

ÉVALUATION DE LA POLLUTION PAR LES DÉTERGENTS ANIONIQUES EN CINQ ZONES DU LITTORAL FRANÇAIS

par Daniel COSSA

avec la collaboration de Bernard AVERTY

Les détergents anioniques qui représentent 80 à 90 % de la totalité des détergents mis sur le marché français chaque année, sont de bons traceurs de la pollution d'origine urbaine (PAOLLETTI, 1966 ; ARMANGAU, 1967 ; MAJORI, 1968).

L'accroissement de plus de 500 % en dix ans de l'utilisation des détergents synthétiques, explique les concentrations élevées qu'il n'est pas rare de rencontrer dans les eaux d'égout : 10 mg/l dans le collecteur de Clichy, 15 mg/l dans les égouts de la ville de Versailles (IRCHA, 1968). Une partie de ces égouts se déversent sans épuration préalable dans les cours d'eau. C'est ainsi que de fortes teneurs ont été relevées dans les rivières : 1 mg/l dans la Meuse en 1967 (LECLERC, 1971) et jusqu'à 5,5 mg/l dans la Seine à Chatou en période d'étiage (DURAND, 1965).

Pour le littoral français, exceptée une étude locale dans la baie de Marseille (ARNOUX et CARUELLE, 1970), nous ne possédons pas de dosages systématiques en nombre suffisant pouvant servir de référence. C'est pourquoi nous avons entrepris une première évaluation du niveau de la pollution littorale par les agents tensio-actifs par la mise en place, pendant une période de 17 mois, de dix stations de surveillance hebdomadaire réparties en cinq zones.

I. - Méthodes.

Recherche d'une méthode rapide de dosage de traces de détergents anioniques dans l'eau de mer.

1. *Etude bibliographique.*

Les méthodes de dosage polarographiques (JEHRING, 1966 ; PHILLIPS, 1967), tritrimétriques (EP-
TON, 1948), spectrophotométriques infra-rouge (SALLEE et FAIRING, 1956 ; OGDEN et coll., 1961) et celle qui utilise la formation d'un complexe coloré détergent-vert de méthyle (MOORE et KOLBESON, 1956 ; ABBOTT, 1963), ont été écartées, soit à cause de leur manque de sensibilité, soit à cause du trop grand nombre de manipulation qu'elles exigent.

Nous avons retenu deux types de méthodes basées sur la formation de complexes :

un complexe détergent-bleu de méthylène, extractible par un solvant organique, dosé colorimétriquement ;

un complexe détergent-1, 10 phénanthroline métallique dosé, après extraction par un solvant organique, colorimétriquement ou par spectrophotométrie d'absorption atomique du métal.

a) *Colorimétrie du complexe détergent-bleu de méthylène.*

Le dosage des détergents anioniques par formation d'un complexe coloré avec le bleu de méthylène extractible par le chloroforme est le plus couramment utilisé. D'abord décrite par DEGENS et coll. (1953) qui proposaient une extraction en milieu acide, puis par DEBOLT (1965) qui l'automatisa sur autoanalyseur « technicon », cette méthode sensible est sujette à de multiples interférences (sulfures, sulfates, thiocyanates, substances organiques diverses, protéines...). LONGWELL et MANIÈCE (1955) proposèrent une extraction en milieu alcalin suivie d'un lavage de la phase chloroformique par une solution acide de bleu de méthylène. ABBOTT (1962) améliora la méthode en proposant une pré-extraction des solutions de bleu de méthylène. Cette dernière sert toujours de référence et a été automatisée par SÖDERGREN (1966).

D'autre part, FAIRING et SHORT (1956), puis WEBSTER et HALLIDAY (1959) tendent à rendre la méthode plus spécifique des alkylbenzènesulfonates, mais ces techniques ne permettent que des dosages exceptionnels.

Pour son application au dosage de traces de détergents anioniques, la méthode colorimétrique au bleu de méthylène, préconisée par ABBOTT, présente une sensibilité et un seuil de détection insuffisants. Toutefois, par concentration préalable des détergents anioniques, la sensibilité peut être multipliée par un coefficient 10 ou 100. Il existe deux types de méthodes :

les méthodes par adsorption sur un support neutre,

les méthodes par fixation sur résine.

Le premier procédé met en œuvre l'adsorption des détergents anioniques sur gel de silice, alumine ou charbon actif. Dès 1951, BRAUS et MIDDLETON mettent en évidence les propriétés adsorbantes du charbon actif vis-à-vis des agents tensio-actifs. BERNARD et DUFOUR (1956) montrent que cette adsorption est complète.

Le charbon actif lie l'alkylbenzènesulfonate par ses chaînes hydrophobes, cette liaison est plus solide qu'avec les gels de silice et l'alumine (GIRAUD, 1960). SIGWORTH (1961) trouve que le charbon actif (1 à 2 mg/l pour 1 mg/l de détergent) dans les eaux de boisson élimine complètement le pouvoir moussant, l'odeur et le mauvais goût : SALLEE et FAIRING (1956) proposent d'utiliser le charbon actif à des fins analytiques. L'adsorption se fait à 99,9 % et l'élution, par un mélange de solvant organique polaire et apolaire en milieu alcalin à ébullition, donne un rendement variant entre 70 et 95 %. Toutefois, on est tenu de purifier plusieurs fois l'éluat avant d'effectuer le dosage.

