

Sources et caractéristiques des composés phénoliques dans l'estuaire de la Seine

Bahram MOTAMED *, Hervé TEXIER

Laboratoire de morphodynamique continentale et côtière, Upres A6143-CNRS, université de Caen, esplanade de la Paix, 14032 Caen, France

Reçu le 22 octobre 1998, reçu en forme révisée le 16 août 1999, accepté le 20 août 1999

Abstract – Sources and characteristics of phenolic compounds in the Seine estuary (France). Within the framework of the multi-disciplinary program *Seine Aval*, phenolic compounds obtained by CuO oxidation have been studied since 1995. Quantitative analyses have shown a terrestrial contribution in flood, characterized by compounds of the group P (polyols + phenol), S (syringic) and H (hydroxybenzoic). During the low water period, phenolic compounds allow a clear distinction between fluvial and estuarine suspended material. Fluvial run-off contained Syringic, Hydroxybenzoic and Vanillic phenols. In contrast, upstream penetrating marine and estuarine waters are characterized by cinnamic phenols originating from estuarine herbous. In the turbidity maximum zone, aerobic degradation of lignin material increases the (vanillic acid/vanillin) ratio. © 2000 Ifremer /CNRS/IRD/Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

Phenolic compounds / HPLC / suspended matter / Seine

Résumé – Dans le cadre du programme multi-disciplinaire *Seine Aval*, les composés phénoliques des suspensions, obtenus par oxydation alcaline à l'oxyde cuivrique, sont étudiés en estuaire de Seine depuis 1995. En période de crue, l'analyse quantitative montre un apport terrestre caractérisé par les composés des groupes P (polyol-phénols), S (syringiques), H (hydroxybenzoïques). En étiage, les composés phénoliques sont de très bons traceurs pour la distinction des apports fluviaux, estuariens et marins. Les apports fluviaux sont constitués des composés du groupe S, H et V (vanilliques). L'estuaire, salé jusqu'à la limite amont de la marée dynamique, est caractérisé par la présence des composés du groupe C (cinnamique) originaire des herbous estuariens. Dans le bouchon vaseux, le rapport (acide vanillique/vanilline) témoigne de la dégradation du matériel organique d'origine ligneuse. © 2000 Ifremer/CNRS/IRD/Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

composés phénoliques / HPLC / matière en suspension / Seine

1. INTRODUCTION

Suivant son caractère labile ou réfractaire, la matière organique en phase dissoute ou particulaire subit des processus de dégradation plus ou moins accentués lors de son transfert du milieu continental vers le milieu marin et vice versa. Certains composants de cette matière organique tels que les polysaccharides et les acides aminés sont rapidement dégradés. Au contraire, les phénols, composants majeurs des plantes

vasculaires, sont résistants à l'altération biogéochimique lors du transfert dans la colonne d'eau, jusqu'à leur dépôt avec les sédiments de fond. Cela justifie l'utilisation de ces composés en tant que traceurs de sources de la phase particulaire et sédimentaire dans les milieux aquatiques [1, 2, 4–8, 13, 16, 17].

Les composés phénoliques naturels proviennent essentiellement de la lignine des végétaux supérieurs [15]. Les lignines de Gymnospermes et d'Angiospermes peuvent, du fait de leurs différences de composition, être distinguées par l'étude de leurs produits d'oxydation [11].

* Correspondance et tirés à part

Les phénols peuvent avoir une origine anthropique. Les sources anthropiques principales des phénols dans les milieux aquatiques sont généralement les industries pétrolières et les raffineries, les industries pharmaceutiques, les fonderies et les poudreries [3].

La nature et la distribution des composés phénoliques obtenus dans chaque échantillon dépendent donc de l'origine de la phase particulaire, des phénomènes physico-chimiques et biologiques subis par celle-ci ainsi que de son degré de dégradation [9, 10, 13].

L'objectif de cette étude est de déterminer l'origine principale des divers composés phénoliques dans l'estuaire de la Seine et de suivre le comportement de ces traceurs en fonction des divers paramètres affectant les particules estuariennes, en particulier le débit, le passage du bouchon vaseux et la pénétration des eaux marines.

2. MATÉRIELS ET MÉTHODES

L'estuaire de la Seine s'étend sur 164 km du barrage de Poses jusqu'à l'embouchure (figure 1). Tancarville

et Poses correspondent respectivement aux limites amont de la marée saline et dynamique. Les campagnes se sont déroulées dans le cadre du programme multidisciplinaire *Seine Aval* à bord des navires océanographiques *Côte d'Aquitaine*, *Côte de Normandie* et *Maimiti*.

