
No.	Paramètre physico-chimique déterminé	Contenu (g %)
1.	Humidité (eau)	71,16
2.	Substances volatiles	7,88
3.	Substances minérales totales	20,96
TOTAL =		100,00

Tableau 3. Les résultats de l'analyse du contenu minéral (rapporté à la boue séchée)

Micro-élément	Contenu (g %)	Micro-élément	Contenu (g %)
Fe	0,444	Cd	10 ⁻⁵
Cu	5,39 x 10 ⁻⁴	Pb	8,2 x 10 ⁻⁵
Zn	11,94 x 10 ⁻⁴	Silicates	12,94

Tableau 4. Le contenu des micro-éléments dans l'eau du Lac de Tekirghiol

Micro-élément	Fe	Cu	Zn	Cd	Pb
Contenu (ppm)	0,22	0,11	0,05	0,001	0,03



Equation de la courbe d'étalonnage:

$$A = 0,17926C + 0,00281$$

Coefficient de détermination = 0,99988

Equation de la courbe d'étalonnage:

$$A = -0,08433C^2 + 0,56272C + 0,00221$$

Coefficient de détermination = 0,99980

Equation de la courbe d'étalonnage:

$$A = -0,08875C^2 + 0,01637C + 0,00024$$

Coefficient de détermination = 0,99773

Figure 1. Courbes d'étalonnage pour les métaux lourdes

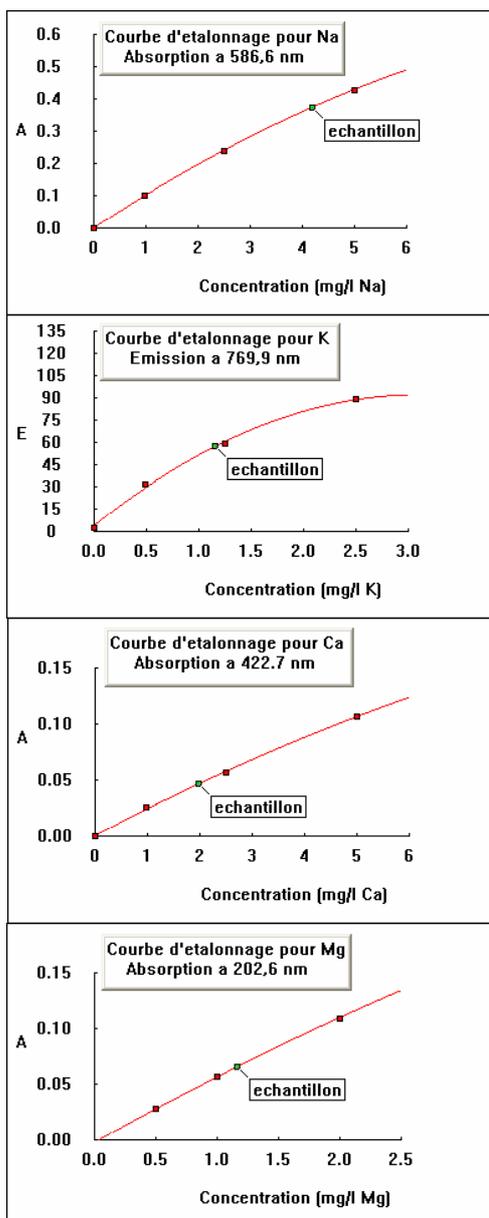
Tableau 5. Résultats obtenues par l'analyse de Na, K, Ca et Mg (rapporté à la boue séchée)

Ion	C _{det.} mg/L	F	Contenu (g %)	Ion	C _{det.} mg/L	F	Contenu (g %)
Na	4,2085	1000	0,8417	Ca	2,0195	100	0,04039
K	1,1605	100	0,02321	Mg	1,1745	500	0,11745

Les résultats de l'analyse des résidus des pesticides organochlorurates et organophosphoriques sont présente dans les tableaux 6 et 7.