Plusieurs types de résines sont utilisés pour la fixation des détergents anioniques : les résines anioniques fortement basiques de type II, c'est-à-dire ayant comme groupement actif un ion diméthylalkylammonium $+$, les résines anioniques faiblement basiques et les résines copolymères.

Dans le premier groupe ABRAMS et LEWON (1962) proposent la Duolite A. 102. D (Dia-Pro-sim), résine homoporeuse à squelette polystyrénique, utilisée sous forme chlorure, dont la capacité de fixation pour les mêmes concentrations est double de celle du charbon activé. 90 % des alkylbenzènesulfonates sont fixés à 60 °C.

Dans le second groupe de résines (résines anioniques bases faibles), la Duolite ES. 37 utilisée dans l'industrie pour la fixation des substances organiques en tête de colonne de déminéralisation convient peu à une application analytique à cause de son pourcentage moyen de fixation insuffisant (60 à 80 %). LE PEINTRE et ROMENS (1965) utilisent l'Amberlite IRA. 68 sous forme OH. A 20° C, en éluant par un mélange, à volume égal d'acétone et de soude normale, on retire 90 % de l'alkylbenzènesulfonate fixé.

Enfin GUSTAFSON et coll. (1968) et RISLEY et coll. (1959) proposent des résines copolymères styrène-divinylbenzène, respectivement l'Amberlite X A D 2 et l'Amberlite X A D 1. Cette dernière méthode a été adoptée par RAYBAUD (1972) qui remarque une plus grande capacité de l'Amberlite X A D 2, et préconise une élution par le méthanol. La fixation est de 95 % et l'élution de 93 %.

b) *Dosage du complexe 1.10, phénanthroline métallique-détergent anionique.*

Deux méthodes fondées sur la formation du complexe 1.10 phénanthroline métallique-détergent anionique extractible, par un solvant organique, ont été décrites.

1) *La méthode de TAYLOR et FRAYER (1969)* : les auteurs proposent le dosage colorimétrique du complexe 1.10 phénanthroline ferrique-détergent à 51 m μ . Leur méthode, sujette aux interférences des ions fluorures et thiocyanates, est une micro-méthode (prise d'essai 5 ml), précise (5 %) et rapide (10 mn par dosage), mais peu sensible (100 μ g/l).

2) *La méthode de LE BIHAN et COURTOT-COUCPEZ (1970)* : cette méthode met en œuvre la spectrophotométrie d'absorption atomique du métal, en l'occurrence le cuivre. Le solvant utilisé est la méthylisobutylcétone. Le cuivre est dosé à 3247 Å. Le spectrophotomètre d'absorption atomique est un modèle Techtron type AA4 équipé d'une lampe à cathode creuse en alliage cuivre-manganèse Techtron (réf. AA. 434). Le courant utilisé pour la lampe est de 10 mA. La flamme air acétylène est très oxydante.

En eau de mer la courbe d'étalonnage pour des concentrations en laurylsulfate de sodium comprises entre 10 et 500 μ g/l est une droite.

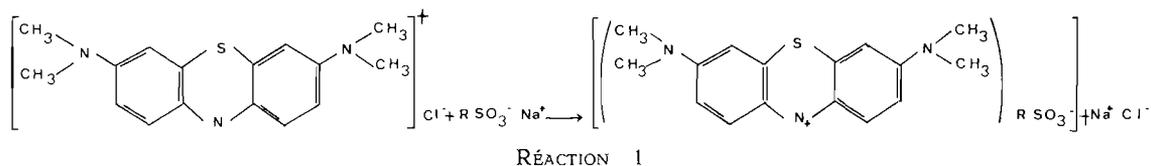
La précision est de 5 % pour les concentrations de l'ordre de 100 μ g/l et de 15 % pour les teneurs inférieures à 50 μ g/l. Le seuil de détection est de 5 μ g par litre. « Dans l'eau de mer, les éléments susceptibles d'interférer existent généralement à des concentrations plus faibles que celles que nous avons étudiées » disent les auteurs, et ils ajoutent : « Pour le dosage des détergents anioniques dans l'eau de mer, la méthode décrite est exempte d'interférences ».

2. Expérimentation des techniques analytiques existantes.

a) *Dosage colorimétrique du complexe détergent-bleu de méthylène.*

Principe.

Les détergents anioniques forment avec le bleu de méthylène un complexe coloré extractible par le chloroforme. La réaction est donnée ci-après (réaction 1).



La spectrophotométrie est effectuée à 6500° A.

Nous basant sur les travaux d'ABBOTT et les communications d'ARNOUX, nous avons défini la technique opératoire suivante.