– La mission SEAV B

Cette mission a été réalisée en période de vives eaux du 1 au 4 février 1995. Le débit moyen mesuré à Poses était de $1\,671\text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$. Au nombre total de 26, les prélèvements de la matière en suspension ont été réalisés à environ 0,5 m de la surface et 0,5 m du fond, avec une bouteille Niskin pour trois points fixes situés respectivement à Tancarville (station B), Honfleur (station C) et à l'embouchure (station A) (figure 1).

– La mission SEAV D

Cette mission a été réalisée en période d'étiage du 11 au 18 septembre 1995 en vives eaux. Le débit moyen mesuré à Poses était de $300\text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$. Les points fixes de prélèvements des eaux (30 échantillons) sont similaires à ceux de la mission SEAV B.

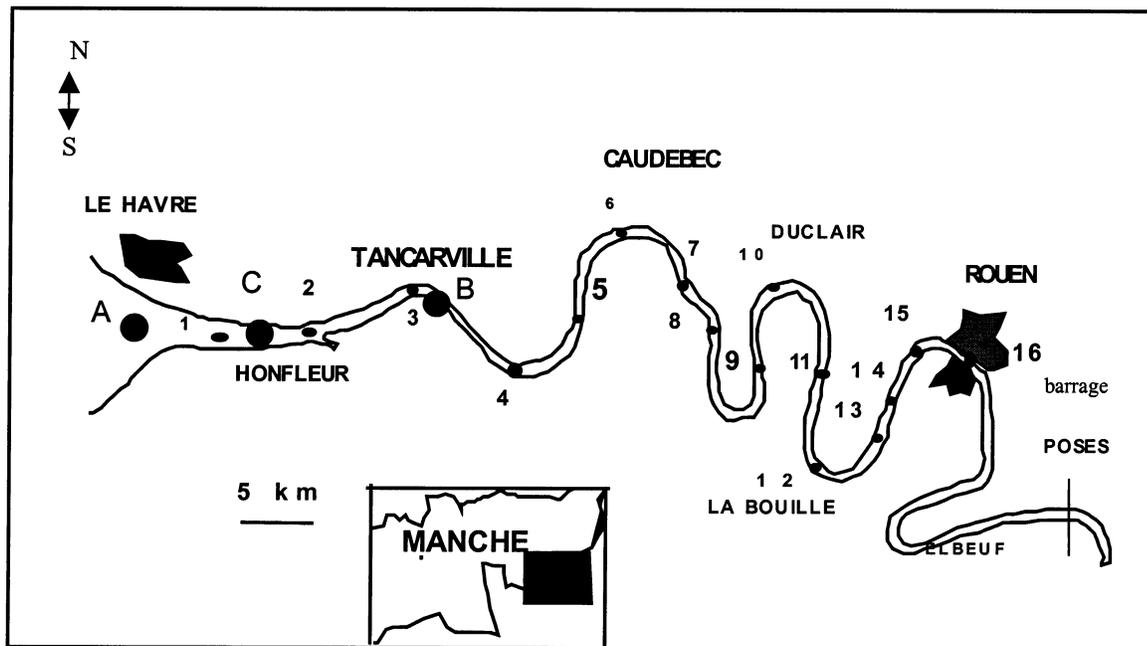


Figure 1. Schéma de l'estuaire de la Seine et localisation des points de prélèvements.

Figure 1. Map of the Seine estuary and sampling locations.

– La mission Amont-97

Cette mission a été réalisée en période d'étiage le 18 septembre 1997. La radiale réalisée lors de cette mission correspond à une direction aval–amont, de Honfleur jusqu'à Rouen et comporte 16 stations de prélèvement à environ 0,5 m de la surface (*figure 1*).

Les filtres utilisés pour la séparation de la phase dissoute et particulaire sont en fibre de verre Whatman GF/F préalablement passés au four à 450 °C pendant 4 h. La porosité de ces filtres permet de retenir les particules de taille supérieure à 0,7 µm. La matière en suspension et les filtres sont séchés à 50 °C puis conservés à 4 °C jusqu'au moment des analyses.

Dosage du carbone organique particulaire (COP) : le COP est analysé par combustion sèche des filtres dans un analyseur de carbone LECO CS 125. Après décarbonatation avec HCl 2N, les filtres sont séchés puis brûlés dans un four à induction et le CO₂ formé est mesuré par absorption infrarouge. La sensibilité de la mesure est de l'ordre de 200 µg de carbone avec une précision de 2 % sur toute l'échelle.

