

Direction des Recherches Océaniques

Département Environnement Littoral

Programme REJETS URBAINS

LA MATIERE ORGANIQUE EXTRACTIBLE
ET LES LIPIDES

COMPOSITION DES EFFLUENTS

Application au site de MORLAIX

Guy BODENNEC, Michelle QUEMENEUR

et Yanic MARTY



IFREMER - Centre de Brest
 Dept. Environnement Littoral
 BP 70 29280 PLOUZANE
 Tél.: 98 22 40 40
 Tlx.: 940 627

DIRECTION ENVIRONNEMENT
 ET RECHERCHES OCEANIQUES

DEPARTEMENT ENVIRONNEMENT LITTORAL

AUTEUR(S) : Guy BODENNEC, Michelle QUEMENEUR et Yanic MARTY		CODE : N° DRO.EL-90.29
TITRE LA MATIERE ORGANIQUE EXTRACTIBLE ET LES LIPIDES Composition des effluents Application au site de Morlaix		Date : Décembre 1991 Tirage nb : 10 Nb pages : 50 Nb figures : 12 Nb photos : 0
CONTRAT (intitulé) N°		DIFFUSION Libre <input checked="" type="checkbox"/> Restreinte <input type="checkbox"/> Confidentielle <input type="checkbox"/>

RESUME La composition de la matière organique lipidique contenue dans les effluents brut et épuré de la station d'épuration de Morlaix a été déterminée au cours d'un cycle journalier. Elle est donnée par sa répartition en classes chimiques directement à partir de l'extrait organique brut et pour quelques échantillons en composés individuels dans les fractions acides gras et stéruls après hydrolyse des constituants lipidiques. Les flux journaliers et les rendements d'épuration ont été calculés pour chaque classe lipidique et comparés aux valeurs obtenues sur le site de Toulon.

ABSTRACT This report deals with the composition of lipidic organic matter in the raw and treated effluents from the urban treatment plant of Morlaix and its evolution during a daily cycle. The chemical characterization of the organic extract is given by its distribution in the lipidic classes and in individual compounds in the fatty acid and sterol fractions for some specific samples. The values of concentrations, fluxes and degree of removal in the plant for the soluble and particulate matter are discussed and compared with the corresponding data from the treatment plant of Toulon.

Mots-clés : Rejets urbains, matière organique lipidique, classes, acides

Key words : Domestic waste water, lipidic organic matter, classes, fatty acid



Ifremer Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer

SOMMAIRE

LA MATIERE ORGANIQUE EXTRACTIBLE ET LES LIPIDES

Avant-Propos	4
1. INTRODUCTION	5
1.1. Site d'étude et principales caractéristiques de la station d'épuration.....	5
1.2. Nature et origine des effluents	6
2. METHODES EXPERIMENTALES	8
2.1. Echantillonnage	8
2.2. Protocoles analytiques	8
2.2.1. Analyse par familles chimiques.....	8
2.2.2. Analyse par composés individuels	9
2.3. Expression des résultats	10
3. COMPOSITION DES EXTRAITS ORGANIQUES EN FAMILLES CHIMIQUES	12
3.1. Les concentrations en MOES.....	12
3.1.1. Effluent brut	12
3.1.2. Effluent épuré	14
3.2. Les concentrations dans les différentes familles chimiques.....	16
3.2.1. Effluent brut	16
3.2.2. Effluent épuré	19
3.3. Comparaison des flux d'entrée et de sortie de station	26
3.4. Comparaison des niveaux mesurés sur les sites de Morlaix et de Toulon.....	27

4. ANALYSE DETAILLEE DES FRACTIONS ACIDES GRAS ET STEROLS.....	30
4.1. Les concentrations en acides gras.....	30
4.1.1. Effluent brut	30
4.1.2. Effluent épuré.....	34
4.2. Les concentrations en stérols	36
4.2.1. Effluent brut	36
4.2.2. Effluent épuré.....	38
4.3. Comparaison des niveaux mesurés sur les sites de Morlaix et de Toulon.....	39
4.3.1. Comparaison des teneurs globales.....	39
4.3.2. Comparaison des teneurs individuelles	40
Bibliographie	47

AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé dans le cadre du programme IFREMER sur l'impact des rejets urbains en milieu marin animé par J.F. Guillaud. Il s'intègre dans la partie développée par A. Aminot portant sur la caractérisation chimique des effluents brut et épuré de la ville de Morlaix (Nord-Finistère) au cours d'un cycle journalier.

L'échantillonnage d'effluent a été effectué toutes les trois heures en entrée et en sortie de station d'épuration entre le lundi 21 avril (16 h) et le mardi 22 avril (14 h). L'étude de la composition des effluents en éléments nutritifs et dans les formes globales de la matière organique a fait l'objet d'un précédent rapport (Aminot et *al.*, 1989). Pour chaque paramètre analysé, la discussion a porté sur les mesures de concentration, de flux et de taux d'élimination dans les phases dissoute et particulaire.

Ce présent document concerne l'analyse de la composante lipidique des effluents extractible par solvants et de son évolution sur une période de 24 h. Les extraits organiques ont été caractérisés par leur répartition en familles chimiques et plus finement pour certains échantillons en composés individuels dans les familles des acides gras et des stérols. Une analyse aussi complète de la fraction lipidique apparaît nécessaire pour prédire l'impact éventuel des rejets sur l'écosystème marin par une meilleure connaissance des processus de transport physique et de transformation physico-chimique et biologique des contaminants.

Nous remercions A. Aminot et J.F. Guillaud pour l'organisation générale des opérations de prélèvement, l'informatisation des données et le calcul des débits et des flux d'effluents. Nos remerciements s'adressent également à E. Baron pour les opérations de prélèvement et de filtration sur le site des échantillons utilisés pour la caractérisation des extraits organiques en familles chimiques. La présentation du document doit beaucoup au soin apporté par S. Maria.

1. INTRODUCTION

Ce document s'insère dans un ensemble de mesures physico-chimiques effectuées sur les fractions dissoutes et particulaires des effluents de la station d'épuration de Morlaix pour appréhender la composition chimique des rejets et leur variabilité au cours d'un cycle journalier (Aminot et *al.*, 1989).

Il concerne principalement l'analyse des constituants lipidiques par familles chimiques complétée pour quelques échantillons particuliers par une caractérisation en composés individuels dans les familles des acides gras et des stérols.

Les effluents urbains sont caractérisés par une forte composante organique se présentant sous formes dissoute, particulaire ou colloïdale ; chaque forme pouvant avoir une composition chimique différente. De ce fait, le comportement d'un composé dans le milieu récepteur pourra être différent selon le degré de dilution du rejet, sa nature chimique et la forme (libre ou combiné, dissous ou particulaire) sous lequel il est rejeté. En particulier, le devenir des polluants chimiques et bactériens dissous dans la masse d'eau ou fixés sur les particules fines apparaît fortement influencé par le type et l'état de la matière organique présente.

Actuellement, la charge organique des effluents est estimée, dans les stations d'épuration, par les mesures globales de DBO₅, DCO, MES et parfois des teneurs en substances extractibles au chloroforme (SEC). Ces données utiles pour le traitement des eaux ne conduisent pas à une réelle information sur la composition chimique des effluents. Aussi, en complément des mesures globales par éléments (C, N, P) ou par classes de composés (glucides, lipides, protides), une caractérisation plus fine de la matière organique en constituants individuels peut s'imposer pour appréhender au mieux les processus de transport et d'évolution des rejets dans le milieu récepteur. Cette nécessité se justifie notamment pour la fraction lipidique des effluents, qui présente une grande diversité de composés dont certains comme les acides gras et les stérols peuvent être utilisés comme traceurs chimiques dans les études d'impact de pollution urbaine ou agricole.

1.1. SITE D'ETUDE ET PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DE LA STATION D'EPURATION

La station d'épuration de Morlaix (Nord-Finistère) est située sur la rive droite de la rivière de Morlaix, en tête d'estuaire, à proximité du bassin à flot. Construite en 1975 sur la technique d'épuration biologique par boues activées, elle possède deux filières identiques de traitement fonctionnant en parallèle, comprenant chacune, après le prétraitement des effluents (dégrillage, dessablage, dégraissage), un décanteur primaire, un bassin d'aération, (boues activées) et un décanteur secondaire (Guillaud, 1988). Actuellement, la capacité de traitement de la station s'avère insuffisante pour épurer la totalité des effluents collectés dans le réseau d'assainissement, principalement en raison de l'importance des apports d'eaux parasites provenant des infiltrations du bassin à flot et de l'intrusion d'eau pluviale en périodes de fortes pluies.

Aussi, pour assurer le bon fonctionnement hydraulique de la station des quantités importantes d'effluent brut sont en permanence déversées directement dans la rivière de Morlaix. Pendant le cycle journalier étudié (21–22 avril 1986), sur un volume total de 8 200 m³ d'effluent brut collecté, 3 330 m³ soit 41 % ont été évacués sans traitement dans la rivière de Morlaix par un déversoir d'orages situé en tête de station. Ce système de dérivation amortit notablement les fluctuations des débits d'effluent traité en station au cours d'un cycle journalier. Pendant cette étude, le débit moyen a été de 205 ± 35 m³/h avec un maximum de 244 ± 11 m³/h entre 14 et 20 h, le 21 avril, et un minimum nocturne de 172 ± 7 m³/h entre 2 et 7 h, le 22 avril. Pour un débit de 250 m³/h, le temps de séjour des effluents dans la station serait de l'ordre de 11 heures (Guillaud, 1988). Ce temps de séjour, élevé en station, entraîne un amortissement des fluctuations du débit d'effluent traité autour de 196 ± 25 m³/h à l'exception d'un maximum de 256 m³/h noté vers 20 h. Cette surcharge hydraulique occasionnée par une pointe d'apport d'eaux pluviales a provoqué un débordement des décanteurs secondaires avec pour conséquence un déversement de boues dans le circuit d'eau épurée. Cet incident de fonctionnement a profondément modifié la nature et la composition de l'échantillon (Ech. 2 S) prélevé en sortie de station à 20 h. Une description plus complète du fonctionnement de la station est donnée par ailleurs (Guillaud, 1988 ; Aminot et *al.*, 1989).

1.2. NATURE ET ORIGINE DES EFFLUENTS

La station d'épuration est raccordée au réseau d'assainissement de la ville de Morlaix et à un abattoir de bovins et porcins dont elle reçoit les eaux usées après traitement primaire sommaire. Les rejets de l'abattoir apparaissent dominants dans l'effluent brut prélevé à 1 h du matin (Ech. 4 E) marqué par une coloration rougeâtre et par des charges élevées en MES (275 mg/l), DBO₅ (355 mg/l), DCO (836 mg/l). A l'exception de cet échantillon, les autres prélèvements d'effluents brut ont une coloration peu prononcée. Pour ces échantillons, la valeur moyenne du rapport DCO/DBO₅ ($2,7 \pm 0,7$) reflète la composition typique d'une eau usée urbaine à forte dominante organique (Metcalf and Eddy, 1979).

Dans les rejets domestiques, la composante organique est constituée par un nombre élevé de composés regroupés dans les classes : lipides, protides et glucides. Sur le plan quantitatif, les lipides représentent entre 23 et 52 % de la matière organique totale des effluents urbains (Hunter et Hevkelekian, 1965). Ils proviennent de différentes sources d'apport telles que :

- les eaux ménagères (cuisine, vaisselle) avec ses déchets alimentaires riches en corps gras (triglycérides d'acides gras) ;

- les eaux d'évacuation des matières urinaires et fécales contenant dans la fraction lipidique des teneurs élevées en acides organiques (acétique, propionique, urique, lactique, glutamique), en stérols (cholestérol, coprostanol), en esters (triglycérides, phospholipides...)

– les eaux de toilette et de lessive avec sa composante savon (sels d'acides gras) et détergents anionique qui après perte du groupement polaire par hydrolyse se comportent comme des acides gras (Lundahl, 1974 ; Pierson et *al.*, 1980).

En plus de ces substances provenant principalement des aliments consommés et de leurs produits de dégradation physico-chimique et bactérienne, les effluents urbains pourront contenir des quantités notables de composés plus difficilement dégradables provenant :

– des rejets de type industriel riches en produits de dégraissage (solvants chlorés, détergents ...) et hydrocarbures (huile de vidange et de chauffage) ;

– des eaux pluviales avec leurs apports liés au retombées atmosphériques et au lessivage des surfaces imperméabilisées (résidus d'hydrocarbures, pigments chlorophylliens des débris végétaux...).

2. METHODES EXPERIMENTALES

2.1. ECHANTILLONNAGE

L'échantillonnage a été réalisé toutes les trois heures au cours du cycle journalier étudié (21–22 avril 1986) en entrée (effluent brut) et en sortie de station (effluent épuré) à partir d'un prélèvement de 30 à 50 l commun à l'ensemble des intervenants. Il a débuté à 16 h pour l'effluent brut et à 17 h pour l'effluent épuré. Le décalage d'une heure entre les prélèvements des deux types d'effluents a permis de réaliser le prétraitement immédiat des échantillons et leur conditionnement selon le protocole précédemment décrit (Aminot et *al.*, 1989) après séparation des fractions dissoute et particulaire.

2.2. PROTOCOLES ANALYTIQUES

Les analyses ont été effectuées sur les fractions dissoute et particulaire des effluents en adoptant deux protocoles opératoires différents. Les résultats obtenus ont permis une caractérisation complémentaire de la matière organique des effluents extractible par solvants (MOES) basée sur la composition en :

- familles chimiques (hydrocarbures, acides et alcools gras, phtalates et dérivés d'acides gras) par chromatographie sur couche mince (CCM) directement à partir de l'extrait brut ;
- constituants individuels dans les familles des acides gras et des stérols après hydrolyse de l'extrait lipidique en combinant les capacités analytiques des chromatographies liquides et gazeuse.

2.2.1. Analyse par familles chimiques

Le protocole utilisé comprend les opérations suivantes :

- séparation des fractions dissoute et particulaire par filtration sur GF/C (Whatman), 90 mm de diamètre (porosité # 1,2 μm), sur des volumes d'effluent brut voisins de 0,8 l et épuré de 1,8 l.
- Extraction au sonificateur (SONICS MATERIALS 50 W) du matériel particulaire en présence de chloroforme puis de dichlorométhane (2 fois).
- Extraction de la fraction dissoute au chloroforme puis au dichlorométhane au pH de l'échantillon ($7,3 \pm 0,3$) puis à pH = 2. Après traitement habituel (Aminot et *al.*, 1986), la matière organique extractible est quantifiée par gravimétrie séparément sur le matériel particulaire (MOESP) et dissous (MOESD).

Analyse par chromatographie sur couche mince (bâtonnets de silice type II) associée à une détection par ionisation de flamme (appareil Iatroscan MK III).

– Quantification par rapport à des étalons de produits purs représentatifs des différentes familles chimiques classées.

La séparation chromatographique est réalisée en faisant migrer les extraits déposés sur les bâtonnets (chromarods) successivement dans trois éluants de polarité croissante avec une analyse partielle des constituants après chaque élution selon la technique développée par différents auteurs (Innis and Clandinin, 1981 ; Delmas et *al.*, 1984 ; Parrish and Ackman, 1985). Les conditions de séparation (durée de l'élution, composition de l'éluant...) ont été définies à partir de produits purs pris individuellement puis en mélange. Les étalons ont été choisis dans la gamme C₁₆-C₂₀ correspondant au type de chaîne carbonée habituellement rencontré dans les constituants organiques des effluents urbains et de l'eau de mer (Quéméneur et Marty, 1986 ; Delmas et *al.*, 1984). Les différentes familles de lipides se séparent en fonction de leur polarité par rapport à la silice et à l'éluant. Le protocole analytique utilisé (conditionnement des bâtonnets de silice (chromarods), technique de dépôt des extraits et de développement) est proche de celui décrit par Delmas et *al.* (1984). Les familles chimiques identifiées dans les extraits sont indiquées dans le tableau I avec les étalons de quantification correspondants d'après l'ordre de leur élution dans les systèmes de solvants utilisés. Les concentrations sont exprimées en équivalents étalon de référence. Les résultats sont donnés avec une incertitude inférieure à 15 % sur une moyenne de 5 analyses. La précision apparaît moindre pour la quantification des constituants monoglycérides (MG) + pigments chlorophylliens (PIG) et des phospholipides cholines (PC) difficilement séparables de la fraction polaire non éluee (acides aminés, éther oxydes, lipoprotéines ...).