Réactifs.

chloroforme redistillé,

acide sulfurique 1 N,

solution tampon borate (pH 10,6), borate de sodium 9,535 g, soude 1 N, 50 ml, eau distillé q.s.p. 1 000 ml,

solution mère de bleu de méthylène, dissoudre 0,25 g de bleu de méthylène dans 1 litre d'eau distillée. Filtrer la solution sur membrane millipore (0,22 μ),

solution mère étalon de dodécylbenzènesulfonate de sodium à 100 mg/l,

solution alcaline de bleu de méthylène : à 600 ml de solution tampon borate, ajouter 50 ml de solution mère de bleu de méthylène. Extraire quatre fois par 50 ml de chloroforme par agitation magnétique pendant 2 mn. Laisser décanter 5 mn. Extraire enfin 50 ml d'éther de pétrole,

solution acide de bleu de méthylène : à 1 litre d'eau distillée, ajouter 100 ml de solution tampon borate puis 50 ml de solution mère de bleu de méthylène. L'extraction est effectuée de la même manière que pour la solution de bleu de méthylène alcalin. Après la dernière extraction par le chloroforme, ajouter 100 ml d'acide sulfurique 1 N. Cette solution ne se conserve que 24 heures.

Mode opératoire.

On dispose de deux ampoules à décanter de 250 ml pour chaque dosage. Dans la première, mettre 50 ml de la solution de bleu de méthylène acide. Ajouter 100 ml de prise d'essai, contenant de 5 à 80 μg de détergent anionique, dans la première ampoule. Extraire par 10 ml de chloroforme en agitant 2 mn l'ampoule dans le plan horizontal. Prendre la phase chloroformique dans la seconde ampoule et agiter 1 mn de la même façon. Prendre le maximum de phase organique dans une fiole jaugée de 25 ml. Répéter l'extraction avec 10 ml, puis 5 ml de chloroforme. Compléter par du chloroforme jusqu'à 25 ml. Sécher la phase organique sur sulfate de sodium anhydre.

La verrerie est lavée avec un mélange alcool éthylique-acétone acidifié, puis rincée à l'eau distillée.

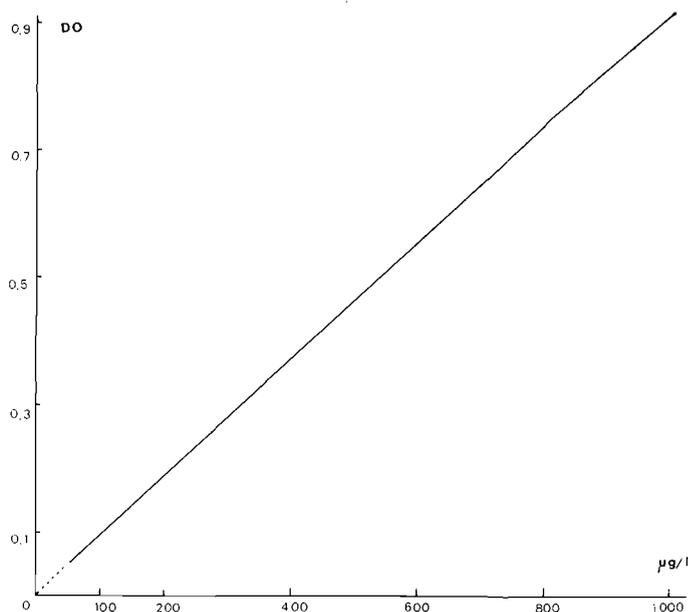


FIG. 1. — Courbe d'étalonnage.

Résultats.

Rendement de l'extraction.

Pour des concentrations en détergents anioniques ne dépassant pas 1 mg/l, les 3 extractions successives suffisent à extraire la quasi totalité du complexe détergent bleu de méthylène. Une vérification a été faite sur 5 ml de chloroforme ayant servi à une quatrième extraction ; son absorption est négligeable.

Etalonnage.

La densité optique du blanc effectué à partir d'eau de mer prélevée au large n'est jamais inférieure à 0,05 unité ; cette valeur relativement élevée doit être imputée aux interférences de l'eau de mer. La valeur du blanc étant déduite lors des lectures, la courbe d'étalonnage est une droite entre 50 et 1000 $\mu\text{g}/\text{l}$ (fig. 1). Au-dessus de cette concentration, la loi de Beer-Lambert n'est plus rigoureusement applicable. Pour des concentrations inférieures à 50 $\mu\text{g}/\text{l}$, on peut déceler des traces.