Extraction et analyse des composés phénoliques (CPh) : au poids « p » mg de la matière en suspension, sur les filtres, sont ajoutés « p » mg de sel de Mohr, 5 « p » mg de CuO et 5 mL de soude 2N (après barbotage à l'azote). Le tout est placé dans un récipient en Téflon vissable lui-même dans une bombe en acier inoxydable vissable. La réaction se déroule à 180 °C pendant 3 h [5, 12, 14].

La solution alcaline (pH 13–14) obtenue est ensuite acidifiée à pH 1 avec 2 mL de HCl 6N. L'ensemble est filtré puis extrait à l'acétate d'éthyle. La phase organique est séchée avec Na₂SO₄ anhydre puis évaporée sous vide dans des flacons en Nalgène. En ce qui concerne le rendement d'extraction, d'autres études ont montré qu'il varie d'un composé à l'autre [5, 21].

La séparation des composés phénoliques s'effectue en phase inverse. La composition de la phase mobile est la suivante :

- Éluant A : 96 % eau ultra pure, 3 % acide acétique et 1 % acétonitrile ;
- Éluant B : 72 % eau ultra pure, 3 % acide acétique et 25 % acétonitrile.

Les composés phénoliques solubilisés dans le méthanol sont injectés dans le chromatographe. La

Tableau I. Teneurs moyennes, minimales, maximales en phénols totaux et écart type pour les échantillons de MES des campagnes SEAV en février (crue) et septembre (étiage). (– : limite de détection).

Table I. Mean, minimum, maximum values and standard deviation for total phenols in suspended matter during SEAV cruises in February (flood) and September (low water level); –: under the detection limit.

	Crue		Étiage	
	CPh mg/g	CPh/COP %	CPh mg/g	CPh/COP %
moyenne	0,09	2,90	0,04	1,79
min	0,02	0,79	–	0,33
max	0,20	6,54	0,14	4,61
écart type	0,04	1,21	0,03	0,99

limite de la détection est de 5 µg et la précision de la méthode est de l'ordre de 2 %.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

En ce qui concerne les aspects quantitatifs de cette étude, il est important de préciser que nous discuterons des teneurs en composés phénoliques de la phase particulaire (en milligrammes par gramme de suspension) ou en % de composés phénoliques rapporté au COP (% CPh/COP). La concentration globale de composés phénoliques en mg·L⁻¹ est évidemment directement liée à la concentration de la matière en suspension dont les valeurs moyennes dans l'estuaire salé sont plus élevées en étiage qu'en crue (respectivement 244 mg·L⁻¹ et 130 mg·L⁻¹ à la surface ; 881 mg·L⁻¹ et 330 mg·L⁻¹ près du fond) par la présence d'un bouchon vaseux très développé.

3.1. Variation saisonnière des phénols totaux

La variation saisonnière des teneurs en phénols peut être appréhendée par comparaison des résultats obtenus à l'issue des deux missions réalisées durant la crue de février et durant l'étiage de septembre 1995 (*tableau I*). Dans les matières en suspension (MES), les composés phénoliques sont nettement plus abondants (facteur 2) pendant la crue qu'à l'étiage (respectivement 0,092 et 0,048 mg par gramme de

MES). Si on compare ces résultats avec ceux obtenus par [18] dans l'estuaire de Tamar (Angleterre) où les concentrations en phénols varient de 0,1 à 0,7 mg·g⁻¹, la Seine paraît faiblement affectée par la présence de composés phénoliques. Les teneurs plus élevées durant la crue montrent que les composés phénoliques en Seine sont d'origine principalement terrestre et sont apportés dans le fleuve par lessivage des sols. Une contribution anthropique par des rejets industriels lors des crues ne peut être écartée du fait de la très grande activité industrielle dans cette région. Cependant, il est impossible de différencier l'origine naturelle ou anthropique d'un composé phénolique.

Les teneurs rapportées à la matière organique (% CPh/COP) varient de la même manière que celle des MES exprimées en mg L⁻¹ car le pourcentage de COP sur les particules reste globalement constant dans l'estuaire salé (en moyenne 3 à 3,6 %).

D'autres auteurs ont constaté un résultat inverse, c'est-à-dire une augmentation en phénols durant l'étiage par rapport à la crue ([5] delta du Rhône). En effet, ces auteurs ont montré que certains phénols peuvent avoir une origine non ligneuse et provenir de l'oxydation des acides aminés (tyrosine et phénylalanine) présents dans certaines algues.