Tableau 6. Les résultats de l'analyse des résidus de pesticides organochlorurates (rapporté à la boue séchée)

No.	Pesticide	Temps de rétention (min)	Echantillon 1 (ppm)	Echantillon 2 (ppm)	Echantillon 3 (ppm)
1.	α-HCH	11.485	0,0027	0,0008	0,0008
2.	δ-HCH	12.442	0,0073	0,0018	0,0018
3.	γ -HCH	12.250	Abs	0,2749	0,2848
4.	Aldrin	14.289	0,0017	0,1933	0,018
5.	Mirex	19.275	0,0272	0,0034	0,0365
6.	op DDE	15.290	0,0034	0,0038	Abs



Equation de la courbe d'étalonnage:
 $A = -4,144.10^3 C^2 + 1,06710^{-1} C + 1,79310^{-4}$

Coefficient de détermination = 1

Equation de la courbe d'étalonnage:
 $E = -9,060 C^2 + 5,670.10 C + 3,954$

Coefficient de détermination = 0,998

Equation de la courbe d'étalonnage:
 $A = -5,709.10^{-4} C^2 + 2,406.10^{-2} C + 1,254.10^{-3}$

Coefficient de détermination = 0,9993

Equation de la courbe d'étalonnage:
 $A = -2,893.10^{-3} C^2 + 6,157.10^{-2} C - 1,994.10^{-3}$

Coefficient de détermination = 1

Figure 2. Courbes d'étalonnage pour les métaux légers

Tableau 7. L'analyse des résidus de pesticides organophosphoriques (rapporté à la boue séchée)

No.	Pesticide	Temps de rétention (min)	Echantillon 1 (ppm)	Echantillon 2 (ppm)	Echantillon 3 (ppm)
1.	Phosdrin	8.176	Abs	Abs	Abs
2.	Phorate	10.272	Abs	Abs	Abs
3.	Disulfoton	11.087	Abs	Abs	Abs
4.	Methyl parathion	11.651	Abs	Abs	Abs
5.	Ronell	11.853	Abs	Abs	Abs
6.	Malathion	12.129	Abs	Abs	Abs
7.	Parathion	12.296	Abs	Abs	Abs

*Echantillon 1 – extraite de boue sèche en méthanol effectué à froid

*Echantillon 2 – extraite de boue sèche en en éther éthylique effectué à froid

*Echantillon 3 – extraite de boue sèche en méthanol effectué à chaud

CONCLUSIONS

Dans les expériences effectuées on a obtenu les suivants:

- la boue sapropélique de Tekirghiol est bien hydratée (71,16 %) et riche en substances minérales (20,96 %) ;

- en ce qui concerne la teneur minérale, on a trouvé des concentrations importantes pour: Na, Mg et Ca et aussi on a trouvé des micro-éléments (Fe, Cu, Zn, Cd, Pb) ;

- la boue ne contient pas des pesticides organo-phosphoriques et les pesticides organochlorurés se trouvent en traces.

Les analyses effectuées ont confirmé l'état bon, non altéré du gisement, les données étant comparables avec celles de 40 ans.

REMERCIEMENTS

Cette étude représente une partie du projet du Grant de l'Académie Roumaine 119/2005 ayant comme thème de recherche l'effet condro-protecteur et anti-inflammatoire de la boue sapropélique de Tekirghiol.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Diaconescu, E., Anghelopol, C., Dumitrescu, C.: *Apele minerale și nămolurile terapeutice din R.S.R.*, Ed. Medicală, București, pag 517 – 526, **1973**.
2. Stevenson, F.J., *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*, 2nd edn., Wiley, New York, **1994**.
3. Hayes, M.H.B., MacCarthy, P., Malcolm, R.L., Swift, R.S., *Humic Substances II: In Search for structure*, Wiley, Chichester, **1989**.
4. Caraglia, M., Beninati, S., Giuberti, G., D'Alessandro, A.M., Lentini, A., Abbruzzese, A., Bove, G., Landolfi, F., Rossi, F., Lampa, E., Constantino, M., *Experimental and Molecular Medicine*, **2005**, 37(5), 476-481
5. Strelkova, N.I., Vinnikova, A.A., *Zh Nevropatol Psikhiatr Im S S Korsakova*, **1988**, 88 (11), 49-51
6. Birghila, S., Dobrinas, S., *Environmental Engineering and Management Journal*, **2005**, 4 (2), 219-222,
7. * * * Farmacopeea Romana, Editia a-X-a, Editia Medicala, Bucuresti, **1993**
8. Fifield, F.W., Kealy, D., *Principles and Practice of Analytical Chemistry*, Fourth edition, Blackie Academic & Professional, **1995**
9. Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., *Fundamentals of Analytical Chemistry* Seventh Edition, **1991**