Performances analytiques.

sensibilité : 50 µg/l, concentration pour laquelle la méthode conserve une précision acceptable

seuil de détection : 10 µg/l

Dodécylbenzènesulfonate µg/l	Densités optiques \bar{x}	Moyennes \bar{x}	Ecart-types σ	Précisions $\frac{t \sigma}{\bar{x}}$
1 000 1 000 1 000 1 000 1 000 1 000 1 000 1 000	0,900 0,900 0,910 0,890 0,940 0,900 0,950 0,910	0,91	0,021	0,054
500 500 500 500	0,450 0,460 0,470 0,480	0,47	0,015	0,088
400 400 400 400 400 400 400	0,360 0,375 0,380 0,395 0,395 0,370 0,380	0,38	0,013	0,080
200 200 200 200 200 200 200	0,170 0,185 0,180 0,190 0,195 0,170 0,180	0,18	0,010	0,131
100 100 100 100 100 100 100	0,085 0,095 0,100 0,100 0,100 0,110 0,100	0,098	0,007	0,180
50 50 50 50 50	0,055 0,050 0,045 0,055 0,055	0,05	0,005	0,26

TABL. 1. — Précision de la méthode de dosage des détergents anioniques par colorimétrie du complexe détergent-bleu de méthylène.

précision : 5 % à 10 % aux concentrations supérieures à 100 µg/l ; de l'ordre de 20 % aux concentrations comprises entre 50 et 100 µg/l (tabl. 1)

interférences : la valeur élevée de la densité optique du blanc témoigne de la persistance d'interférences non négligeables.

b) *Automatisation de la technique.*

L'expérimentation a été conduite sur autoanalyseur « technicon ». Les essais ont été effectués sur des solutions de dodécylbenzènesulfonate de sodium dans l'eau de mer. Le schéma proposé par SODERGRÉN fut adopté initialement, mais la mise au point soulève de nombreux problèmes. Plusieurs solutions de lavage ont été essayées. Une solution d'acide acétique à 5 % dans l'eau distillée permet de supprimer presque complètement la dérive de la ligne de base. Mais la durée du lavage est très importante (9 mn environ).

Les réactifs sont identiques à ceux utilisés pour le dosage manuel. Le schéma du « manifold » employé est indiqué sur la figure 2. Les tuyaux « acidflex » sont utilisés pour le pompage de la phase chloroformique ; les différentes solutions aqueuses sont aspirées au moyen de tuyaux en PCV.

Après chaque série de dosage il convient de rincer les tubes utilisés pour le chloroforme, par du méthanol contenant 10 % d'acide chlorhydrique concentré. Les autres tubes sont lavés à l'eau distillée. Après 10 mn d'un tel rinçage les tubes « acidflex » utilisés pour le chloroforme seront introduits dans l'eau distillée afin d'achever le lavage du circuit.

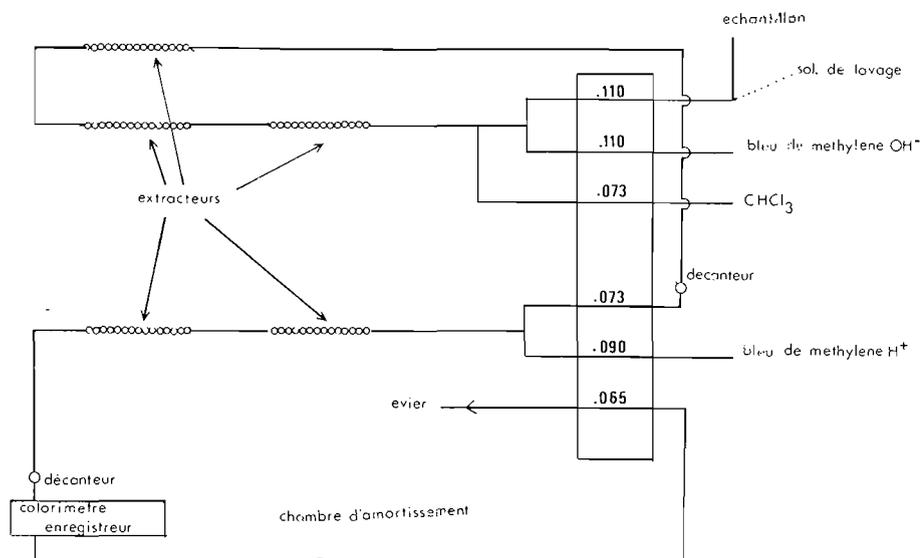


FIG. 2. — Schéma du montage.

La courbe d'étalonnage est linéaire entre 100 et 1000 $\mu\text{g/l}$. Le seuil de détection se situe autour de 50 $\mu\text{g/l}$. La précision est de 10 % pour les concentrations comprises entre 500 et 1000 $\mu\text{g/l}$, et de l'ordre de 20 % pour les concentrations inférieures à 500 $\mu\text{g/l}$. Le nombre d'échantillons dosables en une heure est de sept. Les interférences sont les mêmes que pour la méthode manuelle.

c) *Essai de concentration préalable de l'échantillon sur résine d'échangeuse d'anion.*

Nous avons sélectionné, pour cet essai, la Duolite A.102.D., résine fortement basique de type II, qu'ABRAMS et LEWON (1962) signalent pour sa forte capacité d'échange (1 litre de résine peut retenir jusqu'à 350 g d'alkylbenzènesulfonate). Les auteurs proposent une élution par un acide minéral et un solvant polaire.