3.2. Variation saisonnière des divers groupes de composés phénoliques

Les composés phénoliques détectés et reconnus comme traceurs naturels sont généralement répartis en quatre grands groupes en fonction de leur structure :

- Le groupe des composés vanilliques « V » comprenant la vanilline, l'acétovanillone et l'acide vanillique, marqueurs de tous types de tissus ligneux dégradés mais plus particulièrement de ceux des Gymnospermes. La dégradation aérobie des tissus d'Angiospermes s'accompagne d'une augmentation du rapport acide vanillique/vanilline (AcV/V) [19].
- Le groupe des composés syringiques « S » constitué du syringaldéhyde, de l'acétosyringone et de l'acide syringique marqueurs de la lignine d'Angiospermes peu dégradés. Ainsi, l'augmentation des tissus d'Angiospermes par rapport à ceux des Gymnospermes s'accompagne d'une augmentation du rapport S/V.
- Le groupe des composés hydroxybenzoïques « H »

constitué du p-OH benzaldéhyde, de la p-OH acétophénone et de l'acide p-OH benzoïque. D'une façon générale, la proportion de ces phénols dans la lignine ne dépasse pas 5 à 10 % des phénols totaux [20]. Ce groupe peut aussi être d'origine marine et phytoplanktonique et provenir de l'oxydation des acides aminés présents dans certaines algues [5, 8, 22].

- Le groupe des composés cinnamiques « C » constitué de l'acide férulique et de l'acide p-coumarique. Ce sont des marqueurs de tissus « mous » d'Angiospermes et de Gymnospermes [11].

L'abondance de trois composés phénoliques sans chaîne latérale nous a amené à considérer un nouveau groupe de phénols qu'on appellera groupe polyol-phénol « P » qui est constitué du pyrogallol, du pyrocatechol, du résorcinol et du phénol. Une origine anthropique près de Tancarville a précédemment été signalée pour le phénol [22].

En comparant les parts respectives du carbone organique particulaire (COP) que représentent les divers groupes de composés phénoliques étudiés, pour tous les points réalisés lors des deux campagnes de 1995 (*figure 2, tableau II*), il apparaît que le groupe P est largement dominant pendant la crue et constitue quantitativement près de la moitié des composés phénoliques détectés. De la crue à l'étiage, les quantités de polyols-phénol rapportées à la matière organique, diminuent de 1,01 % à 0,32 %. Ces composés semblent être de bons marqueurs des apports terrestres issus des lessivages des sols. Une contribution anthropique (rejets) peut aussi être la cause de cette augmentation lors de la crue. Le groupe H diminue de moitié au sein de la matière organique (0,48 à 0,25 %). Il apparaît que dans l'estuaire de la Seine, les composés de ce groupe présentent une origine plutôt terrestre que marine. Le groupe V reste relativement constant (0,3 à 0,26 %). Le groupe S diminue de 0,33 à 0,18 % et le groupe cinnamique augmente de 0,04 à 0,06 %. Le groupe des cinnamiques est donc le seul groupe présentant des valeurs légèrement plus élevées en étiage qu'en crue.

3.3. Comportement des phénols au passage du bouchon vaseux

Le point fixe de Tancarville a été choisi pour montrer le comportement des traceurs phénoliques d'origine

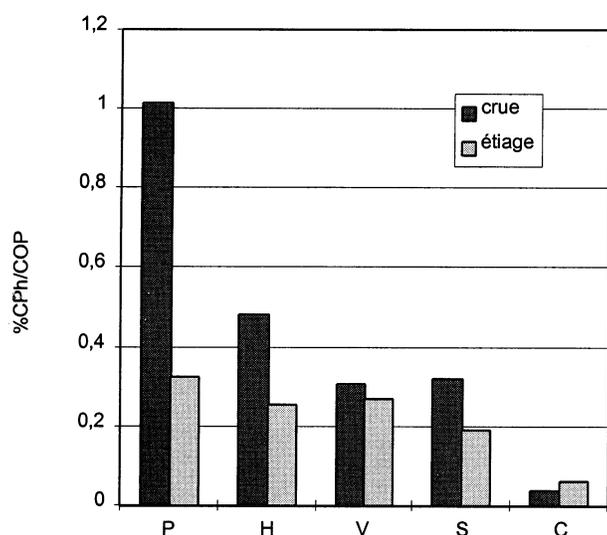


Figure 2. Contribution des différents groupes phénoliques dans les MES. *p* = Polyols + phénol; H = Hydroxybenzoïque; V = Vanillique; S = Syringique; C : Cinnamique.