2.2.2. Analyse par composés individuels

La caractérisation des lipides particuliers et dissous en composés individuels a été effectuée par Quéméneur et Marty (1986) dans le cadre d'un contrat IFREMER/UBO (contrat 85-434009). L'extraction des lipides est réalisée selon la méthode de Bligh et Dyer (1959). Le protocole analytique utilisé comporte les étapes suivantes :

- Hydrolyse et estérification (BF₃ -MeOH) de l'extrait organique.
- Séparation en familles de lipides simples par chromatographie liquide haute performance (CLHP).
- Caractérisation en constituants individuels dans les familles des acides gras et des stérols par chromatographie en phase gazeuse (CPG) sur colonne capillaire selon les conditions opératoires précédemment décrites (Thoumelin, 1988). Compte tenu de la

longueur du protocole analytique, l'analyse a porté uniquement sur deux échantillons d'entrée (Ech. 6 E et 7 E) et de sortie (Ech. 6 S et 7 S) caractérisés par une faible et forte charge organique et sur deux échantillons (Ech. E m et S m) regroupant les extraits des autres échantillons. Il est à noter que ce protocole comporte une étape d'hydrolyse de l'extrait organique dans le but de transformer les lipides complexes (esters d'acides gras, esters de stérols et du glycérol, phospholipides ... en lipides simples (acides gras, alcools gras, glycérols, stérols). Aussi, si ce protocole analytique conduit à une caractérisation fine des fractions acides gras et stérols (libres et combinées) en constituants individuels, il fait perdre l'information donnée par la connaissance de la composition initiale organique dans les différentes familles lipidiques.

TABLEAU I :

Conditions d'élution et étalons utilisés en chromatographie CCM.

Eluant	Familles chimiques	Etalon correspondant
Hexane/éther/HCOOH 97/2/1 (Durée 30 min)	Hydrocarbures saturés + aromatiques (HC) Esters de stérols et d'acides gras (esters) Acides gras libres (Ac. GL)	Eicosane + naphtalène (1/1) Palmitates de cholestérol et de stéaryle (1/1) Acide palmitique
Hexane/éther/HCOOH 79/20/1 (Durée 30 min)	Triglycérides (TG) Phtalates (Pht.) Alcools gras (ALC) Stérols (stérols) Diglycérides (Digly.)	Tripalmitine n-dibutyl phtalate Octadécanol-1 Cholestérol Dipalmitine
Chloroforme/méthanol/eau 68,5/29/2,5 (Durée 30 mn)	Monoglycérides + chlorophylles (Monogly. + Pig.) Phospholipides éthanol amine (PE) Autres phospholipides + divers (PC + divers)	Monopalmitine + chlorophylle Phosphatidyl-éthanol amine dipalmitoyle Phosphatidyl-Choline dipalmitoyle

2.3. EXPRESSION DES RESULTATS

La composition des effluents en acides gras et stérols individuels sera exprimée en microgrammes par litre ($\mu\text{g/l}$). La caractérisation de l'extrait lipidique en familles chimiques a été effectuée sur tous les échantillons prélevés au cours du cycle journalier. Comme pour les autres paramètres descriptifs du matériel dissous et particulaire des effluents, les résultats seront présentés séparément en termes de concentration pondérale (mg/l) et de flux mesurés en entrée et en sortie de station sur une période de 24 h.

Le calcul des flux a été fait par Aminot à partir de l'expression :

$$F_{\text{journalier}} = \sum_{i=1}^8 C_i \left(\sum_{j=-1}^{+1} D_{i,j} \right) Dt$$

avec $Dt = 1$ h, C_j et D_j la concentration et le débit d'effluent supposés constants pendant la période de 3 h centrée sur l'heure de prélèvement.

A partir de déterminations de flux, on peut déduire les informations suivantes (Aminot et *al.*, 1989) :

$$\text{-- taux d'abattement de la station : } \frac{F_3 - F_4}{F_3} \times 100 ;$$

$$\text{-- taux global d'épuration des effluents : } \frac{F_3 - F_4}{F_3} \times 100 ;$$

avec F_1 : flux total d'effluent brut, F_2 : flux d'effluent brut by-passé, F_3 : flux d'effluent brut admis en station, F_4 : flux d'effluent épuré.

$$F = \sum_{i=1}^8 C_1 \left(\sum_{j=-1}^{+1} D_{i,j} Dt \right)$$

Pour tenir compte de l'incident de fonctionnement de la station noté à 20 h (surverse de boues), le calcul du flux d'effluent épuré (F_4) a été effectué en adoptant pour ce prélèvement (t) la composition moyenne de la fraction particulaire dans les échantillons $t - 3$ h et $t + 3$ h.

3. COMPOSITION DES EXTRAITS ORGANIQUES EN FAMILLES CHIMIQUES

La matière organique extractible par solvants (MOES) représente une part importante de la composante organique des rejets urbains ; aussi, elle est couramment quantifiée dans les stations d'épuration par la mesure des substances extractibles au chloroforme (SEC). Les composés extraits sont essentiellement constitués par les lipides (alcools gras, acides gras et dérivés) et à un degré moindre par les hydrocarbures (huile de vidange, résidus de combustion), les phtalates (plastifiants) et les pigments chlorophylliens (débris végétaux) à l'exception des lipides à faible poids moléculaire trop hydrophiles ou volatils.

3.1. LES CONCENTRATIONS EN MOES

3.1.1. Effluent brut

Les variations au cours d'un cycle journalier des teneurs en MOES dans les fractions dissoute et particulaire sont représentées sur la figure 1.

Les concentrations mesurées évoluent entre 4 et 153 mg/l pour le particulaire et entre 1 et 25 mg/l pour le dissous en suivant le cycle classique des variations noté pour les autres paramètres de l'effluent brut (Aminot et *al.*, 1989). Les plus faibles valeurs sont mesurées entre 3 et 7 h du matin, période correspondant également au minima de débit en entrée de station (fig. 2). Dans la fraction dissoute, la matière organique extractible (MOESD) fluctue autour de $14,4 \pm 8,6$ mg/l avec un maximum vers 10 h (25 mg/l) attribuable à l'augmentation de l'activité domestique du début de journée. Dans la fraction particulaire, les teneurs en matière organique extractible (MOESP) présentent des variations nettement marquées au cours du cycle journalier avec des pointes de charge vers 1 h, 10 h, et 18 h. La concentration anormalement élevée en MOESP dans le prélèvement de 1 h (69 mg/l) est attribuable, d'après la coloration, aux rejets de l'abattoir. Elle est corroborée par les maxima observés entre autres dans les mesures de COP (108 mg/l), MES (275 mg/l), DBO₅ (355 mg/l), DCO (836 mg/l).

La matière organique extractible est essentiellement d'origine particulaire. Le rapport MOESP/MOESD suit sur une période de 24 h une évolution comparable à celle du rapport COP/COD (fig. 3). Si on exclut les valeurs de prélèvements 1 E et 2 E, la répartition des MOES entre les fractions particulaire et dissoute apparaît relativement constante avec un pourcentage en particulaire de 69 ± 9 % proche de celui mesuré pour le carbone particulaire ($61,6 \pm 6,3$ %). Malgré l'importance des fluctuations de charge organique dans l'effluent au cours du cycle étudié, la matière organique extraite du matériel particulaire représente une fraction relativement constante dans la composition des matières en suspension (23 ± 5 %), des pertes au four (29 ± 7 %) et du COP (39 ± 5 %) en excluant les valeurs des deux premiers prélèvements (Ech. 1 E et 2 E).

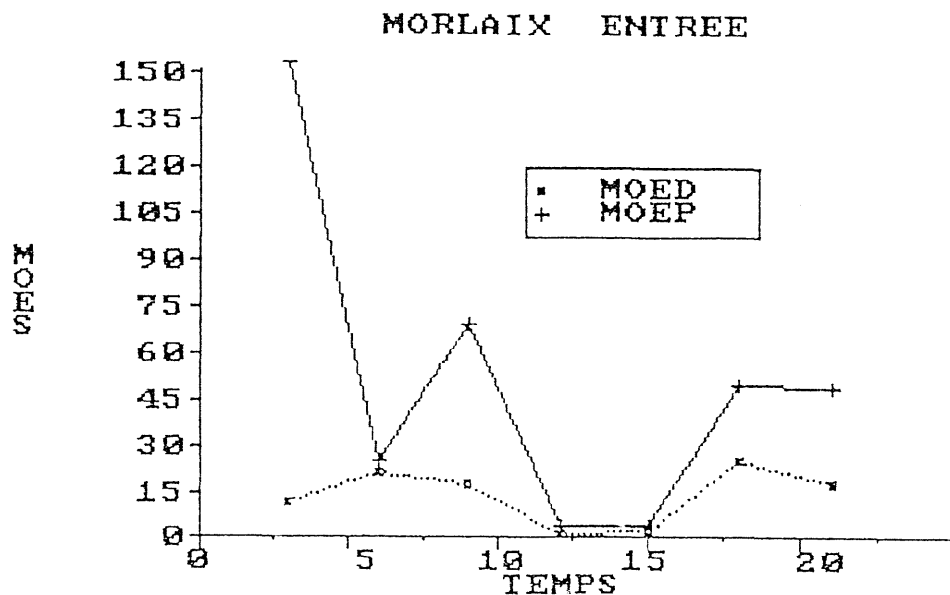


Fig. 1 Evolution des MOES dans les fractions dissoute et particulaire de l'effluent brut au cours du cycle journalier.

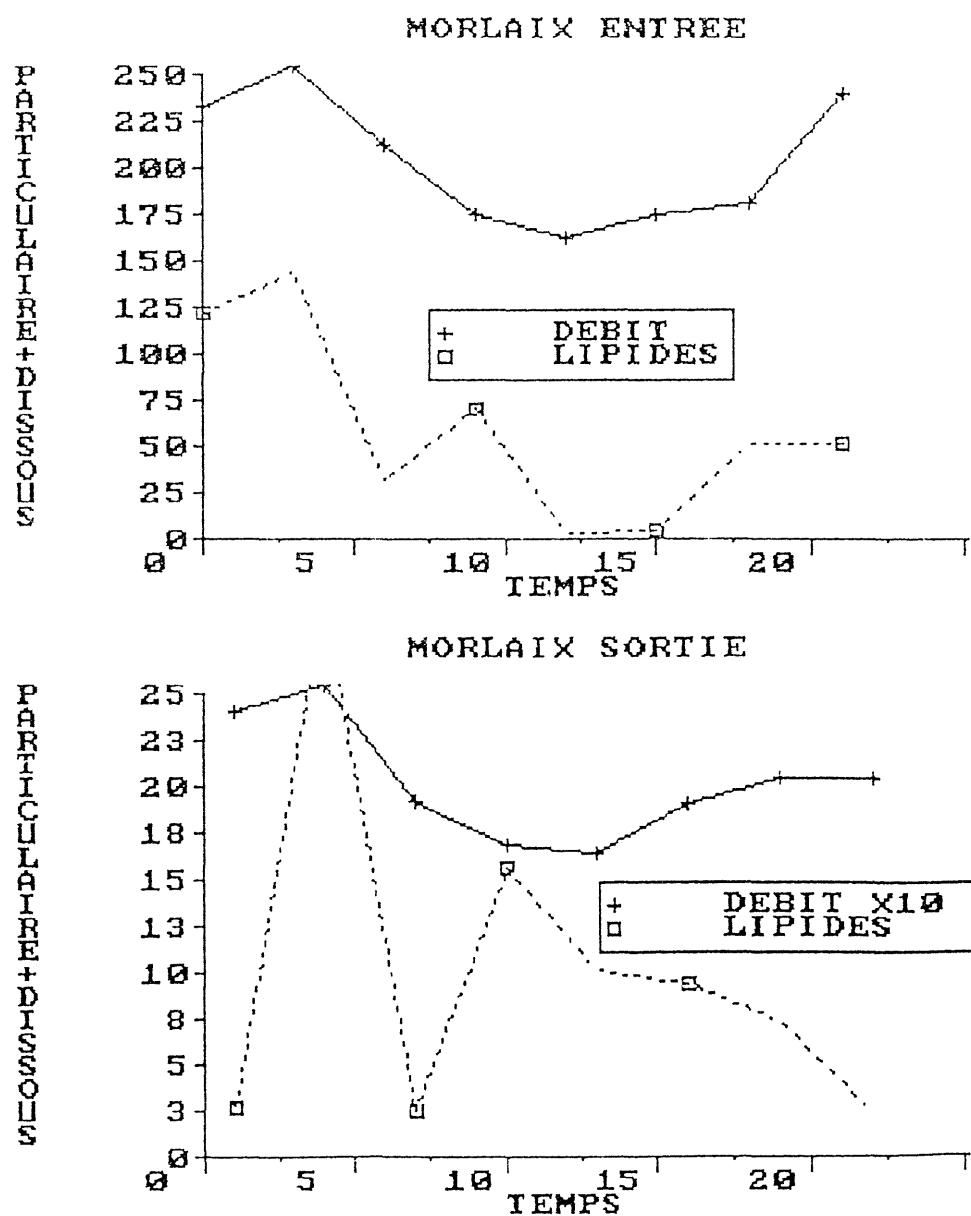


Fig. 2 Variations des teneurs en MOES et des débits en entrée de station sur un cycle journalier.

Par rapport aux déterminations des autres paramètres du matériel particulaire, les valeurs de MOESP pour ces deux échantillons apparaissent nettement surestimées probablement à cause d'une homogénéisation insuffisante du prélèvement commun au moment de l'échantillonnage ou d'une élimination incomplète des composés non-lipidiques co-extraits. A partir des droites de corrélation (fig. 4) MOESP/COP et MOESP/PF (pertes au four), on peut estimer les concentrations en MOESP des échantillons 1 E et 2 E autour de 55 mg/l et de 64 mg/l. Dans la suite de la discussion, ces valeurs ont été adoptées dans la détermination de la charge moyenne de l'effluent brut et du flux de la matière organique extractible (Aminot et *al.*, 1989).

3.1.2. Effluent épuré

Dans la phase dissoute, on note, au cours du cycle journalier, un nivellement des concentrations en MOESD autour de la moyenne $2,5 \pm 0,8$ mg/l (fig. 5), soit une valeur près de 6 fois inférieure à celle mesurée dans l'effluent brut ($14,4 \pm 8,7$ mg/l). Le passage dans la station d'épuration entraîne une diminution de l'importance des MOESD dans le COD entre l'effluent brut (53 ± 18 %) et l'effluent épuré (36 ± 12 %). Ce fait souligne l'élimination préférentielle dans la phase dissoute des MOES constituées principalement de lipides (composés hydrophobes) par rapport aux autres constituants organiques dissous (protides, glucides) plus solubles.