Préparation de la résine.

La résine tamisée est mise pendant 24 heures dans deux fois son volume d'eau distillée. Ensuite 0,5 ml de résine est introduit dans une colonne de verre de 2 mm de diamètre, munie d'un réfrigérant dans lequel circule de l'eau à environ 45° C. On fait passer successivement sur la résine 100 ml de soude normale, 100 ml d'acide chlorhydrique normal, puis un volume d'éluant égal à celui utilisé pour l'élution, enfin de l'eau distillée jusqu'à disparition de toute trace d'acidité. La résine est alors prête à la fixation.

Etude de la fixation.

Afin de déterminer les meilleures conditions de fixation nous avons étudié l'action du temps de contact et de la température.

Les essais ont été conduits à partir d'une solution de dodécylbenzènesulfonate de sodium à 1 mg/l dans l'eau de mer. Les détergents anioniques encore présents dans la solution après passage sur la résine sont dosés selon la méthode décrite plus haut.

A la température ambiante pour une durée de contact de 2 heures le pourcentage de fixation est de 53 % ; il n'est supérieur à 95 % qu'après 72 heures. Pour un débit de 500 ml/h à 60° C la fixation est supérieure à 95 %.

Etude de l'éluion.

10 µg de dodécylbenzènesulfonate contenu dans 1 l d'eau de mer sont fixés à plus de 95 % sur 0,5 ml de résine. L'éluion est effectuée avec 200 ml d'éluant ; celui-ci est ensuite évaporé sous pression réduite. Le dosage est effectué sur l'éluat ramené à 100 ml, après ajustement du pH entre 7 et 10 pour permettre l'action du tampon borate.

Nous avons utilisé des mélanges à volumes égaux de solvants polaires et d'acide dilué :

Méthanol + acide chlorhydrique (1 N)

Acétone + acide chlorhydrique (1 N)

Le débit d'éluion est fixé à 500 ml/h et la température à 45° C.

Le rendement de l'éluion est supérieur avec le mélange acétone acide, cependant il reste très incomplet.

L'influence de la température a été testée avec le mélange éluant acétone acide. Une augmentation de la température d'éluion améliore le rendement sans toutefois le porter au-delà de 75 %.

En résumé, la concentration sur résine des détergents anioniques est difficilement utilisable pour le dosage car les détergents ne le sont que de façon partielle.

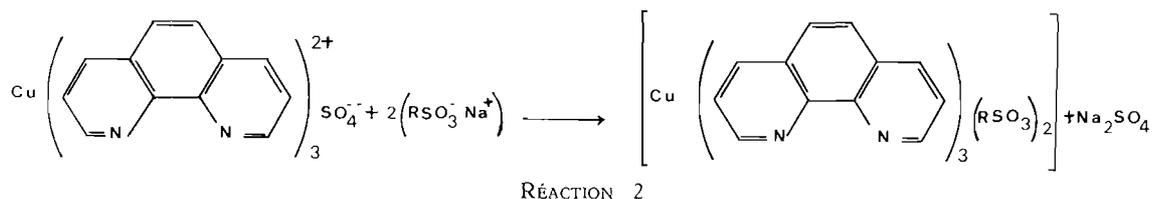
D'autre part, même en lavant la résine avec l'éluant avant la fixation, la densité optique de l'essai à blanc demeure relativement élevée, probablement à cause des interférences imputables aux anions gênants signalés par différents auteurs : sulfates (SWEET et ROLFE, 1966), phosphates, chlorures (IWASAKI et UTSUNI, 1963), nitrates (TURNNEY et CANNELL, 1965), ainsi que différentes substances organiques (WEBSTER et HALLIDAY, 1959) que ce type de résine est apte à concentrer dans des conditions identiques à la fixation des détergents anioniques.

d) Dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique du cuivre du complexe détergent-orthophénanthroline cuivrique.

Principe.

Décrite par LE BIHAN et COURTOT-COUCPEZ (1970), la méthode est fondée sur la formation d'une association d'ion orthophénanthroline cuivrique - anion détergent extractible par la méthylisobutylcétone. Le cuivre est ensuite dosé dans le solvant par spectrophotométrie d'absorption atomique.

La réaction chimique mise en jeu est donnée ci-après (réaction 2).



Réactifs.

Solution aqueuse de sulfate d'orthophénanthroline cuivrique (0,025 M) préparée par dissolution de 14,85 g de monohydrate d'orthophénanthroline pour analyse et de 6,23 g de sulfate de cuivre pentahydraté pour analyse dans 1 litre d'eau bidistillée,

solution mère de Manoxol OT à 100 mg/l,

méthylisobutylcétone redistillée.

Appareillage.

Agitateurs électromagnétiques,
spectrophotomètre d'absorption atomique (Perkin - Elmer modèle 305) équipé d'une lampe à cathode creuse de cuivre.

Mode opératoire.