Figure 2. Contribution of different phenolic compound groups in the suspended matter. *p* = Polyols + phenol; H = Hydroxybenzoic; V = Vanillic; S = Syringic; C: Cinnamic.

ligneeuse près du fond lors d'un cycle de marée. Le groupe P n'est pas pris en compte dans ce paragraphe car il ne fait pas partie des « traceurs phénoliques » habituels et son origine naturelle n'a pas été encore définie dans la littérature. Le Havre a été choisi comme référence pour la hauteur de la marée. Pour chaque prélèvement, les graphiques en forme de secteur (*figure 3*) représentent les proportions des traceurs V, H, S, C rapportées à la somme V + H + S + C.

3.3.1. Prélèvement à 6 h 00 (BM-3 au Havre)

Les eaux du fond à Tancarville présentent encore une forte salinité (7,6). Le bouchon vaseux est très étalé par la dilution dans les eaux marines. La concentration en MES est cependant élevée (760 mg·L⁻¹). Les traceurs phénoliques appartiennent aux groupes S, V et H, avec une nette prédominance du groupe S, caractéristique d'un matériel d'Angiospermes peu dégradé. Le rapport AcV/V est de 0,22. Les composés cinnamiques sont absents.

3.3.2. Prélèvement à 9 h 00 (BM au Havre)

La salinité est pratiquement nulle après expulsion des eaux marines par le jusant. La teneur en MES a nettement augmenté (2 100 mg·L⁻¹). Les proportions en traceurs phénoliques restent à peu près les mêmes qu'au point précédent avec une légère augmentation en faveur du groupe H. Le rapport AcV/V a augmenté, ce qui implique une dégradation aérobie de la lignine d'Angiospermes [18, 19]. Les particules originaires du « bouchon vaseux » sont de plus en plus nombreuses.

3.3.3. Prélèvement à 12 h 00 (BM + 3 au Havre)

À ce moment, on peut considérer que les particules du fond sont strictement issues du bouchon vaseux qui s'est concentré au maximum (MES = 4 700 mg·L⁻¹). La composition en traceurs phénoliques a changé. Seuls les groupes V et H sont présents. Le rapport AcV/V a atteint sa valeur maximale (0,48) montrant une dégradation maximale de la matière organique ligneeuse dans cette zone.

Tableau II. Pourcentages de composés phénoliques rapportés au COP pour les divers types de composés phénoliques, dans les suspensions de l'estuaire de Seine (- : limite de détection).

Table II. Percentage of phenolic compounds in POC for different phenolic groups in the suspended matter of the Seine estuary (-: under the detection limit).

	Crue					Étiage				
	P	H	V	S	C	P	H	V	S	C
moyenne	1,01	0,48	0,30	0,31	0,03	0,32	0,25	0,26	0,18	0,06
min.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
max.	5,43	1,50	1,01	1,49	0,39	1,61	0,88	1,34	0,77	0,74
écart type	1,26	0,44	0,26	0,46	0,09	0,46	0,20	0,24	0,26	0,15

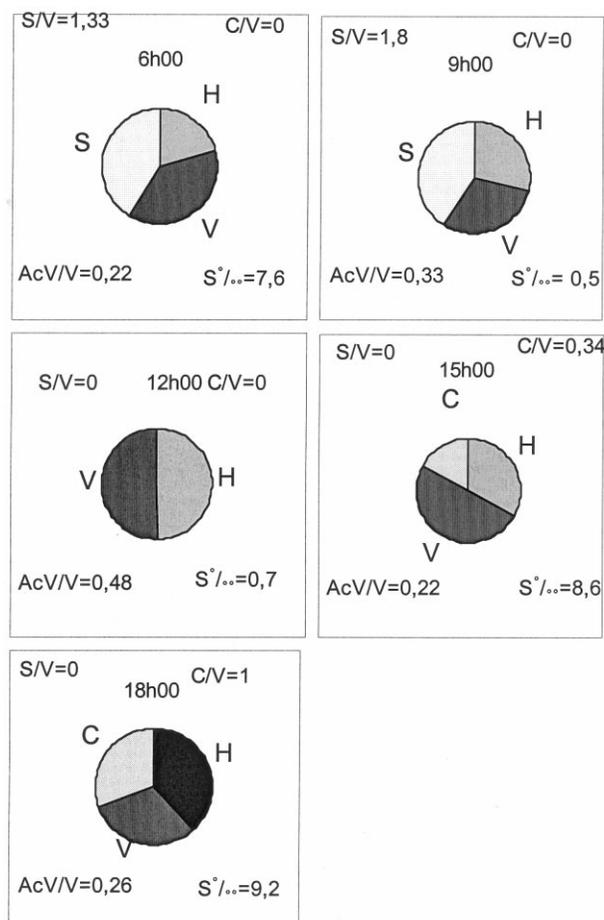


Figure 3. Proportions des traceurs phénoliques lors du point fixe de Tancarville, près du fond : H = Hydroxybenzoïques ; V = Vanilliques ; S = Syringiques ; C : Cinnamiques.