Dans la phase particulaire, les teneurs en matière organique extractible (MOESP) sont également fortement abaissées par rapport à l'effluent brut à l'exception d'une valeur élevée (38 mg/l) pour l'échantillon 2 S attribuable à la sortie accidentelle de boues provenant du décanteur secondaire. Sur l'ensemble du cycle journalier, les concentrations en MOESP sont relativement faibles (quelques mg/l), ce qui n'a pas permis d'obtenir par gravimétrie une précision suffisante pour les échantillons peu chargés prélevés entre 2 h et 8 h du matin. Les valeurs de MOESP adoptées pour ces échantillons (2,4 et 2,60 mg/l) sont déduites des mesures de matières en suspension (MES) et de pertes au four (PF) en adoptant les teneurs moyennes en MOESP de 31 % pour les MES et de 33 % pour les PF. Comme pour l'effluent brut, la matière organique extractible est majoritairement sous forme particulaire (2/3 particulaire pour 1/3 dissous).

Le traitement d'épuration biologique agit différemment sur les fractions dissoute et particulaire. L'élimination de la matière organique dissoute est principalement attribuable à l'activité épurative des bactéries des boues activées. Pour le matériel particulaire, l'efficacité du traitement biologique provient notamment du temps de séjour élevé en station (de l'ordre de 11 h) qui permet, en amortissant les fluctuations de charge, une bonne décantation du particulaire constitué en majorité par le floc bactérien. Aussi, il est normal de noter un comportement différent des MOESD et des MOESP dans la station. En sortie, on constate un enrichissement significatif en MOESP dans les MES, PF et COP d'une valeur de l'ordre de 25 % parallèlement à un appauvrissement en MOED dans le COD.

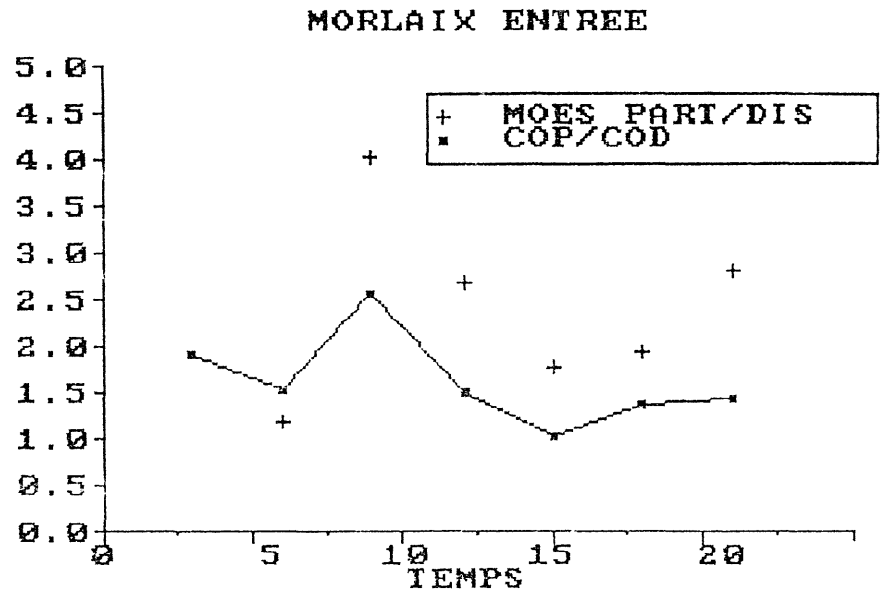


Fig. 3 Evolution sur un cycle journalier de la répartition des MOES et du carbone organique entre les fractions particulaire et dissoute de l'effluent brut.

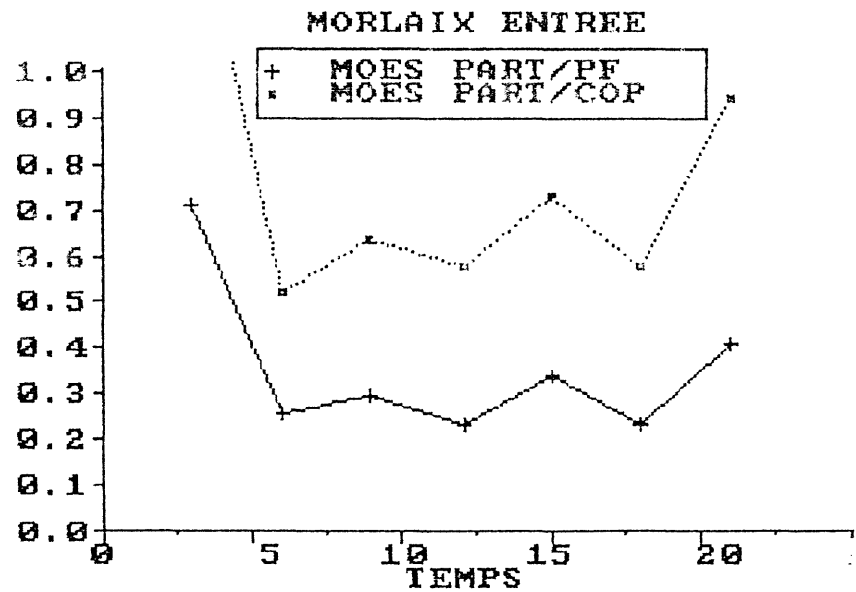


Fig. 4 Evolution sur un cycle journalier des rapports MOEP/PF et MOEP/COP de l'effluent brut.

Aussi, sur l'ensemble du cycle, la part de matière organique extractible dans la matière organique totale (caractérisée par $MO = 2 \text{ COT}$) reste relativement constante pour les deux types d'effluent. Elle se situe autour de $27 \pm 2 \%$ dans l'effluent brut et de $24 \pm 6 \%$ dans l'effluent épuré (fig. 6). Sous forme dissoute ou particulaire, la matière organique extractible est éliminée très efficacement dans la station. A partir des concentrations moyennes en MOESD et MOESP mesurées dans les effluents brut (14,4 et 39,7 mg/l) et épuré (2,5 et 3,6 mg/l), le rendement d'épuration serait de 83 % pour la fraction dissoute et de 91 % pour la fraction particulaire. Ces valeurs sont comparables à celles notées pour le COD (82 %) et le COP (93 %).

3.2. LES CONCENTRATIONS DANS LES DIFFERENTES FAMILLES CHIMIQUES

Les extraits organiques des fractions dissoute et particulaire ont été séparément analysés par chromatographie sur couche mince (Iatroscan) dans les familles chimiques suivantes : hydrocarbures (saturés + aromatiques), esters d'alcools gras et de stérols, acides gras, triglycérides, phtalates, alcools gras, stérols, diglycérides, monoglycérides + pigments végétaux, phospholipides + divers.

Notons que la méthode utilisée ne permet pas une séparation suffisante de certaines classes de composés qui seront quantifiés globalement. C'est le cas, d'une part, du groupe de composés élués en début de chromatogramme par le mélange $\text{CHCl}_3 / \text{M e O H} / \text{eau}$, pouvant contenir les monoglycérides, glycolipides et pigments chlorophylliens et, d'autre part, par les composés faiblement déplacés par cet éluant constitué par les phospholipides et autres lipides polaires non identifiés (lipoprotéines, éther-oxydes...).

Dans les extraits analysés, la fraction phospholipides apparaît majoritairement constituée par les esters phosphatidyl choline (PC) et à degré moindre pour les esters phosphatidyl éthanol-amine (PE). On note, pour certains échantillons, la faible migration des phospholipides PC qui se trouvent de ce fait confondus et quantifiés avec la fraction non éluee. Aussi, la fraction phospholipides peut se trouver surestimée.

3.2.1. Effluent brut

Le tableau II donne la répartition par familles chimiques de la matière organique extraite de l'effluent brut. Il rassemble les valeurs moyennées sur un cycle journalier des concentrations pondérales (mg/l) et relatives (pourcentage) avec les minima et maxima de concentration. L'analyse détaillée des MOES (particulaires + dissous) montre que la fraction non-lipidique : hydrocarbures + phtalates ne représente en poids que 7 % de l'extrait total. Les composés majoritaires sont constitués par les acides et alcools gras sous formes libre (lipides simples) et estérifiée (lipides combinés).

Tableau IIComposition de la matière organique extractible dans l'effluent brut de Morlaixau cours d'un cycle journalier(lundi 21 au mardi 22 avril 1986)

en gras : moyenne ; entre parenthèses : minima – maxima

Famille chimique	Fraction particulaire		Fraction dissoute	
	Concentration (mg/l)	%	Concentration (mg/l)	%
Hydrocarbures	1,1 (0,1 - 2,1)	3,3	0,3 (0,02 - 0,8)	3,1
Phtalates	1,0 (0,1 - 2,8)	3	0,8 (0,06 - 2,8)	8,2
<u>Lipides simples</u>				
Acides gras	7,5 (0,8 - 14)	22,8	1,8 (0,2 - 3,4)	18,6
Alcools gras	1,0 (0,1 - 2,9)	3	0,5 (0,03 - 1,0)	5,2
Stérols	0,3 (0,04 - 0,3)	0,9	0,1 (0,01 - 0,3)	1,0
<u>Lipides combinés</u>				
Esters	3,4 (0,2 - 5,6)	10,3	0,3 (0,06 - 0,5)	3,1
Triglycérides	6,6 (0,6 - 14,4)	20,1	1,6 (0,08 - 2,9)	16,5
Diglycérides	0,5 (0,01 - 1,6)	1,5	0,4 (0,01 - 0,7)	4,1
Monoglycérides + Pigments végétaux	7,2 (0,6 - 16,4)	21,9	2,6 (0,3 - 3,9)	27
Phospholipides + indéterminés	4,3 (0,4 - 10)	13,1	1,3 (0,1 - 2,7)	13,3
TOTAL	32,9 (3,8 - 69)	100	9,7 (0,9 - 15)	100

La composition de l'effluent brut apparaît relativement homogène sur une période de 24 h (fig. 7) avec un rapport des lipides combinés/simples égal à $2,8 \pm 1,5$ pour le particulaire et à $2,2 \pm 0,5$ pour le dissous (échantillon de 10 h exclu). Le matériel particulaire apparaît proportionnellement plus riche que le dissous en esters (+ 7%), en acides gras (+ 4%) et en triglycérides (+ 3%).

Les constituants organiques extraits de l'effluent brut se présentent sous forme particulaire dans une proportion comprise entre 74 % (alcools gras) et 84 % (hydrocarbures). Leurs concentrations suivent au cours du cycle journalier l'évolution notée pour les autres paramètres de la station de Morlaix (Aminot et *al.*, 1989) marquée notamment par un minimum nocturne très accentué entre 4 et 7 h du matin et par des maxima vers 1 h et autour des plages horaires 10–13 h et 16–19 h. La figure 8 montre à titre d'exemple les variations des teneurs en hydrocarbures, acides gras libres et triglycérides (particulaires + dissous) sur une période de 24 h.

Les hydrocarbures totaux (particulaires + dissous) ne représentent dans l'effluent brut que $3,3 \pm 0,7$ % du poids des MOES avec des concentrations variant entre 2,9 mg/l (13 h) et 0,16 mg/l (4–7 h) ; leur présence dans les rejets domestiques est liée aux activités industrielles et de transport de l'agglomération avec notamment en période de pluies le lessivage des parkings et des surfaces asphaltées chargées de résidus pétroliers.

Les acides gras libres (dissous + particulaires) constituent en moyenne 22 ± 6 % des MOES. Les concentrations fluctuent entre 17 mg/l et 1 mg/l avec des minima bien marqués à 22 h (4 mg/l) et en fin de nuit (1,2 mg/l).

Les triglycérides (particulaires + dissous) ont des teneurs comprises entre 15,7 mg/l (1 h) et 0,65 mg/l (7 h). Leur évolution au cours du cycle journalier est parallèle à celle des acides gras totaux avec des variations montrant des pointes de charge liées aux activités domestiques du début, milieu et fin de journée et à l'arrivée en station vers 1 h des eaux usées de l'abattoir (fig. 8). Dans les prélèvements analysés, les triglycérides comme les acides gras se présentent dans une proportion de 75 à 91 % sous forme particulaire. Aussi leur importance apparaît plus marquée dans la fraction particulaire des MOES avec des concentrations relatives dans l'effluent brut de 20 % (TG) et 23 % (acides gras), que dans le dissous où ils représentent respectivement 16 et 18 % des MOES.

La fraction regroupant les monoglycérides, pigments végétaux et glycolipides constitue 22 % de l'extrait organique du particulaire et 27 % du dissous. Les teneurs sont comprises dans le particulaire entre 16 mg/l (19 h) et 0,6 mg/l (4 h) avec pour valeur moyenne $7,2 \pm 5,3$ mg/l. Elles fluctuent dans le dissous autour de $3,4 \pm 0,7$ mg/l à l'exception des valeurs mesurées à 4 et 7 h (0,3 mg/l). Les monoglycérides proviennent comme les diglycérides de l'hydrolyse partielle des corps gras. Compte tenu de la faible importance des diglycérides ($1,9 \pm 1,5$ %) dans les MOES et de la forte coloration des extraits, cette fraction doit être principalement constituée par les pigments chlorophylliens provenant des déchets alimentaires et des végétaux transportés par les eaux pluviales.

Les autres lipides sont constitués par les esters (9 %) et les phospholipides (13 %) et à degré moindre par les alcools gras (3 %) et les stérols (1 %).

3.2.2. Effluent épuré

La matière organique extraite des échantillons prélevés en sortie de station au cours du cycle journalier a été caractérisée comme l'effluent brut par sa composition dans les différentes familles lipidiques. Le tableau III donne les concentrations moyennes, minima et maxima mesurées sur les fractions particulaire et dissoute des prélèvements. Les résultats présentés ne prennent pas en compte les valeurs obtenues sur le prélèvement de 20 h (Ech. 2 S) contaminé par la sortie accidentelle de boues. La figure 9 indique que cet échantillon se singularise par sa teneur élevée en acides gras particuliers, près de 30 fois supérieure à la moyenne des autres prélèvements. Le traitement par boues activées provoque une dégradation bactérienne de la matière organique se traduisant notamment par la formation d'acides gras insaturés et par l'hydrolyse des lipides combinés (triglycérides, esters, phospholipides) dans ses constituants acides gras. Cette même constatation n'apparaît pas dans la fraction dissoute qui a une composition chimique très voisine de celle des autres prélèvements du cycle journalier.