Filtrer l'échantillon à doser sur membrane Millipore 0,45 μ , en prélever ensuite 950 ml dans une fiole jaugée d'un litre placée sur un agitateur électromagnétique. Ajouter dans l'ordre et sous agitation 10 ml d'acide chlorhydrique normal, puis 10 ml de la solution de sulfate d'orthophénanthroline cuivrique. Laisser l'équilibre s'établir au repos pendant 5 minutes.

Extraire par agitation magnétique pendant 2 minutes avec 10 ml de méthylisobutylcétone, ainsi que le volume correspondant à sa solubilité dans l'échantillon d'eau de mer (fig. 3). Laisser décanter 30 mn. Après séparation des deux phases, la phase organique est récupérée à l'aide d'une pipette graduée munie d'une « propipette ».

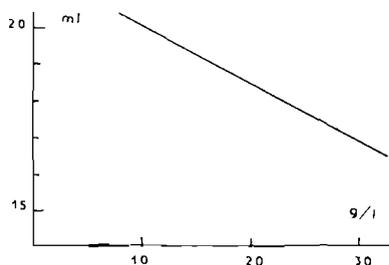


FIG. 3. — Variation de la solubilité de l'MIBK dans l'eau de mer en fonction de la teneur en sels.

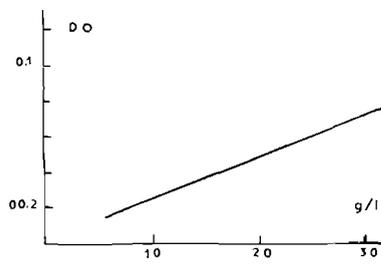


FIG. 4. — Droite de régression entre la densité optique (D.O.B) et la salinité.

On procède ensuite à une nouvelle extraction par 10 ml de solvant. Les deux fractions sont réunies. Lire la densité optique (A) de cette solution. Ensuite 3 extractions par 25 ml de méthylisobutylcétone amènent le rendement d'extraction du complexe orthophénanthroline cuivrique - détergent à 99 %. Rejeter les phases organiques. Procéder à une dernière extraction par 25 ml de méthylisobutylcétone. Mesurer sa densité optique (B) qui correspond à l'extraction du chlorure orthophénanthroline cuivrique. La relation entre la densité optique (B) et la salinité est linéaire entre 5 et 35 g/l de chlorure de sodium (fig. 4). La teneur en détergent est proportionnelle à la différence de densité optique (A) — (B).

Manaxol OT en $\mu\text{g/l}$	Densité optique x	Moyenne \bar{x}	Variance $\sigma^2 = \frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}$	Ecart type σ	Précision $\frac{\Delta x \cdot 2,23 \sigma}{\bar{x}}$
100	0,0995	0,1003	0,0662.10 ⁻⁴	0,257.10 ⁻²	0,057
100	0,1005				
100	0,0985				
100	0,0960				
100	0,0990				
100	0,0980				
100	0,1035				
100	0,1015				
100	0,1025				
100	0,1040				

TABLE. 2. — Précision de la méthode de dosage de traces de détergents anioniques par spectrophotométrie d'absorption atomique (2,23 représente le coefficient « t » de student pour une probabilité de 0,95).

La lecture de la densité optique est effectuée à 3247 Å dans les conditions indiquées par la maison PERKIN-ELMER, pour le dosage du cuivre en solution organique, à savoir avec une flamme air-acétylène très oxydante.

Résultats.

Des courbes d'étalonnages ont été effectuées à partir de solutions de Manoxol OT (diotylsulfosuccinate de sodium) ; de Teepol F C (sulfate de sodium d'alcool trioxyéthylène en C_{12} à C_{15}) de dodécylbenzène sulfonate de sodium, et un alkylbenzène sulfonate de sodium en C_8 à C_{13} (fig. 5). Le Manoxol OT a été retenu pour servir de référence en raison de sa réponse moyenne.

Le seuil de détection, concentration pour laquelle la précision n'est plus que de 50 %, est de 2 μg de détergents anioniques par litre d'eau de mer.

La concentration correspondant à 1 % d'absorption est voisine de 5 $\mu\text{g}/\text{l}$.