Figure 3. Time series variations of phenolic tracers proportions near the bottom at Tancarville: H = Hydroxybenzoic; V = Vanillic; S = Syringic; C: Cinnamic.

3.3.4. Prélèvement à 15 h 00 (BM + 6 au Havre)

Les eaux marines ont pénétré dans l'estuaire ($S = 8,6$) diluant ainsi la concentration en MES ($1\,600\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). La composition en traceurs phénoliques change par l'apparition du groupe C. Ce groupe est caractéristique des tissus sans bois d'Angiospermes ou de Gymnospermes [11]. Comme les composés syringiques sont absents, on peut dire qu'il y a un apport en tissus sans bois de Gymnospermes, dans l'estuaire. Le rapport AcV/V diminue de manière significative et atteint la valeur de 0,26 : les particules du fond présentent un taux de dégradation du matériel ligneux nettement plus faible qu'à 12 h 00.

3.3.5. Prélèvement à 18 h 00 (BM + 9 au Havre)

La pénétration des eaux marines au fond est maximale ($S = 9,2$) et la concentration en MES est minimale ($120\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Le groupe C augmente au sein des composés phénoliques et le rapport C/V est égal à 1. Le rapport AcV/V reste relativement constant (0,22).

En résumé, les traceurs phénoliques montrent clairement qu'en ce qui concerne la fraction ligneuse, la nature des particules en suspension change en fonction des divers paramètres hydrosédimentaires (S , turbidité, temps). Les particules issues du bouchon vaseux se caractérisent par la prédominance de phénols V et H avec un rapport AcV/V élevé. Les particules issues de l'amont se caractérisent par la présence du groupe S. Pour les prélèvements de 15 h 00 et 18 h 00 le rapport AcV/V est plus faible. Les particules en provenance de l'aval sont riches en composés du groupe C. Les herbacés d'origine estuarienne se retrouvent dans les herbues de la partie Nord de l'estuaire central, entre Honfleur et le Havre. Le groupe cinnamique est probablement un excellent traceur des apports estuariens tant vers le milieu marin par le jusant que vers le milieu fluvial par les courants de flot.

3.4. Distribution longitudinale des composés phénoliques de Rouen à Honfleur

La figure 4 et le tableau III montrent la composition en divers groupes de traceurs phénoliques dans chaque échantillon lors de la campagne *Amont-97*. Notons que le groupe P n'a pas été détecté lors de cette campagne, ce qui suggère une origine anthropique de ces composés.

À l'amont, de la station 16 à la station 11 comprise, la composition des traceurs phénoliques se caractérise par les trois groupes de phénols V, H et S. Pour ces six stations, les valeurs moyennes des rapports $\text{V}/\text{Phtotal}$, $\text{H}/\text{Phtotal}$ et $\text{S}/\text{Phtotal}$ sont respectivement de 34,2 %, 33,6 % et 32 %. L'abondance relative des composés du groupe H au sein des phénols, dans la partie fluviale de l'estuaire, montre encore, que même si les phénols H peuvent avoir une origine marine [10, 22], ils se comportent plutôt comme des traceurs

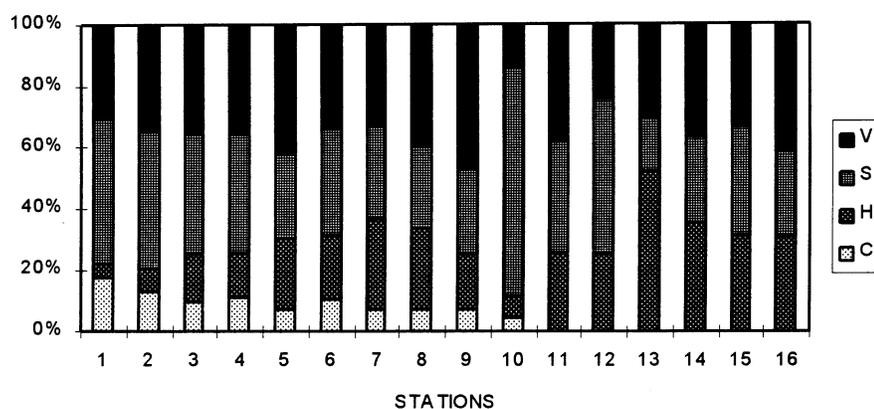


Figure 4. Variation des proportions (%) de composés phénoliques dans les MES de la Seine, le long de son cours, de Honfleur (1) à Rouen (16).