Sur l'ensemble des autres prélèvements on observe une stabilité des teneurs en extrait organique autour d'une valeur moyenne de $1,8 \pm 0,5$ mg/l dans la fraction particulaire et de $1,53 \pm 0,4$ mg/l dans le dissous. Par rapport aux concentrations moyennes mesurées dans l'effluent brut, ces niveaux correspondent à une diminution des teneurs d'un facteur 18 pour le particulaire et de 7 pour le dissous. Pour tous les constituants de l'extrait organique, le passage dans la station d'épuration favorise l'élimination de la fraction particulaire qui passe de 71 ± 9 % dans le brut à 59 ± 14 % dans l'épuré. En se basant sur la composition moyenne des effluents en entrée et en sortie de station, le taux d'abattement des constituants lipidiques serait de l'ordre de 93 ± 3 % pour le particulaire et de 85 ± 12 % pour le dissous. Ces rendements élevés d'épuration montrent l'efficacité du traitement biologique par boues activées pour l'élimination de la composante lipidique des eaux usées domestiques. Ils sont certainement favorisés à Morlaix par l'existence d'un "by-pass" en entrée de station qui amortit les fluctuations de débit et permet un temps de séjour des effluents dans les bassins de décantation de l'ordre de 11 heures. Les taux d'abattement mesurés dans le dissous sont moins élevés que dans le particulaire avec des valeurs comprises entre 93 % (alcools gras) et 53 % (esters). Cet écart reflète une certaine sélectivité dans l'élimination de constituants lipidiques du dissous attribuable notamment au processus de désagrégation progressive des particules organiques et des floccs bactériens dans les bassins de décantation. Les esters sont éliminés plus difficilement dans le dissous (53 %) que dans le particulaire (88 %). Ils apparaissent ainsi proportionnellement mieux représentés dans l'effluent épuré avec 23 % (fraction particulaire) et 9 % (fraction dissoute) des MOES que dans l'effluent brut (10 et 3 % des MOES). Il n'en est pas de même pour les triglycérides et les acides gras qui voient leur importance relative diminuer d'un facteur 3 dans la fraction particulaire de l'effluent après passage dans la station et rester constante dans le dissous. Comme pour l'effluent brut, les lipides polaires (monoglycérides + glycolipides + pigments végétaux) représentent les constituants majoritaires de l'extrait

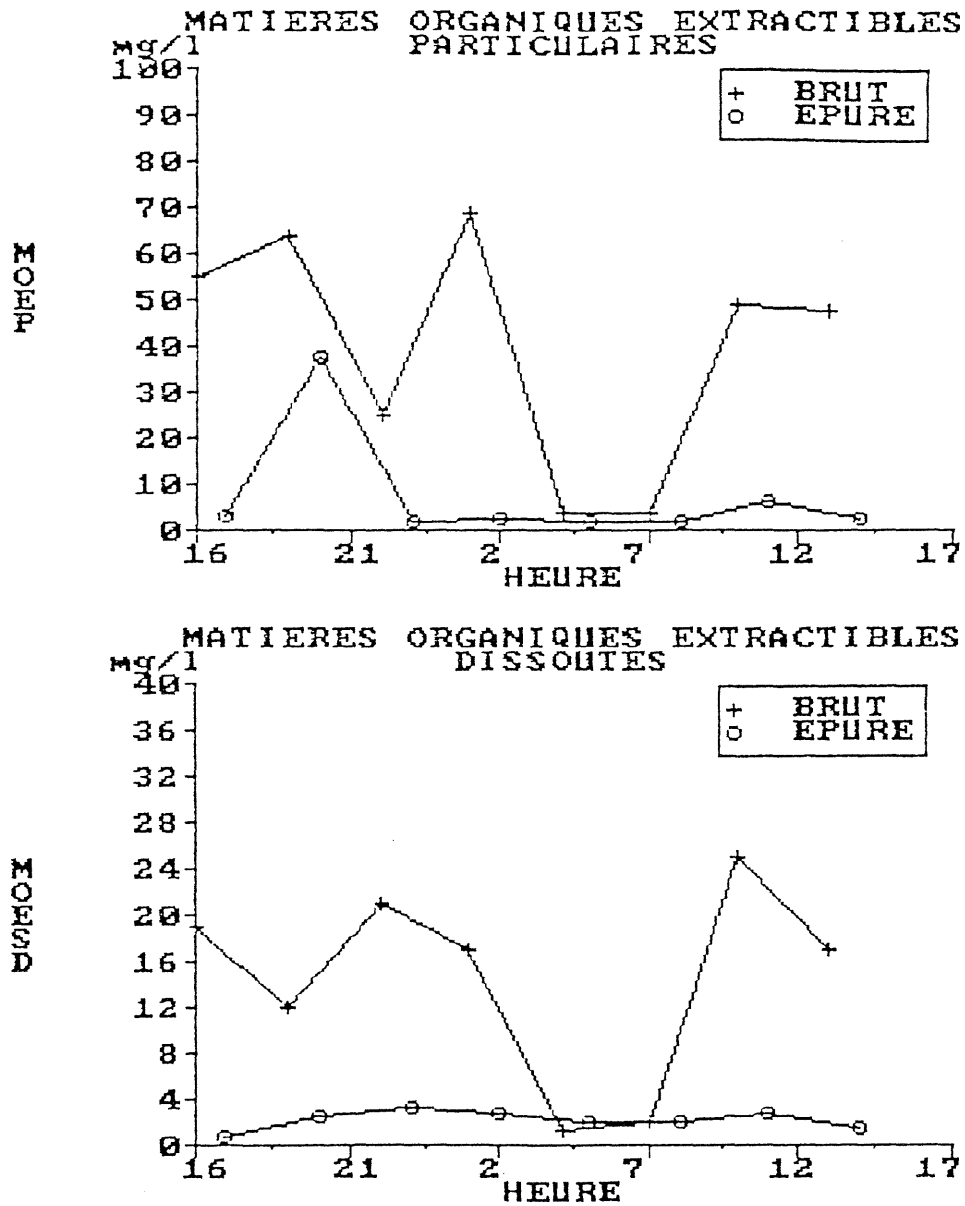


Fig. 5 Comparaison des cycles journaliers des MOEP et MOED dans les effluents brut et épuré.

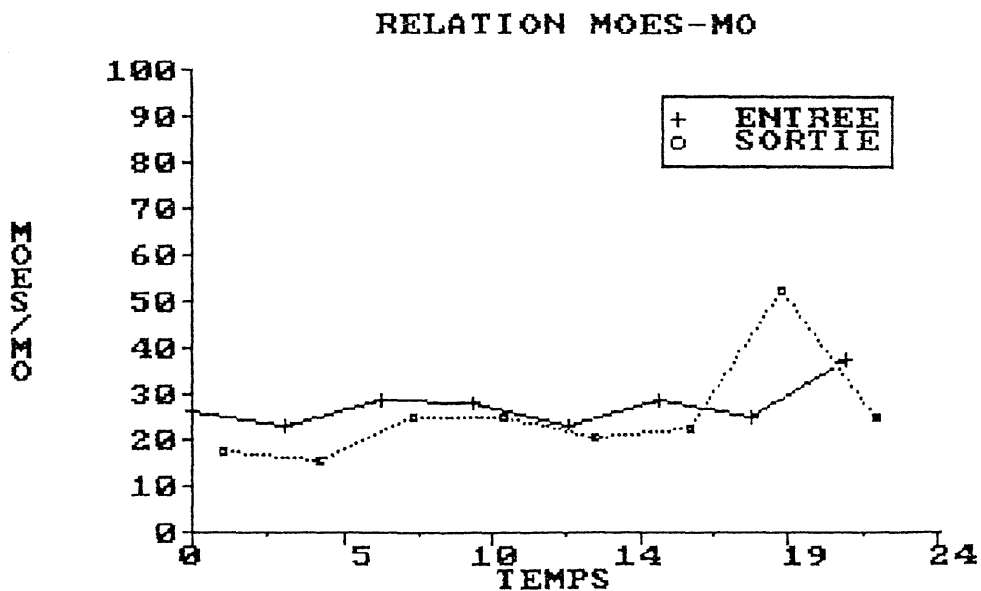


Fig. 6 Evolution sur un cycle journalier des rapports MOES/MO dans les effluents brut et épuré.

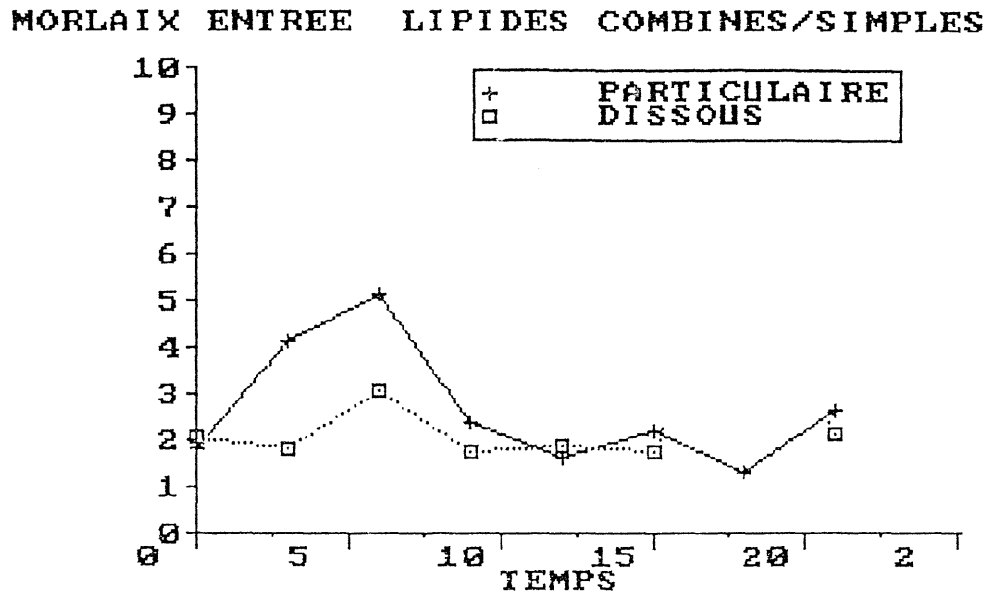


Fig. 7 Evolution sur un cycle journalier du rapport lipides combinés/lipides simples dans les fractions particulaire et dissoute de l'effluent brut.

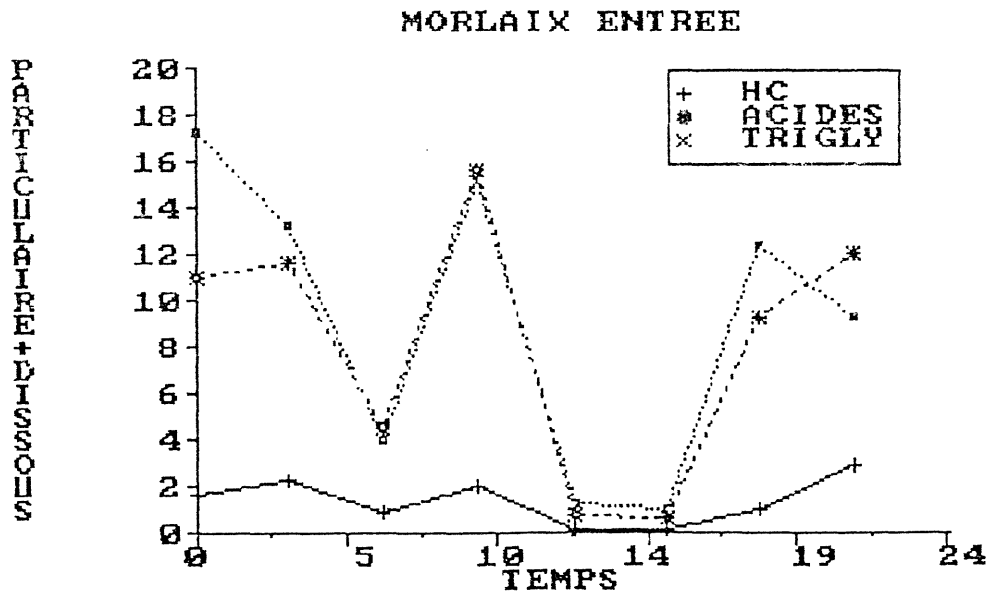


Fig. 8 Evolution sur un cycle journalier des teneurs (mg/l) en hydrocarbures, acides gras libres et triglycérides dans l'effluent brut.

Tableau IIIComposition de la matière organique extractible dans l'effluent épuré de Morlaixau cours d'un cycle journalier(lundi 21 au mardi 22 avril 1986)

en gras : moyenne ; entre parenthèses : minima - maxima

Famille chimique	Fraction particulaire		Fraction dissoute	
	Concentration (mg/l)	%	Concentration (mg/l)	%
Hydrocarbures	0,11 (0,03 - 0,18)	6,1	0,044 (0,01 - 0,07)	2,9
Phtalates	0,06 (0,01 - 0,09)	3,3	0,066 (0,01 - 0,22)	4,3
<u>Lipides simples</u>				
Acides gras	0,21 (0,1 - 0,36)	11,7	0,24 (0,09 - 0,37)	15,7
Alcools gras	0,04 (0,02 - 0,07)	2,2	0,035 (0,01 - 0,09)	2,3
Stérols	0,02 (0,01 - 0,04)	1,1	0,017 (0,01 - 0,04)	1,1
<u>Lipides combinés</u>				
Esters	0,41 (0,04 - 0,7)	22,9	0,14 (0,05 - 0,27)	9,1
Triglycérides	0,12 (0,05 - 0,16)	6,9	0,24 (0,04 - 1,2)	15,7
Diglycérides	0,03 (0,01 - 0,07)	1,7	0,06 (0,01 - 0,08)	3,9
Monoglycérides + Pigments végétaux	0,48 (0,2 - 0,8)	26,8	0,50 (0,3 - 0,7)	32,7
Phospholipides + indéterminés	0,31 (0,2 - 0,64)	17,3	0,19 (0,1 - 0,4)	12,4
TOTAL	1,79 (0,9 - 2,4)	100	1,53 (0,9 - 2,1)	100

Tableau IV :

Flux de matière organique extractible dans les effluents brut, épuré et by-passé de la station de Morlaix (lundi 21 au mardi 22 avril 1986)

Classe chimique	Flux entrant (kg/j)		Flux sortant (kg/j)		Taux d'abattement (%)		Rendement station (%)	Flux "by-passé" (kg/j) Dis. + Part.	Rendement global (%)
	Dissous	Part.	Dissous	Part.	Dissous	Part.			
Hydrocarbures	2.4	12	0.2	1.0	92	92	92	9.1	56
Phtalates	4.9	6.8	0.3	0.4	94	94	94	8.6	54
Acides gras	9.6	34	1.2	1.0	87	97	95	30	56
Alcools gras	2.7	5.1	0.08	0.3	97	94	95	5.7	55
Stérols	0.6	1.8	0.08	0.09	87	95	93	1.7	54
Esters	1.5	19	0.71	4.0	53	79	77	12	49
Triglycérides	8.6	37	2.5	0.9	71	97	92	30	56
Diglycérides	2.0	4.1	0.6	0.2	71	95	87	3.4	56
Monoglycérides + pigments végétaux	13.7	46	0.4	4.1	97	91	92	35	58
Phospholipides	6.8	29	1.2	2.3	82	92	90	21	57
MOES	73	206	11	16	85	92	90	188	54

N.B. : Le flux sortant est calculé en faisant abstraction de l'anomalie de fonctionnement de la station notée à 20 h.

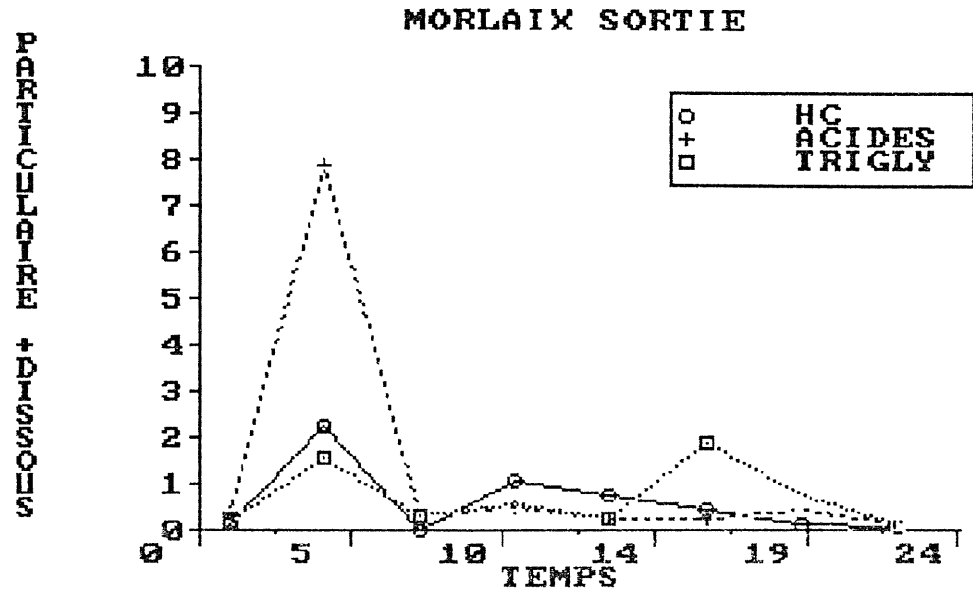


Fig. 9. Evolution sur un cycle journalier des teneurs (mg/l) en hydrocarbures, acides gras libres et triglycérides dans l'effluent épuré.