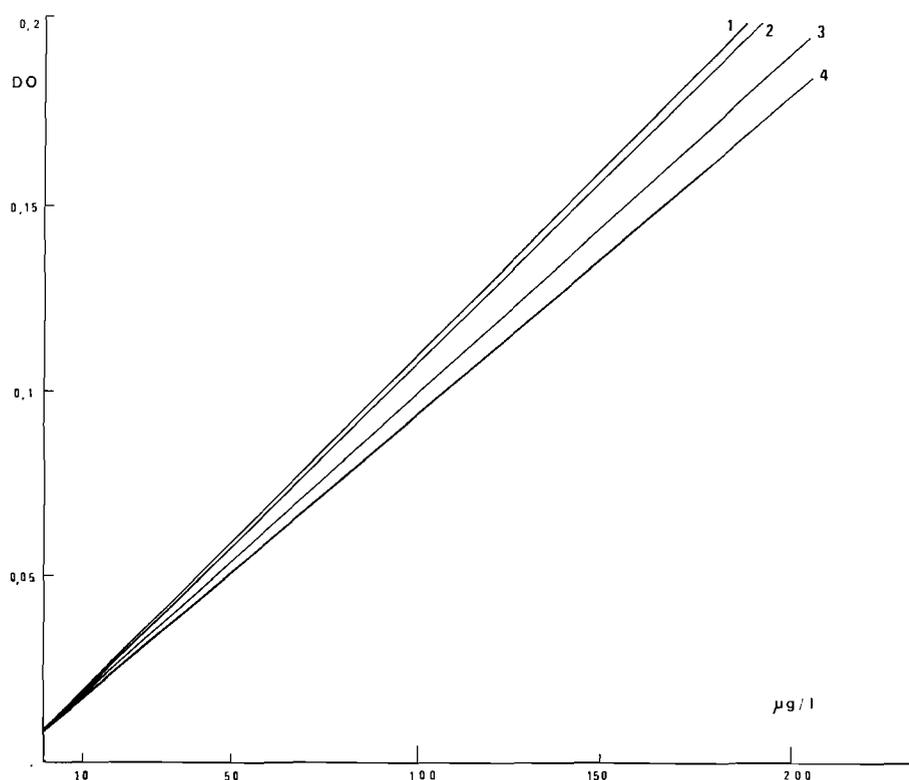


FIG. 5. — Courbes d'étalonnage. 1) Dodécylbenzènesulfonate, 2) alkylbenzènesulfonate en C_8 - C_{12} , 3) diotylsulfosuccinate, 4) sulfate d'alcool trioxyéthylène en C_{12} - C_{15} .

La fidélité de l'appareillage utilisé nous permet une précision de 5 % pour l'ensemble des concentrations où la loi de Beer Lambert est vérifiée (de 5 $\mu\text{g}/\text{l}$ à 200 $\mu\text{g}/\text{l}$) (tabl. 2).

Seules les interférences dues aux matières réductrices présentes dans l'échantillon (sulfures) ont été observées, l'addition d'un 1 ml de peroxyde d'hydrogène à 110 volumes suffit à y pallier.

Discussion.

Afin d'éviter l'inconvénient que crée la solubilisation d'un volume de méthylisobutylcétone dans la phase aqueuse nous avons essayé d'autres solvants. Cependant les conditions de passage en absorption atomique limitent leur choix. Successivement, le toluène et la méthylhéptylcétone ont été testés. Le rendement d'extraction obtenu est toujours inférieur à celui que l'on atteint avec la méthylisobutylcétone ; c'est ainsi que nous avons conservé ce dernier solvant.

En résumé la méthode décrite donne satisfaction pour doser en série des traces de détergents anioniques dans l'eau de mer. La sensibilité pourrait être encore améliorée par évaporation de l'extrait et la reprise du complexe par un volume moindre de solvant (éthanol). Il est tout à fait raisonnable d'envisager d'atteindre alors 0,2 µg/l. Nous avons pourtant exclu cette possibilité car il n'est pas douteux que d'aussi faibles teneurs n'ont plus grande signification.

3. *Choix de la méthode d'analyse.*

a) *Performances analytiques comparées de deux méthodes.*

Seuil de détection.

Le seuil de détection de la méthode colorimétrique au bleu de méthylène est de 10 µg de détergent par litre d'eau de mer ; il peut être porté à 1 par concentration du détergent sur résine.

Le seuil de détection de la méthode de dosage des détergents par spectrophotométrie d'absorption atomique est de 2 µg/l.

Or d'après les études antérieures publiées sur le sujet, les concentrations à atteindre se situent entre 5 et 500 µg/l.

Dans les eaux côtières de la baie de Marseille, BELLAN et PERES (1970) signalent des concentrations de l'ordre de 0,1 à 0,5 mg/l.

En ce qui concerne les côtes atlantiques, LE BIHAN et COURTOT-COUCPEZ (1970) trouvent une concentration de 45 µg de détergents anioniques par litre dans la rade-abri de Brest. Enfin, les premiers prélèvements effectués en estuaire de Loire et à la Tremblade, ont montré que les concentrations en détergents anioniques se situent au-dessous de 50 µg/l.

Dans ces conditions le dosage des détergents anioniques peut être effectué soit par colorimétrie du complexe formé avec le bleu de méthylène, précédé d'une concentration des détergents sur résine, soit par dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique du cuivre du complexe détergent - 1,10 phénanthroline cuivrique.

Précision.

La précision de la méthode colorimétrique au bleu de méthylène est de 5 à 10 % pour les concentrations supérieures à 100 µg/l et proche de 20 % pour les concentrations voisines de 50 µg/l. Une concentration préalable des détergents sur résine ne peut qu'accentuer ce manque de précision.

La précision de la méthode spectrophotométrique d'absorption atomique est de 5 % pour les concentrations comprises entre 5 et 200 µg/l.

Interférences.