Figure 4. Variation of the phenolic compounds proportions (%) in the suspended matter, from Honfleur (1) to Rouen (16).

continentaux de la matière organique (phytoplancton fluvial ou lignine terrestre), dans l'estuaire de la Seine.

Le groupe C apparaît à la station 10 et augmente vers l'aval de l'estuaire. Le rapport C/Ph total présente une valeur moyenne de 9,5 % (pour les stations 1 à 10) avec un minimum de 4,5 % à la station 10 et un maximum de 17,1 % à la station 1. Au niveau de la station 1 (Honfleur), les rapports S/V et C/V, respectivement de 1,5 et 0,56, correspondent aux proportions dans lesquelles se trouvent ces composés dans les tissus « mous » d'Angiospermes [11]. Ce genre de tissu est abondant dans la végétation estuarienne en particulier chez les plantes des herbues situés sur le chenal Nord. Le groupe C apparaît encore comme un excellent marqueur de la pénétration, par la force de la marée dynamique, des particules originaires de l'aval (estuariennes et marines) vers l'amont de l'estuaire.

4. CONCLUSIONS

Les résultats de cette étude des composés phénoliques dans les MES, montrent l'intérêt de ces traceurs pour la compréhension des processus affectant la dynamique des particules dans le domaine estuarien. Leur distribution est affectée par de nombreux paramètres dont les principaux sont: le débit fluvial, les variations saisonnières dans les apports continentaux et estuariens, le piégeage des particules dans la zone de turbidité maximale et la pénétration des eaux marines par la force marémotrice.

Les données obtenues lors des trois missions permettent de différencier les particules estuariennes dans les différents compartiments de l'estuaire. En amont de la limite de la marée dynamique, les particules sont d'origine continentale (fluviale ou terrestre) avec une nette prédominance des phénols des groupes S (syringique), H (hydroxybenzoïque), V (vanillique). En aval de cette zone jusqu'à l'embouchure, on est en présence d'un mélange de particules de diverses origi-

Tableau III. Pourcentages en divers traceurs phénoliques rapportés au COP lors de la campagne Amont-97 (– : limite de détection).

Table III. Percentage of phenolic tracers in POC during Amont-97 cruise (– : under the detection limit).

Stations	V	H	S	C
1	0,64	0,10	1,00	0,36
2	0,38	0,08	0,48	0,14
3	1,69	0,75	1,87	0,47
4	0,64	0,27	0,71	0,21
5	7,39	4,07	4,99	1,29
6	1,25	0,80	1,26	0,37
7	1,52	1,35	1,39	0,33
8	0,67	0,44	0,45	0,13
9	1,78	0,70	1,06	0,27
10	0,50	0,25	2,54	0,16
11	0,15	0,10	0,14	–
12	0,02	0,02	0,04	–
13	0,54	0,91	0,30	–
14	0,64	0,61	0,48	–
15	0,47	0,45	0,48	–
16	0,28	0,21	0,19	–

nes: continentale, marine et estuarienne. À l'intérieur de cette zone, les particules provenant des herbues estuariens, représentées par le groupe C, (cinnamique) sont plus nombreux.

En période d'étiage, une partie importante des particules est piégée dans la zone de turbidité maximale. Dans le bouchon vaseux, certains phénols moins résistants à la dégradation (groupes C et S) n'ont pas été identifiés. En outre, l'alternance dépôt-remise en suspension des particules, entraîne une dégradation aérobie du matériel particulaire ligneux qui augmente le rapport AcV/V, acide vanillique sur la vanilline.

Remerciements

Ce travail a été effectué dans le cadre du programme *Seine Aval*. Il a été financé par la région de Haute-Normandie, l'Agence de l'eau et les industriels du bassin *Seine Aval*. Les auteurs remercient la cellule antipollution de la Seine pour les données concernant le débit en milieu fluvial. Ils remercient Arlette Hurel, technicienne du laboratoire de morphodynamique continentale et côtière, pour son aide aux prélèvements et Léon Serve du laboratoire de biologie végétale de l'université de Perpignan, pour la mise au point des analyses par CLHP.