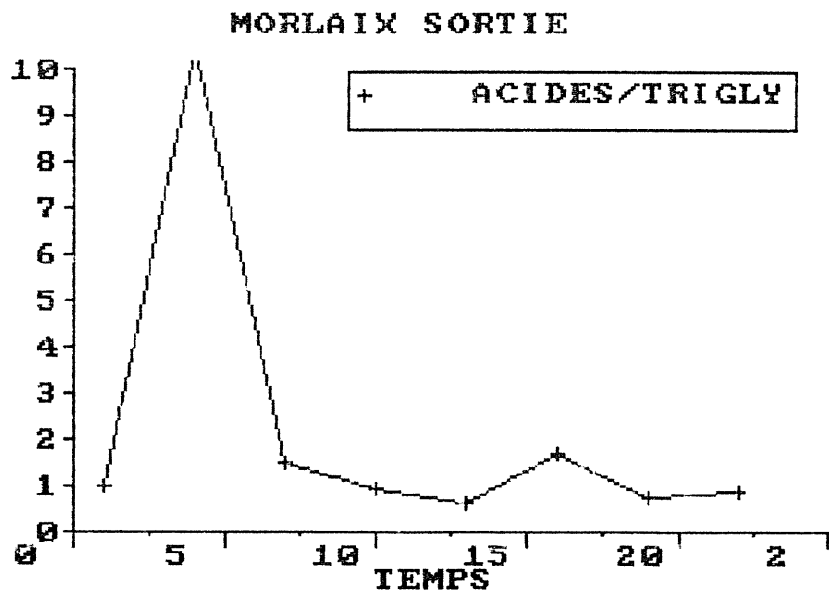
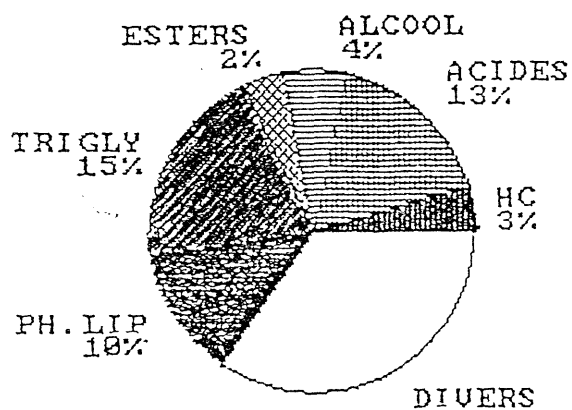


Fig. 9b Evolution sur un cycle journalier du rapport Acides/Triglycérides dans l'effluent épuré.

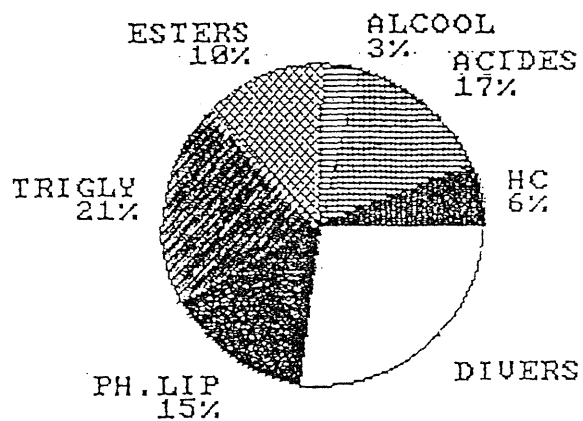
EFFLUENTS MORLAIX AVRIL*86

BRUT

DISSOUS

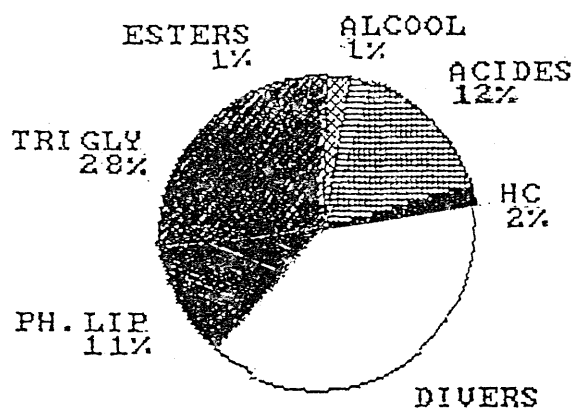


PARTICULAIRE



EPURE

DISSOUS



PARTICULAIRE

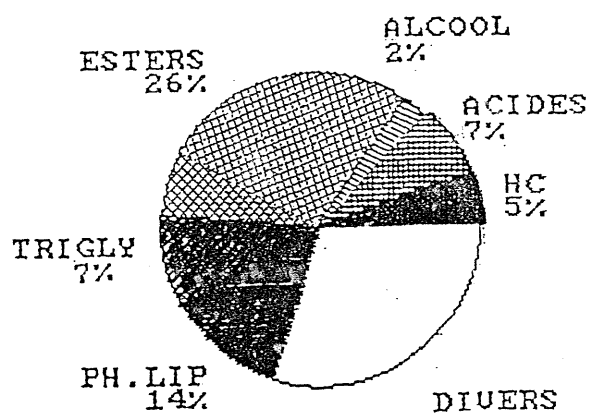


Fig. 10 Répartition des flux de constituants lipidiques dans les effluents brut et épuré.

organique de l'effluent épuré avec des teneurs dans le particulaire (27 %) et dans le dissous (36 %) légèrement supérieures à celles mesurées en entrée de station (22 et 27 %). Les autres constituants de l'extrait organique (phospholipides, alcools gras, stérols, diglycérides) sont représentés en proportions sensiblement égales dans les fractions particulaires et dissoutes des deux types d'effluents avec des valeurs respectivement comprises entre 13 et 17 % pour les phospholipides, 2 et 5 % pour les alcools gras et les diglycérides et autour de 1 % pour les stérols.

3.3. COMPARAISON DES FLUX D'ENTREE ET DE SORTIE DE STATION

Les flux moyens journaliers des constituants organiques extraits des effluents brut et épuré ont été calculés pour déterminer d'une part l'efficacité de la station pour ce type de composés et d'autre part la contribution de cette source d'apport dans les différents flux de matière organique arrivant dans la rivière de Morlaix.

Le tableau IV regroupe les valeurs de flux de matière organique extractible (MOES) et des constituants lipidiques des effluents brut, épuré et by-passé qui ont permis le calcul des taux d'abattement obtenus dans la station d'épuration. Les flux de MOES sont respectivement de 279 kg/j et 27 kg/j en entrée et sortie de station et de 188 kg/j dans l'effluent by-passé. Le taux d'abattement en MOES est de 90 % dans la station et seulement de 54 % si on tient compte de la portion d'effluent brut, déversé directement dans l'estuaire. Ces valeurs sont identiques à celles précédemment déterminées à partir des mesures de COT sur le taux d'abattement de la matière organique totale (Aminot et *al.*, 1989). On note l'élimination préférentielle du matériel particulaire (taux d'abattement moyen de $92,6 \pm 5$ %) par rapport au dissous (83 ± 14 %). Ces valeurs sont proches de celles déterminées précédemment à partir de la composition moyenne des effluents brut et épuré. Elles sont corroborées par l'importance moindre de la composante particulaire des MOES dans l'effluent épuré (66 %) que dans le brut (79 %). Les lipides constituent respectivement 80 et 73 % du flux de MOES dans les effluents brut et épuré et contribuent pour environ 21 % dans le flux de matière organique totale (calculé par la relation $MOT = 2 \times COT$). Les taux d'abattement varient pour les différentes classes lipidiques entre 97 % (acides gras, triglycérides) et 79 % (esters) dans la fraction particulaire et entre 97 % (alcools gras, monoglycérides + pigments végétaux) et 71 % (di et triglycérides) dans le dissous. On note donc une certaine sélectivité dans l'élimination des constituants de l'extrait organique qui doit se refléter dans la composition de l'effluent épuré. La figure 10 donne une représentation graphique de la répartition des constituants lipidiques dans les fractions particulaires et dissoutes des deux types d'effluents. Les principales modifications apparaissent dans la composition du matériel particulaire. Par rapport au flux des MOES, la proportion d'esters augmente de 10 % dans le brut à 26 % dans l'épuré tandis que celles des acides gras et des triglycérides diminue de 10 et 13 %. La composante organique de l'effluent épuré provient essentiellement de la biomasse bactérienne des boues (Aminot et *al.*, 1989) renfermant entre autre les lipides complexes des membranes cellulaires. On note ainsi que la fraction non identifiée dans les MOES passe de 12 % dans l'effluent brut à 23 % dans l'épuré avec notamment une proportion de 41 % du dissous.

Pour les composés identifiés dans les MOES, le taux d'abattement dans la station d'épuration est en moyenne de 91 ± 4 %. En réalité, ce chiffre relativement élevé, doit être corrigé pour tenir compte de la fraction de l'effluent brut déversé directement dans l'estuaire.

En effet, sur un total de $8\,200\text{ m}^3$ d'effluent collecté au cours du cycle journalier, $3\,300\text{ m}^3$ soit 40 % sont évacués sans traitement en entrée de station. En tenant compte de la charge lipidique de l'effluent by-passé, l'efficacité globale de l'installation peut être évaluée en comparant le flux de matière éliminé par la station au flux des effluents brut et by-passé. Pour les composés lipidiques identifiés dans les effluents, le rendement global du traitement des eaux collectées (brut traité + by-passé) serait seulement de 55 ± 2 %. Cette valeur doit être prise en compte pour évaluer l'impact réel de la station d'épuration de Morlaix dans la contamination en matière organique de l'estuaire.

Le flux total de lipides dans l'effluent brut (traité + by-passé) est de 360 kg/j ce qui correspond pour un nombre d'équivalent-habitants estimé à 21.300 (Aminot et *al.*, 1989) à un apport de $16,9\text{ g/j}$ par habitant. Cette valeur, nettement supérieure à celle déterminée à Toulon-Est ($10\text{ g/j/} \text{éq. ha.}$) reste dans les estimations (13 à 18 g/j par habitant) calculées à partir des données de Hunter (1971) reprises par Aminot et *al.* (1986). Par comparaison, le flux de glucides arrivant en entrée de station est de 400 kg/j ce qui correspond à un apport spécifique de 19 g/j par habitant (Aminot et *al.*, 1989).

3.4. COMPARAISON DES NIVEAUX MESURES A MORLAIX ET A TOULON

Nous avons comparé dans le Tableau V les concentrations moyennes en constituants lipidiques dans les effluents urbains de Morlaix (21 300 éq. hab.) et de Toulon-est (61 000 éq. hab.) ainsi que les flux journaliers émis par habitant et les rendements des stations d'épuration. Les prélèvements ont été réalisés au cours d'un même cycle journalier (lundi 16 h au mardi 14 h) en entrée et en sortie des stations. Ces dernières présentent des caractéristiques différentes liées principalement au type de traitement secondaire installé : biologique à boues activées à Morlaix et physico-chimique à Toulon, au volume moyen d'effluent traité : $300\text{ m}^3/\text{h}$ (Morlaix) et $530\text{ m}^3/\text{h}$ (Toulon), à la charge moyenne en MES : 162 mg/l (Morlaix) et 275 mg/l (Toulon) des effluents bruts. L'effluent brut de Morlaix apparaît nettement moins chargé en MES et en matière organique que celui de Toulon. Le rapport des concentrations moyennes de ces deux types d'effluent est de 0,6 pour les MES et 0,7 pour le COT. On note par contre que la contribution du carbone lipidique dans la matière organique des eaux usées est en moyenne 1,2 fois plus élevée à Morlaix (20,4 %) qu'à Toulon (16,3 %). La composition moyenne des extraits organiques apparaît relativement similaire à l'exception des teneurs en hydrocarbures et en triglycérides qui sont environ 3 fois plus élevées à Toulon (4,4 et 20 mg/l) qu'à Morlaix (1,4 et $8,2\text{ mg/l}$).

Ces différences peuvent trouver leur explication dans les habitudes alimentaires particulières de ces deux villes et par l'existence dans l'agglomération toulonnaise d'établissements industriels (Peintures et Vernis de la Méditerranée, garages et ateliers de mécanique...) raccordés au réseau. La charge élevée en triglycérides dans l'effluent de Toulon (20 mg/l) est attribuable aux rejets d'eaux usées de cuisine riches en constituants trioléines et tripalmitines d'huiles végétales alimentaires.

La charge lipidique de l'effluent ramenée par équivalent-habitant (eq.hab.) apparaît plus importante à Morlaix (16,9 g/j) qu'à Toulon (10 g/j). Par rapport aux estimations de HUNTER (1971), la valeur obtenue à Toulon semble sous-estimée. On peut avancer deux explications possibles :

– une surestimation du nombre d'équivalent-habitant effectivement raccordé à la station de Toulon comme semblent l'indiquer les faibles charges spécifiques en azote, phosphore et carbone de l'effluent brut (Aminot et *al.*, 1986) ;

– une extraction incomplète des lipides à partir d'échantillons non filtrés (protocole de Toulon) par rapport à un traitement séparé des fractions particulaire et dissoute de l'effluent appliqué à Morlaix.

Le taux moyen d'abattement de la matière organique lipidique est supérieur dans la station de Morlaix ($90,5 \pm 5$ %) qu'à Toulon ($62,2 \pm 14$ %). Cependant, à Morlaix l'impact réel de l'installation sur l'écosystème marin serait de l'ordre de $54,7 \pm 2$ %, c'est à dire supérieur à celui de Toulon si l'on tient compte de la fraction d'effluent non traité déversée directement dans l'estuaire.

TABLEAU V :
COMPARAISON DES NIVEAUX MESURES DANS LES EFFLUENTS
DE MORLAIX ET DE TOULON

Paramètre	Morlaix (21300 eq.hab.)				Toulon (61000 eq.hab.)		
	Concentration Moyenne (mg/l)	Flux émis par habitant (g/j)	Taux d'élimination (%)		Concentration moyenne (mg/l)	Flux émis par habitant (g/j)	Rendement station (%)
			Station	Global			
Carbone organique total ⁽¹⁾	98 (10 - 160)	39.4	90	54	135 (36 - 262)	32.3	52
Matière organique extractible	54 (5 - 86)	21.9	90	54	49 (13 - 91)	11	62
Lipides totaux	40 (4 - 63)	16.9	91	56	44 (10 - 83)	10	71
Hydrocarbures totaux	1.4 (0.1 - 3)	1.1	92	56	4.4 (1 - 7)	0.9	61
Acides gras libres	9.3 (1 - 17)	3.4	95	56	8.9 (2 - 34)	1.7	75
Alcools gras libres	1.5 (0.1 - 4)	0.6	95	55	1.0 (0 - 3)	0.3	77
Stérols	0.4 (0 - 0.6)	0.2	93	54	1.4 (0 - 5)	0.3	50
Triglycérides	8.2 (0.7 - 17)	3.5	92	56	20 (3 - 53)	4.7	66
Esters	3.7 (0.3 - 6)	1.5	77	49	3.5 (0.8 - 8)	0.8	75
Phospholipides	5.6 (0.5 - 13)	2.7	90	57	8.7 (3 - 14)	2.0	33

⁽¹⁾ d'après Aminot et *al.*, 1989.