RÉFÉRENCES

- [1] Blackburn M.A., Waldock M.J., Concentrations of alkylphenols in rivers and estuaries in England and Wales, *Water Res.* 7 (1994) 1623–1629.
- [2] Boon J.J., Brandt de Boer B., Genuit W., Dallinga J., Turkstra E., Characterization of particulate organic matter from sediments in the estuary of the Rhine and from offshore dump sites of dredging spoils, *Am. Chem. Soc.* 5 (1986) 76–90.
- [3] Boyd T., Carlucci A.F., Degradation rates of substituted phenols by natural populations of marine bacteria, *Aquatic Toxicol.* 25 (1993) 71–82.
- [4] Cauwet G., Gadel F., De Souza Sierra M.M., Donard O., Ewald M., Contribution of Rhône river to organic carbon inputs to the northwestern Mediterranean sea, *Cont. Shelf Res.* 10 (1990) 1025–1037.
- [5] Charrière B., Les composés phénoliques marqueurs de la matière organique terrestre dans deux écosystèmes marins : le delta du Rhône et le prodelta de la Têt, thèse Inst. nat. polytech. Toulouse, 1991, 182 p.
- [6] Cifuentes L.A., Spatial and temporal variations in terrestrially-derived organic matter from sediments of the Delaware estuary, *Estuaries* 14 (4) (1991) 414–429.
- [7] Cowie G.L., Hedges J.I., Calvert S.E., Sources and reactivities of amino acids, neutral sugars, and lignin in an intermittently anoxic marine environment, *Geochim. Cosmochim. Acta* 56 (1992) 1963–1978.
- [8] Gadel F., Puigbo A., Alcaniz J.M., Charrière B., Serve L., Tracers and constituents indicating the nature of organic fluxes, their origin and the effect of environmental conditions, *Cont. Shelf Res.* 10 (1990) 1039–1062.
- [9] Gough M.A., Mantoura R.F.C., Preston M., Terrestrial land biopolymers in marine sediment, *Geochim. Cosmochim. Acta* 57 (1993) 945–954.
- [10] Hedges J.I., Clark W.A., Cowie G.L., Organic matter sources to the water column and surficial sediments of a marine bay, *Limnol. Oceanogr.* 33 (5) (1988) 1116–1136.
- [11] Hedges J.I., Dale C.M., The characterization of plant tissues by their lignin oxidation products, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 43 (1979) 1803–1807.
- [12] Hedges J.I., Ertel J.R., Characterization of lignin by gas capillary chromatography of Cupric oxide products, *Analyt. Chem.* 54 (1982) 174–178.
- [13] Hedges J.I., Parker P.L., Land-derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico, *Geochim. Cosmochim. Acta* 54 (1976) 1019–1029.
- [14] Kogel I., Botcher R., Characterization of lignin in forest humus layers by HPLC of cupric oxide oxidation products, *Soil Biol. Biochem.* 17 (5) (1985) 637–640.
- [15] Martin J.P., Haider K., The chemical nature of humic acid, *Soil Sci.* 111 (1) (1971) 54–63.
- [16] Nouredin S., Courtot P., Comportement conservatif des substances humiques dans un estuaire macrotidal, *Composition des phases particulaire et dissoute*, *Oceanol. Acta* 12 (4) (1989) 381–391.
- [17] Readman J.W., Mantoura R.F.C., Preston M.R., Reeves A.D., The use of pollutant and biogenic markers as source discriminants of organic inputs to estuarine sediments, *Intern. J. Environ. Analyt. Chem.* 27 (1986) 29–54.
- [18] Reeves A.D., Preston M.R., A study of the composition and distribution of lignin in resuspended and permanently suspended particles in the river Tamar estuary, *Est. Coast. Shelf Sci.* 32 (1991) 11–25.
- [19] Reeves A.D., Preston M.R., The composition of lignin in suspended particulate matter and the distribution of particulate lignin in estuaries as determined by capillary gas chromatography of cupric oxide oxidation products, *Est. Coast. Shelf Sci.* 29 (1989) 583–599.
- [20] Robert D., Roland G.K., *Biologie Végétale. Organisation cellulaire*, tome 1, Doin, Paris, 1989, 250 p.
- [21] Serve L., Icole M., Blazi J.L., Les monomères phénoliques dérivés des lignines dans les sédiments d'une carotte longue du lac de Bouchet (Massif central, France) et la reconstitution des paléoenvironnements, *Bull. Soc. Géol. France* 168 (4) (1997) 37–52.
- [22] Texier H., Lafite R., Dupont J.P., Firmin V., Gadel F., Serve L., Charrière B., Organic matter transport across a macrotidal estuary gradient: the Seine estuary, France, *Neth. J. Aquat. Ecol.* 27 (2–4) (1993) 405–413.