4. ANALYSE DÉTAILLÉE DES FRACTIONS ACIDES GRAS ET STÉROLS

L'analyse détaillée des fractions acides gras et stérols en composés individuels a été déterminée par chromatographie en phase gazeuse (CPG) après une séparation en familles chimiques par chromatographie liquide (CLHP) des extraits organiques hydrolysés (Quémeneur et Marty, 1986). La figure 11 rappelle le protocole analytique appliqué aux échantillons ainsi que la correspondance des caractérisations effectuées à partir des extraits lipidiques avant et après hydrolyse acide. En raison de la longueur des analyses de lipides en constituants individuels, on s'est limité à l'étude des fractions acides gras et stérols sur un nombre restreint d'échantillons prélevés en entrée (E) et en sortie (S) de station. Pour chaque type d'effluent, trois échantillons ont été analysés. Ils correspondaient respectivement à des niveaux élevés (6 E et 7 E) et faibles (6 S et 7 S) en charge organique et à un niveau moyen (Em et Sm) constitué par les extraits des cinq autres prélèvements du cycle journalier. Il est à noter que l'échantillon Sm n'est pas parfaitement représentatif de la composition moyenne de l'effluent en sortie de station en raison d'un déversement accidentel de boues dans le circuit d'eau épuré.

La composition des échantillons est donnée dans le tableau VI en concentration pondérale (mg/l) et en pourcentage par rapport aux teneurs globales en acides gras ou en stérols identifiées séparément sur les fractions particulières et dissoutes des effluents brut et épuré.

4.1. LES CONCENTRATIONS EN ACIDES GRAS

4.1.1. Effluent brut

4.1.1.a. Les acides gras particulières

Les teneurs en acides gras particulières sont comprises entre 1,42 et 20,96 mg/l avec pour l'échantillon moyen une concentration de 18,70 mg/l (tableau VI). Ces valeurs représentent un pourcentage de $26,4 \pm 1,5$ % du COP. La contribution des acides gras dans le COP apparaît relativement importante et indépendante de la charge organique des échantillons analysés. Les acides gras identifiés dans les extraits ont été regroupés selon la structure saturée, insaturée ou branchée de leur chaîne carbonée. Dans cette classification on note la prépondérance des acides saturés et insaturés avec respectivement $52 \pm 1,6$ % et $45,5 \pm 2,8$ % des acides gras totaux. La fraction complémentaire ($1,6 \pm 0,5$ %) est principalement constituée par des acides à 15 et 17 atomes de carbone branchés en position iso (i) et anté-iso (a).

Le tableau VII donne la composition en acides gras individuels exprimée en pourcentage relatif par rapport au total des acides identifiés dans les échantillons. Il montre la prédominance (97 %) des acides gras saturés linéaires à nombre pair d'atomes de carbone ($14 \leq n \leq 24$) sur les composés à nombre impair représentés uniquement par les acides pentadécanoïque (C 15 : 0) et margarique (C 17 : 0).

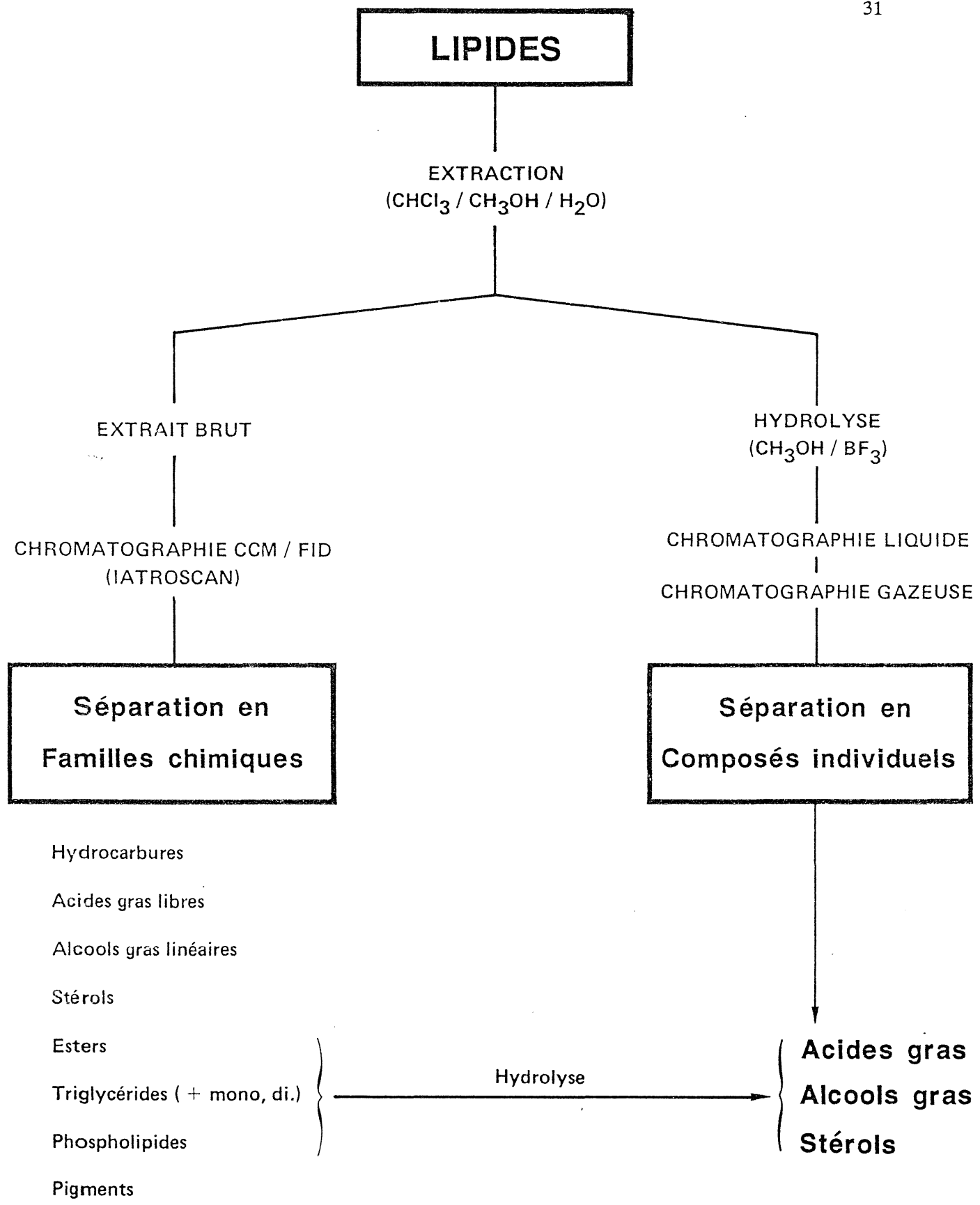


Fig. 11 Protocole analytique.

TABLEAU VI

Teneur en acides gras dans l'effluent brut de la station de Morlaix
au cours d'un cycle journalier (21-22 avril 1986)

Echantillon	Particulaire				Dissous			
	6 E	7 E	Em	Moyenne 6 E + 7 E	6 E	7 E	Em	Moyenne 6 E + 7 E
Acides gras totaux (mg/l)	1,42	20,96	18,7	11,2	0,36	6,93	3,31	3,53
dont Acides saturés (%)	53	54	50	53	47	52	42	49
Acides insaturés (%)	45	43	49	44	50	46	57	48
Acides branchés (%)	1,7	2	1	1,8	1,8	1,3	1	1,5

Les acides à nombre pair d'atomes de carbone sont principalement constitués par les acides myristique (C 14 : 0 ; 3-5 %), palmitique (C 16 : 0 ; 24-29 %), stéarique (C 18 : 0 ; 15-20 %) et arachidique (C 20 : 0 ; 0,5-1 %).

La fraction des acides insaturés est constituée par :

- des acides à structure monoéthylénique regroupant les acides palmitoléique (C 16 : 1 w 7 ; 2-4 %), oléique (C 18 : 1 w 9 ; 24-30 %) et vaccénique (C 18 : 1 w 7 ; 35 %) ;

- des acides gras polyéthyléniques représentés par l'acide linoléique (C 18 : 2 w 6 ; 9-12 %) et à un degré moindre (25 %) par les acides linoléiques (C 18 : 3 w 3) et eicosapentaénoïque (C 20 : 5 w 3) possédant deux, trois ou cinq doubles liaisons dans la chaîne carbonée.

4.1.1.b. Les acides gras dissous

Dans la phase dissoute, les teneurs en acides gras totaux sont comprises entre 0,36 mg/l pour l'échantillon 6 E et 6,93 mg/l pour le 7 E (tableau VI).

Ces valeurs sont environ quatre fois inférieures à celles mesurées dans le particulaire ce qui correspond à une répartition des acides gras dans l'effluent brut en 1/5 sous forme dissoute et 4/5 sous forme particulaire. Dans l'échantillon moyen (Em), la teneur mesurée (3,31 mg/l) est proche de la moyenne (3,64 mg/l) des valeurs déterminées dans les échantillons 6 E et 7 E malgré les variations importantes de charge organique de l'effluent brut au cours du cycle journalier.

Dans le cas des acides gras, les concentrations maximales et minimales sont dans un rapport voisin de 19 pour le dissous et de 15 pour le particulaire, c'est à dire inverse de celui noté pour le COD (rapport égal à 15) et le COP (rapport égal à 19). Ces résultats soulignent le caractère hydrophobe des acides gras par rapport aux autres constituants organiques des effluents (glucides, protides). Ce fait explique également l'importance moindre des acides gras dans le COD ($9,4 \pm 2,1$ %) que dans le COP ($26,4 \pm 1,5$ %).

TABLEAU VII

**Composition centésimale des acides gras dans l'effluent brut de la station de
Morlaix au cours d'un cycle journalier (21-22 avril 1986)**

Echantillon		Particulaire (%)			Dissous (%)		
Acide	Formule	6 E	7 E	Em	6 E	7 E	Em
Myristique	C 14 : 0	3,4	4,3	3,2	4,5	3,9	3,6
iso-Pentadecanoïque (i + a)	C 15 : 0 (i + a)	1	1	0,5	0,8	0,7	0,5
Pentadecanoïque	C 15 : 0	0,7	0,9	0,6	1,5	0,7	0,5
Palmitique	C 16 : 0	26	24	29	22	18	21
Palmitoléïque	C 16 : 1 w 7	3,4	2,4	2,1	1,5	1,5	2,4
Palmitelaidique	C 16 : 1 w 9	0,4	0,7	0,2	2,4	1,3	1,3
iso-heptadecanoïque	C 17 : 0 (i + a)	0,5	0,7	0,6	0,7	0,4	0,4
Margarique	C 17 : 0	0,7	0,7	0,6	-	-	0,6
Stéarique	C 18 : 0	15	19	17	14	19	12
Oléïque	C 18 : 1 w 9	24	24	30	25	26	31
Vaccénique	C 18 : 1 w 7	3,2	5	4,5	-	2,6	2,5
Linoléïque	C 18 : 2 w 6	12	9	10	18	11	16
Arachidique	C 20 : 0	0,6	0,9	0,5	0,7	-	0,5
Eicopentaénoïque	C 20 : 5 w 3	tr	tr	0,04	-	-	-
Docosanoïque	C 22 : 0	0,6	0,6	-	0,8	0,3	0,6
Lignocérique	C 24 : 0	0,5	0,5	-	0,8	0,5	0,6

La répartition des acides gras dissous entre les structures saturées et insaturées apparaît nettement influencée par le niveau de charge organique de l'échantillon analysé. Pour l'échantillon fortement chargé (7 E), on retrouve comme pour la phase particulaire, la prédominance des acides saturés (52 %) sur les insaturés (46 %). Cette prédominance

disparaît, par contre, dans les échantillons 6 E et Em marqués dans le dissous par l'importance des acides insaturés (plus solubles) avec une teneur moyenne de 54 %.

Les acides à structure branchées sont dans tous les cas fortement minoritaires avec une proportion de $1,3 \pm 0,4$ % des acides gras totaux.

L'analyse des constituants individuels ne montre pas de variations importantes dans la composition des acides gras dissous selon le type d'échantillon analysé (Tableau VII). Comme pour la phase particulaire, les acides majoritaires restent les acides palmitique (18–22 %), stéarique (12–19 %), oléique (25–31 %) et linoléique (11–16 %). Les différences les plus significatives sont observées pour l'acide palmitique dont la composition moyenne diminue de 26 % (particulaire) à 20 % (dissous) et pour l'acide linoléique dont la teneur moyenne augmente de 10 % (particulaire) à 14 % (dissous). La composition en acide oléique apparaît, par contre, identique dans les fractions particulaire et dissoute avec une proportion de 25 % des acides gras totaux pour les échantillons 6 E et 7 E et de 30 % pour l'échantillon Em.

4.1.2. Effluent épuré

4.1.2.a. Les acides gras particulaires

Les teneurs en acides gras particulaires (tableau VIII) sont comprises entre 0,46 mg/l (Ech. 6 S) et 0,67 mg/l (Ech. 7 S).

La valeur moyenne obtenue ($0,56 \pm 0,15$ mg/l) apparaît nettement inférieure à celle de l'échantillon moyen (2,03 mg/l) qui prend en compte le prélèvement de 20 h perturbé par le déversement accidentel de boues du décanteur secondaire. Les teneurs mesurées dans les échantillons 6 S et 7 S sont relativement voisines (cv : 27 %). Elles reflètent l'homogénéité de composition de l'effluent épuré au cours d'un cycle journalier, notamment mise en évidence sur les mesures des paramètres physico-chimiques et éléments nutritifs (Aminot et *al.*, 1989). Le passage dans la station d'épuration entraîne une diminution d'un facteur 20 de la concentration moyenne en acides gras particulaires de l'effluent épuré (0,56 mg/l) par rapport à l'effluent brut (11,2 mg/l). Sur la base de ces valeurs, le taux élevé d'abattement des acides gras particulaires serait voisin de celui des MES (95 %). Ce taux élevé d'abattement ne se traduit pas par une sélectivité bien marquée dans l'élimination des acides gras (tableau IX). Les acides palmitique (20–25 %), stéarique (12–18 %), oléique (14–17 %) et linoléique (8 %) restent nettement majoritaires. On note cependant dans l'effluent épuré l'importance moindre des acides saturés (de 53 à 48 %) et de l'acide oléique qui passe de 24 % (effluent brut) à 15 % (effluent épuré). Les variations les plus significatives sont notées dans la fraction des acides gras minoritaires. Les acides palmitoléique C16 : 1 w 7 et vaccénique C 18 : 1 w 7 voient par exemple leurs concentrations relatives passer de 2,1 et 4,5 % à 11 et 7 % en sortie de station. L'importance relative de ces acides dans l'effluent épuré ainsi que la formation à degré moindre des acides polyinsaturés C 20 : 5 w 3, C 20 : 4 w 6, C 22 : 6 w 3 est attribuée à la

biomasse bactérienne produite lors de la dégradation de la matière organique dans les bassins d'aération à boues activées.

TABLEAU VIII

Teneur en acides gras dans l'effluent épuré de la station de Morlaix
au cours d'un cycle journalier (21-22 avril 1986)

ECHANTILLON	PARTICULAIRE				DISSOUS
	6 S	7 S	S m	Moyenne 6 S + 7 S	S m
Acides gras totaux (mg/l) dont :	0,46	0,67	2,03	0,56	0,12
- Acides saturés (%)	45	52	46	48	58
- Acides insaturés (%)	48	44	49	46	37
- Acides branchés (%)	5,6	3,5	4,3	4,5	4

4.1.2.b. Les acides gras dissous.

Pour la fraction dissoute seul l'échantillon moyen Sm a été analysé. Il est constitué par l'ensemble des extraits des échantillons prélevés au cours du cycle journalier. Sa concentration en acides gras est de 0,12 mg/l soit 30 fois inférieure à celle mesurée dans l'échantillon moyen de l'effluent brut. L'analyse en constituants individuels montre (tableau IX) la prédominance des acides palmitique (31 %), stéarique (13 %), oléique (18 %) et linoléique (11 %). Comme pour le particulaire, on note l'élimination préférentielle des acides insaturés oléique et linoléique qui passent respectivement de 31 et 15 % (effluent brut) à 18 et 11 % (effluent épuré). Ces diminutions sont compensées par une augmentation des teneurs en acide palmitique de 22 à 30 % et à degré moindre en acide palmitoléique de 0,2 à 13 % et en acides branchés C 15 et C 17 (i + a) de 1,1 à 3,8 %. Les variations observées apparaissent cependant moins nettes que pour le particulaire, puisque les acides gras sont principalement associés à la présence de la biomasse bactérienne donc essentiellement liés au particulaire.

TABLEAU IX**Composition centésimale des acides gras dans l'effluent de****la station de Morlaix au cours d'un cycle journalier****(21-22 avril 1986)**

Acide	Particulaire (%)			Dissous (%)
	6 S	7 S	Sm	Sm
C 14 : 0	2,6	2,9	2,5	5,5
C 15 : 0 (i + a)	4,4	2,2	3,1	2,5
C 15 : 0	0,9	0,9	0,7	2,5
C 16 : 0	20	23	24	31
C 16 : 1 w 7	13	8	11	2,7
C 16 : 1 w 9	2,4	1,3	1,3	1,8
C 17 : 0 (i + a)	1,2	0,9	0,7	0,8
C 17 : 0	0,4	1,1	0,5	1,3
C 18 : 0	12	15	15	13
C 18 : 1 w 9	14	17	17	18
C 18 : 1 w 7	6,8	4,8	7	2,2
C 18 : 2 w 6	8,7	8,2	8,2	11
C 20 : 0	0,4	1,6	0,7	-
C 20 : 4 w 6	0,2	0,1	0,2	-
C 20 : 5 w 3	tr	0,8	0,9	tr
C 22 : 0	1,3	0,6	0,8	1
C 22 : 6 w 3	0,1	0,1	0,1	-
C 24 : 0	0,6	0,6	0,5	1

4.2. LES CONCENTRATIONS EN STEROLS**4.2.1. Effluent brut****4.2.1.a. Les stérols particulières**

Dans l'effluent brut, la teneur en stérols particulières est environ 10 fois inférieure à celle des acides gras (tableau X). Elle est comprise entre 0,13 mg/l (6 E) et 2,5 mg/l (7 E) ce qui correspond à une valeur moyenne de 1,31 mg/l, proche de celle mesurée dans l'échantillon moyen (1,10 mg/l).

A titre de comparaison, ces valeurs représentent des teneurs 1000 fois supérieures au niveau habituellement mesuré dans l'eau estuarienne (Pocklington et *al.*,

1987 ; Volkman 1986). Les concentrations en stérols des échantillons 7 E et 6 E sont comme pour les acides gras particulaires dans un rapport égal à 19.

Les stérols identifiés sont constitués par le coprostanol et le cholestérol qui ont une structure stéroïdique à 27 atomes de carbone et par trois phytostérols épimères à 28 carbones (campestérol) ou à 29 carbones (stigmastérol et β sitostérol).

Dans les échantillons 6 E et 7 E on note la prédominance du coprostanol (50 ± 2 %) par rapport aux autres stérols identifiés : cholestérol (30 %), β -sitostérol (12 %), campestérol (4 %) et stigmastérol (2 %). L'échantillon moyen Em montre, par contre, une teneur plus élevée en cholestérol (49 %) qu'en coprostanol (37 %) et une diminution du β sitostérol de 12 à 8 %. La présence de coprostanol dans les effluents est attribuée à une contamination fécale d'origine humaine ou agricole (mammifères supérieurs). Sous formes libre ou estérifiée, le coprostanol représente de 40 à 60 % des stérols identifiés dans les fécès des mammifères (Walker et al., 1982). Il provient de la biohydrogenation du cholestérol par la microflore intestinale (Rosenfeld and Gallagher, 1964).

La quantité de coprostanol excrétée par jour est comprise entre 0,4 et 0,9 g pour l'homme (Martin et al., 1973 ; Walker et al., 1982). Elle est de l'ordre de 0,7 g/jour pour les bovins et de 1 g/jour pour les porcins. La molécule de coprostanol présente une structure saturée cyclique qui lui confère une grande résistance aux processus de dégradation physico-chimique et bactérienne. Il peut être détecté au niveau du ng/l (ppt) dans l'eau et les sédiments estuariens soumis à une pollution urbaine ou agricole. Aussi différents auteurs (Kirchmer, 1971 ; Kanazawa and Teshima, 1978 ; Goodfellow et al., 1977 ; Hatcher et al., 1979 ; Brown and Wade, 1984 ; Vivian, 1986 ; Barlett, 1987 ; Pocklington et al., 1987 ; Grimalt et al., 1990), ont utilisé le coprostanol comme marqueur chimique de la contamination fécale de l'eau et des sédiments. Ces mesures ont été en général associées au dénombrement des coliformes fécaux, pour évaluer le niveau de salubrité des zones estuariennes étudiées.

4.1.2.b. Les stérols dissous

Dans la phase dissoute, les concentrations en stérols sont environ 10 fois plus faibles que dans le particulaire avec des valeurs de 0,018 mg/l pour 6 E et 0,087 mg/l pour Em (tableau X). Par rapport au particulaire, on note dans la composition du dissous la prépondérance du cholestérol (54 ± 2 %) sur le coprostanol 13 % (6 E) et 23 % (Em) des stérols totaux. Les autres stérols identifiés sont le β -sitostérol (16-23 %), le campestérol (2-7 %) et le stigmastérol (2-4 %). Le cholestérol comme les autres stérols a une très faible solubilité dans l'eau (voisine de 20 μ g/l). Il se trouve principalement associé sous forme d'esters aux lipoprotéines des graisses animales. Il est bien représenté dans tous les compartiments de la biosphère (Barbier, 1981). Sa présence dans les effluents urbains provient principalement de l'élimination par les fécès de l'excès de cholestérol d'origine alimentaire (graisse animale) ou endogène (synthétisé par le foie). En raison de sa très

faible solubilité dans l'eau, il se trouve comme pour le coprostanol principalement associé aux particules ce qui explique les faibles teneurs mesurées dans la phase dissoute.

4.2.2. Effluent épuré

4.2.2.a. Les stérols particulaires

La teneur en stérols particulaires est relativement homogène dans les échantillons 6 S (0,09 mg/l) et 7 S (0,07 mg/l). La valeur relativement élevée mesurée dans l'échantillon moyen (0,163 mg/l) s'explique par la présence accidentelle de boues dans le prélèvement de 20 h. Dans ces trois échantillons, le coprostanol (34–46 %) et le cholestérol (36–42 %) sont nettement majoritaires devant le β -sitostérol (10–16 %), le campestérol (3 %) et le stigmastérol (4 %). Cette même répartition avait été notée pour l'effluent brut, indiquant ainsi une absence de sélectivité dans l'élimination des stérols particulaires. En se basant sur la moyenne des résultats (6 S + 7 S), le taux d'abattement des stérols particulaires serait de 95 %, valeur précédemment trouvée pour l'élimination des MES et des acides gras particulaires.

4.2.2.b. Les stérols dissous

Dans le cas de l'effluent épuré, l'analyse des stérols dissous a porté uniquement sur l'échantillon moyen Sm. La valeur mesurée (0,004 mg/l) reflète la très faible solubilité des stérols dans l'eau. Les concentrations en stérols totaux sont environ 40 fois plus faibles dans le dissous que dans le particulaire. En se basant sur la concentration de l'échantillon moyen Em (0,087 mg/l), le taux d'abattement des stérols dissous serait comparable à celui des stérols particulaires (95 %) malgré l'écart important des teneurs mesurées sous ces deux formes dans les effluents. Comme pour le particulaire, on note dans la composition des stérols dissous l'élimination préférentielle du cholestérol dont l'importance passe de 56 % à 22 %. Les stérols d'origine phytoplanctoniques comme le β -sitostérol s'éliminent plus difficilement sous forme dissoute et deviennent majoritaires dans l'effluent épuré avec un pourcentage de 51 %.

TABLEAU X**Concentrations en stérols dans les effluents brut et épuré de la station****de Morlaix au cours du cycle journalier (21-22 avril 1986)**

Stérol	Effluent brut					Effluent épuré			
	Particulaire			Dissous		Particulaire			Dissous
	6 E	7 E	Em	6 E	Em	6 S	7 S	Sm	Sm
Stérols totaux (mg/l)	0,13	2,50	1,10	0,018	0,087	0,09	0,07	0,163	0,004
dont :									
coprostanol (%)	48	53	37	13	23	34	46	44	13
cholestérol (%)	31	30	49	52	56	42	36	39	22
β-sitostérol (%)	13	11	8	23	16	16	14	10	51
campestérol (%)	4	4	4	7	2	3,2	tr	3	2
stigmastérol (%)	3	2	1	4	2	5	4	4	11

4.3. COMPARAISON DES TENEURS EN ACIDES GRAS ET EN STEROLS DANS LES EFFLUENTS DE MORLAIX ET DE TOULON**4.3.1. Comparaison des teneurs globales**

La composition moyenne des effluents de Morlaix et de Toulon en acides gras et stérols totaux (libres + combinés) a été déterminée à partir de l'analyse des échantillons Em et Sm constitués par les extraits hydrolysés de cinq prélèvements du cycle journalier.

Dans les effluents bruts, les concentrations moyennes en acides gras (dissous + particulaires) sont voisins de 22 mg/l à Morlaix et de 39 mg/l à Toulon. Les concentrations en stérols sont environ 15 fois plus faibles avec respectivement pour valeurs moyennes 1,2 mg/l à Morlaix et 2,5 mg/l à Toulon (tableau XI). l'effluent de Toulon apparaît deux fois plus concentré en acides gras et en stérols que celui de Morlaix. Pour ces deux types d'effluents, les acides gras et les stérols se présentent essentiellement sous forme particulaire notamment à Morlaix avec un pourcentage de 85 % d'acides gras particulaires et de 92 % de stérols particulaires.

Dans les effluents épurés, les concentrations moyennes en acides gras totaux (particulaires + dissous) sont respectivement de 16,7 mg/l à Toulon et 0,68 mg/l à Morlaix soit dans un rapport voisin de 1 à 25 entre les deux localités. La concentration en stérols totaux apparaît environ 10 fois plus forte à Toulon (0,79 mg/l) qu'à Morlaix. On peut également noter des différences plus marquées à Toulon qu'à Morlaix dans la répartition des acides gras et des stérols entre les formes particulières et dissoutes. A Morlaix l'épuration par traitement biologique (boues activées) n'entraîne pas de modifications significatives dans les rapports Particulaire/Dissous. On retrouve dans l'effluent épuré les mêmes proportions d'acides gras particuliers (82 %) et de stérols particuliers (95 %) que dans l'effluent brut (85 et 92 %). Il n'en est pas de même à Toulon (traitement physico-chimique) où l'importance des acides gras et des stérols particuliers régresse de 80 % (effluent brut) à 57 % (effluent épuré). Dans ce type de station, l'addition de floculant au cours du traitement des effluents favorise essentiellement l'élimination du matériel particulaire. L'efficacité du traitement d'épuration peut être estimée à partir des taux d'abattement déduits des concentrations moyennes en acides gras et stérols dans les effluents bruts et épurés. Sous forme particulaire, les acides gras et les stérols sont éliminés respectivement à 97 % et à 85 % à Morlaix et à 69 % et 79 % à Toulon. Il est à souligner la bonne correspondance des taux d'abattement des acides gras et des stérols particuliers et des MES aussi bien à Morlaix (95 %) qu'à Toulon (69 %). L'élimination de la matière organique particulaire apparaît essentiellement liée à celle des MES. On note une amélioration de l'épuration à Morlaix de près de 30 % pour les MES et les acides gras et de 15 % pour les stérols particuliers.

Dans la fraction dissoute, les acides gras et les stérols sont éliminés à 96 % à Morlaix et seulement à 8 et 24 % à Toulon. Ces résultats soulignent la supériorité du traitement biologique de Morlaix faisant appel à une prolifération de micro-organismes qui retiennent la matière organique soluble et s'en nourrissent. Il est connu que la matière organique constitue la principale source d'énergie utilisable par les micro-organismes présents dans les boues activées. Les micro-organismes agissent dans le métabolisme de la plupart des molécules organiques colloïdales permettant la formation de floccs susceptibles d'être éliminés par décantation. A Morlaix, le traitement biologique est rendu particulièrement efficace grâce à un temps de séjour des effluents relativement long (environ 11 h) en bassin d'aération et de décantation.

4.3.2. Comparaison des teneurs individuelles

L'analyse chromatographique des fractions acides gras dans l'échantillon moyen des effluents bruts (tableau XII) montre à Toulon la prédominance des acides insaturés (56 %) par rapport aux homologues saturés (43 %) et à Morlaix une répartition sensiblement égale (49,5 %) des deux types d'acides gras. Ces différences se reflètent principalement dans la teneur en acide linoléique près de deux fois plus élevée à Toulon (20 %) qu'à Morlaix (11 %). Elles sont attribuables aux habitudes culinaires spécifiques des deux villes avec notamment l'utilisation préférentielle à Toulon d'huiles végétales (olive, arachide,

tournesol, soja) riches en acide linoléique par rapport aux graisses animales contenant des teneurs plus élevées en acide palmitique et stéarique (tableau XII, figure 11).

La composition en acides gras individuels des effluents épurés reflète celle mesurée dans les effluents bruts correspondants. On note cependant à Morlaix l'influence du traitement par boues activées marquée par la diminution des teneurs en acide oléique au profit des acides palmitoléique et vaccénique d'origine bactérienne.

Le tableau XIV donne la composition de la fraction stérols dans l'échantillon moyen des effluents bruts et épurés. Le coprostanol et le cholestérol sont majoritaires dans les deux types d'effluents. Il se présentent dans un rapport inverse à Morlaix (0,73 %) et à Toulon (1,4 %) pour le brut et voisin dans l'épuré. L'importance du cholestérol dans l'effluent brut de Morlaix (50 % des stérols totaux) est inhabituelle dans la composition des rejets urbains (tableau XV). Elle peut être attribuée à la contribution prépondérante des rejets de l'abattoir dans l'échantillon moyen comme semble l'indiquer les résultats présentés par ailleurs sur la comparaison des effluents de Morlaix et de Brest (Quemeneur et Marty, 1986).

TABLEAU XI

**Comparaison des niveaux et des taux d'abattement dans l'échantillon moyen
des effluents de Morlaix et de Toulon (dis. + Part.)**

Composé	Station	Effluent brut		Effluent épuré		Taux d'abattement (%)	
		Concentration (mg/l)	% Part.	Concentration (mg/l)	% Part.	Part.	Dis.
Acides gras totaux	Morlaix	22	85	0,68	82	97	96
	Toulon	39,1	80	16,7	58	69	8
Stérols totaux	Morlaix	1,19	92	0,167	97	85	96
	Toulon	2,54	82	0,79	56	79	24

TABLEAU XII**Répartition des acides gras dans l'échantillon moyen des effluents****(Dis. + Part.) de Morlaix et de Toulon (% d'acides gras totaux).**

Acides gras	Morlaix		Toulon	
	Effluent brut	Effluent épuré	Effluent brut	Effluent épuré
Acides gras saturés	49,4	50,6	42,6	38,6
dont :				
palmitique	28,3	23,1	21	15,6
stéarique	16,3	14,4	12,2	12,7
autres	5,1	13,1	9,4	10,3
Acides gras insaturés	49,6	44,8	56,1	59,6
dont :				
palmitoléique	1,9	9,1	2,4	2,7
oléique	30,2	16,1	25,3	28
linoléique	10,8	9,0	19,8	22,2
vaccénique	4,2	5,2	4,0	2,7
autres	2,5	5,4	4,6	4,0
Acides gras branchés	1,0	4,6	1,3	1,8

TABLEAU XIII

Composition en acides gras des principales huiles et graisses
utilisées dans l'alimentation (Harper, 1969 ; Wolff, 1968)

Corps gras	Acides saturés			Acides insaturés		
	Palmi- tique	Stéa- rique	Autres	Oléique	Lino- léique	Autres
<u>Huiles végétales</u>						
Olive	10	3,3	0,6	77,5	8,6	–
Arachide	9,5	1,7	5,2	63,7	18,5	1,4
Tournesol	6,6	4,5	0,7	26,4	60,8	1,0
Soja	9,8	2,4	1,2	28,9	50,7	7,0 (1)
Coprah	10,5	2,3	78,4 (2)	7,5	–	1,3
<u>Graisses animales</u>						
Beurre	25,2	9,2	25,5	29,5	3,6	7,0
Graisse de boeuf	29,2	21,0	3,4	41,1	1,8	3,5
Graisse de porc	29,8	12,7	1,0	47,8	3,1	5,6
Graisse de poulet	25,6	7,0	0,3	39,4	21,8	5,9

(1) : surtout acide linoléique

(2) : surtout acide laurique (C 12).

TABLEAU XIVRépartition des stérols dans l'échantillon moyen des effluents(Dis. + Part.) de Morlaix et de Toulon (% de stérols totaux).

Stérol	Morlaix		Toulon	
	Effluent brut	Effluent épuré	Effluent brut	Effluent épuré
Coprostanol	36,3	43,1	41,9	36,7
Cholestérol	49,8	38,5	29,9	36,7
β -sitostérol	9,3	10,9	8,9	12,0
Campestérol	3,5	3,0	14,2	12,0
Stigmastérol	1,0	4,4	5,0	2,5
Stérols totaux (mg/l)	1,19	0,167	2,54	0,79

TABLEAU XV

**Teneurs en coprostanol et en cholestérol (Dis. + Part.) dans différents types
d'effluents urbains et d'eau de mer ($\mu\text{g/l}$)**

Echantillon	Site géographique	Coprostanol	Cholestérol	Références
Effluent brut	Morlaix (NW France)	60 - 1300	50 - 760	Quémeneur et Marty 1986
	Brest (W France)	100 - 3000	500 - 2000	Idem
	Toulon (S France)	200 - 2200	150 - 1000 ²	Idem
	Amherst (USA)	85 - 504		Wun <i>et al.</i> , 1976
	Old Deerfield (USA)	170		Idem
	Dalmuir (UK)	232		Goodfellow <i>et al.</i> , 1977
Effluent épuré	Burlington (USA)	120 - 440	110 - 340	Walker <i>et al.</i> , 1982
	Morlaix (NW France)	32	25 - 40	Quémeneur et Marty, 1986
	Brest (W France)	17 - 22	25 - 30	Idem
	Toulon (S France)	80 - 200	70 - 200	Idem
	Barcelone (NE Espagne)	630	300	Grimalt <i>et al.</i> , 1990
	Old Deerfield (USA)	4,6 - 6,8		Wun <i>et al.</i> , 1976
Chesapeake (USA)	32 - 36		Brown and Wade, 1984	
Eau Côtière	Baie de Tokyo (Japon)	0,2 - 6,6	2,2 - 8,6	Ogura, 1973
	Mer d'Ariake (Japon)	0,06 - 1,1	2,0 - 6,3	Kanazawa & Teshima, 1978
	Baie de Galveston (USA)	1,0	1,0	Smith <i>et al.</i> , 1969
	Estuaire de la Clyde (UK)	0,3 - 12		Goodfellow <i>et al.</i> , 1977
	Estuaire de l'Escaut (NL)	< 0,1 - 0,3		De Wulf <i>et al.</i> , 1982
	Bassin de Bedford (Can.)	0,02 - 0,8	0,1 - 1	Pocklington <i>et al.</i> , 1987
Eau de rivière	Rhin (NL)	1,2 - 3,2		Reichert, 1971
	Anraku (Japon)	< 0,1 - 0,5	3 - 13	Kanazawa & Teshima, 1978

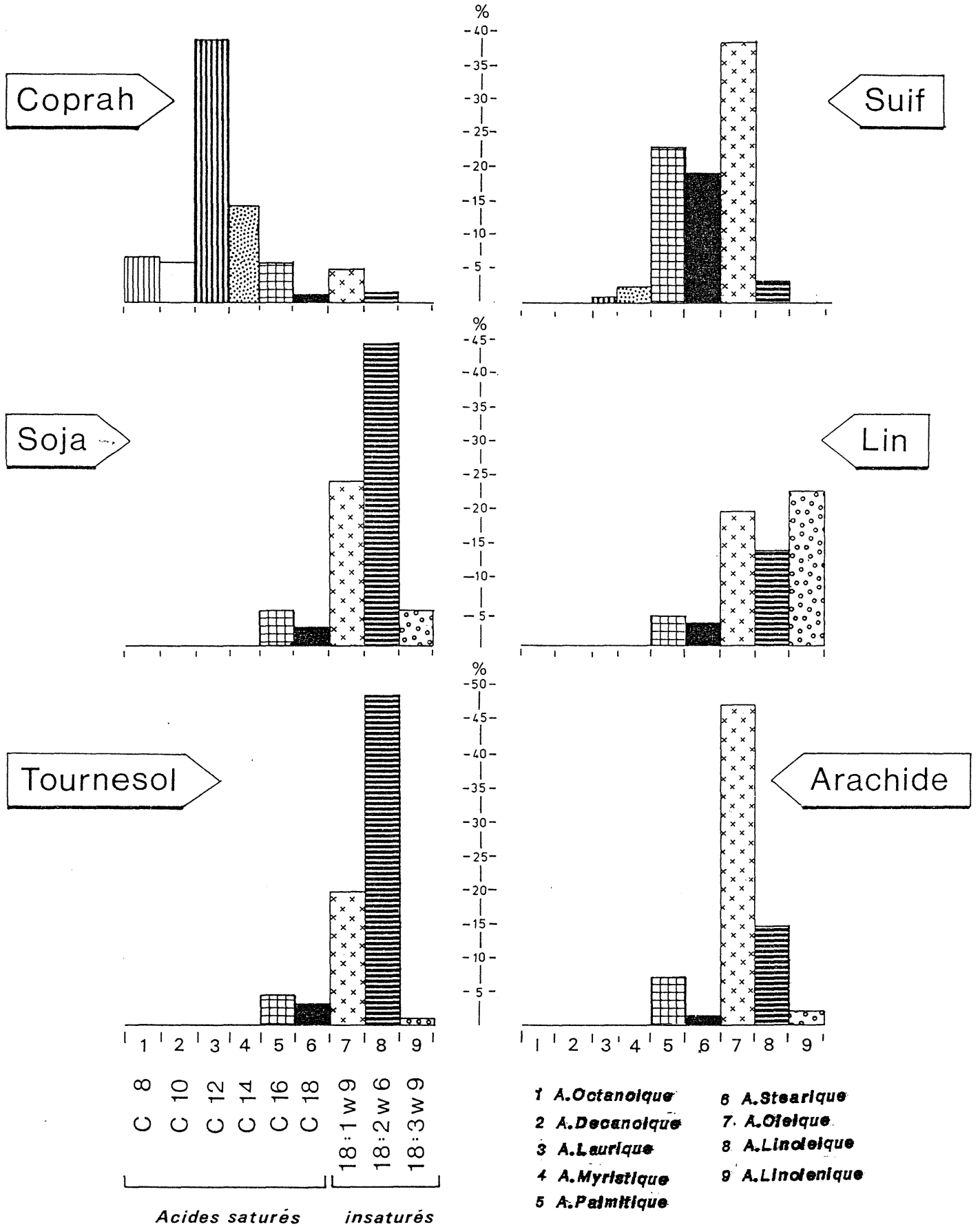


Fig. 12 Principaux acides gras contenus dans quelques huiles végétales et graisses animales.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Ackman R.G., C.S. Rocher and J. McLachlan, 1968. Marine phytoplankton fatty acids. *J. Fish. Res. Board Can.*, 25, 1063–1620.

Aminot A., R. Kerouel, A.-M. Le Guellec et G. Bodennec, 1989. Composition des effluents urbains : éléments nutritifs et matière organique. Application au site de Morlaix. Rapport IFREMER DERO.EL-89.15, 112 p.

Azerad R. et E. Lederer. *Biochimie des lipides*. Ediscience Mc Graw-Hill, Paris, 1974, 246 pp.

Barbier M., 1981. Marine chemical ecology : the roles of chemical communication and chemical pollution, in : *Marine Natural Products*, vol. 4, edited by P.J. Scheuer, academic Press, 147–186.

Bartlett P.D., 1987. Degradation of coprostanol in an experimental system. *Mar. Pollut. Bull.*, 18, 27–29.

Bligh E.G. and W.J. Dyer, 1959. A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.*, 37, 8, 911–917.

Brown R.C. and T.L. Wade, 1984. Sedimentary coprostanol and hydrocarbon distribution adjacent to a sewage outfall. *Water Res.*, 18, 621–632.

Goodfellow R.M., J. Cardoso, G. Eglington, J.P. Dawson and G.A. Best, 1977. A faecal sterol survey in the Clyde Estuary. *Mar. Pollut. Bull.*, 8, 272–276.

Goutx M. and A. Saliot, 1980. Relationship between dissolved and particulate fatty acids and hydrocarbons, chlorophyll a and zooplankton biomass in Villefranche Bay, Mediterranean Sea. *Mar. Chem.*, 8, 299–318.

Grimalt J.O., P. Fernandez, J.M. Bayona and J. Albaiges, 1990. Assesment of fecal sterols and ketones as indicators of urban sewage inputs to coastal waters. *Environ. Sci. Technol.*, 24, 357–363.

Harper H. In : "Précis de biochimie". Armand Colin, Paris, 1969, 565 pp.

Hatcher P.G. and P.A. McGillivray, 1979. Sewage contamination in the New York Bight. Coprostanol as an indicator. *Environ. Sci. and Tech.*, 13, 1225–1229.

Hunter and Heukeulekian, 1965. The composition of domestic sewage fractions. *J. Wat. Pollut. Control. Fed.*, 37, 1142–1163.

- Hunter J.V., 1971. Origin of organics from artificial contamination, p. 51–94. In : Organic compounds in aquatic environments; Ch. 4, Faust and Hunter (Ed.). Marcel Dekker, Inc., New York.
- Kanazawa A. and S. Teshima, 1978. The occurrence of coprostanol, an indicator of faecal pollution in sea water and sediments. *Oceanol. Acta*, 1, 39–44.
- Kirchmer C.J., 1971. 5 Beta-Cholestan- 3 Beta-ol : an indicator of fecal pollution. Ph. D. Thesis. The University of Florida, Gainesville, Fla.
- Le Bot R., 1986. Flux journaliers des paramètres physico-chimiques d'une station d'épuration. rapport interne DERO-EL, 63 p. + annexes.
- Lovisot P., 1980. Biochimie Tome 2. Ed. Simep S.A. Villeurbanne, 445 pp.
- Lundahl P., 1974. Agents de surface. Etude bibliographique des mécanismes de biodégradation de quelques agents de surface synthétiques anioniques. *Inst. Rech. Chim. Appl. Not. Int.*, 236 p.
- Martin W.J., M.T. Ravi Subbiah, B.A. Kottke, C.C. Birk and M.C. Naylor, 1973. Nature of fecal sterols and intestinal bacterial flora. *Lipids*, 8, 208.
- Metcalf A.D. Eddy, Inc., 1979. Wastewater engineering : treatment, disposal, reuse, 2e ed. Mc Graw-Hill Book Company New-York, 920 p.
- Ogura K., 1973. Isolation and identification of sterols from an urban river. *Jap. J. Limnol.*, 34, 129–135.
- Parrish C.C. , R.P. Delmas, P.J. Wangersky and R.G. Ackman, 1988. Iatroscan-measured profiles of dissolved and particulate marine lipid classes over the Scotian Slope and in Bedford basin. *Mar. Chem.*, 23, 1–15.
- Parrish C.C. and R.G. Ackman, 1983 a. Chromarod separations for the analysis of marine lipid classes by Iatroscan thin - layer chromatography - flame ionization detection. *J. Chromatogr.*, 262, 103–112.
- Parrish C.C. and R.G. Ackman, 1983 b. The effect of developing solvents on lipid class quantification in chromarod thin layer chromatography/ flame ionization detection. *Lipids*, 18, 563–565.
- Parrish C.C., 1988. Dissolved and particulate marine lipid classes : a review. *Mar. Chem.*, 23, 17–40.
- Pierson M., P. Chambon et J. Vial, 1980. Inventaire des lipides et leur élimination au niveau de différents types de stations d'épuration de petite capacité. *Water Res.* 14, 1313–1316.

Pocklington R., J.F. Leonard and N.F. Crewe, 1987. Le coprostanol comme indicateur de la contamination fécale dans l'eau de mer et les sédiments marins. *Oceanol. Acta*, 10, 83–89.

Reichert J.K., 1971. Untersuchungen zur chemischen Bestimmung fäkaler Trinkwasserverunreinigungen. *Gaswasserfach/Wasser Alwasser*, 112, 403–406.

Rosenfeld R.S. and T.F. Gallagher, 1964. Further studies of the biotransformation of cholesterol to coprostanol. *Steroids*, 4, 515–520.

Saliot A. et J.C. Marty, 1988. Lipides dissous dans l'eau de mer. Etude des relations entre acides gras et organismes marins. *Océanis*, 14, 2, 321–330.

Smith L.L. and E. Gouron, 1969. Sterol metabolism. VI. Detection of 5 β -cholestan-3 β ol in polluted waters. *Water Res.*, 3, 141–148.

Stryer L., 1985. *La Biochimie*. Flammarion. Médecine Sciences. Ed. Française S. Weimman. 1008 pp.

Thoumelin G., 1988. Etude en laboratoire de la décomposition de la matière organique dans les eaux de mer côtières ; biodégradation d'effluents urbains. Thèse de spécialité, Université de Bretagne Occidentale, Brest, 183 p.

Tronczynski J., J.C. Marty, P. Scribe, A. Lorre et A. Saliot, 1984. Marqueurs chimiques indicateurs des activités microbiologiques : Analyse des acides gras dans l'estuaire de la Loire. *Oceanis*, 11, 399–408.

Vivian C.M.G., 1986. Tracers of sewage sludge in the marine environment : a review. *Sci. total Environ.*, 53, 5–40.

Volkman J.K., 1986. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Org. Geochim.*, 9, 83–99.

Volkman J.K., R.B. Johns, F.T. Gillan, G.J. Perry and H.J. Bavor, 1980. Microbial lipids of an intertidal sediment. In : Fatty acids and hydrocarbons. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 1133–1143.

Wade T.L., G.F. Oertel and R.C. Brown, 1983. Particulate hydrocarbon and coprostanol concentrations in shelf waters adjacent to Chesapeake Bay, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 40, Suppl. 2, 34–40.

Walker R.W., C.K. Wun and W. Litsky, 1982. Coprostanol as an indicator of fecal pollution, *CRC Crit. rev. Environm. Control*, 12, 91–112.

Wun C., R.W. Walker and W. Litsky, 1976. The use of XAD-2 resin for the analysis of coprostanol in water. *Water Res.*, 10, 955–959.