La méthode colorimétrique au bleu de méthylène présente de nombreuses interférences : sulfures, sulfates, thiosulfates, protéines, substances organiques diverses...

De plus, la concentration des détergents sur résine accuse ces interférences.

La méthode spectrophotométrique d'absorption atomique est, exception faite des sulfures, exempte d'interférences en eau de mer.

b) *Commodité de mise en œuvre.*

Le volume de l'échantillon d'eau de mer, compte tenu d'une part de la technique de prélèvement et d'autre part du transport, doit être minimal. Ainsi, le volume de la prise d'essai nécessaire au dosage est en faveur de la méthode spectrophotométrique d'absorption atomique.

D'autre part le temps nécessaire à la réalisation des dosages est aussi en faveur de celle-ci.

Deux méthodes ont été envisagées pour doser les traces de détergents anioniques en eau de mer : la colorimétrie du complexe bleu de méthylène -détergent, précédée d'une concentration des détergents sur résine (ABBOTT, 1962 ; LE PEINTRE et ROMENS, 1967) et la spectrophotométrie d'absorption atomique du cuivre du complexe détergent - 1,10 phénanthroline cuivrique (LE BIHAN et COURTOT-COUCPEZ, 1970). Pour des seuils de détection et des sensibilités équivalentes la méthode par spectrophotométrie d'absorption atomique présente une précision et une spécificité supérieures. Le volume de

la prise d'essai et le temps nécessaire à la réalisation des dosages sont en faveur de cette dernière ; elle a donc été retenue.

Enfin, il n'est pas inutile de signaler que la méthode au bleu de méthylène ou ses dérivés ne dose que les détergents anioniques possédant au moins cinq atomes de carbone. De plus, malgré tous les perfectionnements apportés à la méthode originale, de nombreuses interférences subsistent et font mésestimer d'autant les teneurs réelles.

Collecte des échantillons.

1. Choix des stations de référence.

Nous nous sommes proposés d'évaluer l'intensité de la pollution des côtes françaises par les détergents anioniques en procédant à des sondages systématiques régulièrement répétés dans le temps dans des zones choisies comme référence. Ces zones ont été choisies en fonction des rejets urbains qui y parviennent soit directement soit par l'intermédiaire de cours d'eau (fig. 6).

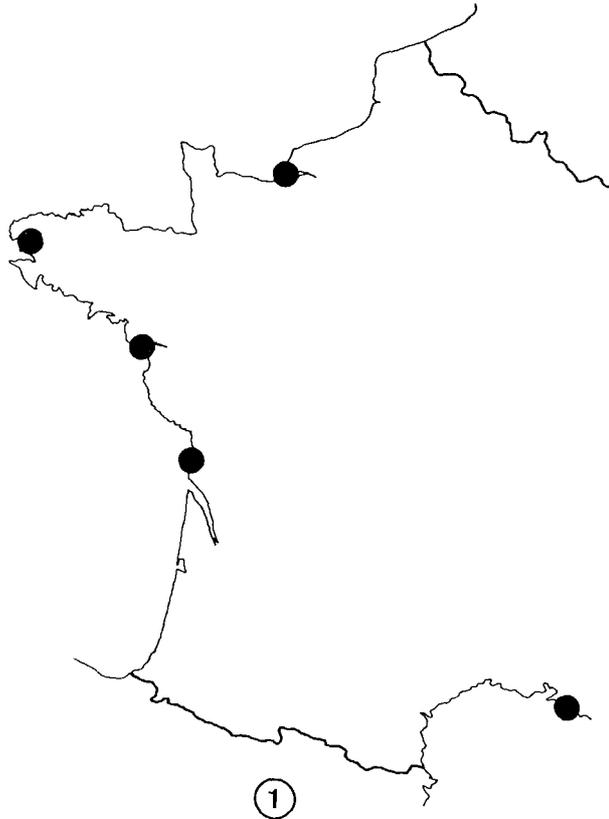


FIG. 6. — Emplacement des zones de référence.

A chaque station de référence les prélèvements sont effectués à trois niveaux afin de connaître la répartition verticale de la charge en polluant des secteurs étudiés.

Une évaluation grossière des pollutions ressort des statistiques publiées par le « Secrétariat Permanent pour l'Étude des Problèmes de l'Eau » et le « Groupe Interministériel d'étude des problèmes de la pollution de la mer ».

Cette évaluation est basée sur la connaissance du rejet quotidien de matières organiques (147 g de matières organiques dissoutes et de matière en suspension) par habitant d'une agglomération de taille moyenne. Le quotient du produit du taux de matières organiques d'un effluent industriel et du

débit de celui-ci par 147 permet de se faire une idée de la pollution déversée par un établissement industriel. Ce rapport s'exprime en nombre « habitants - équivalents ».

	Pollution en « habitants-équivalent »	
	urbaine	industrielle
Seine-Maritime	793 000	1 972 000
Finistère	704 000	557 000
Loire-Atlantique	840 000	1 026 000
Charente-Maritime	526 000	303 000
Bouches-du-Rhône	1 240 000	2 606 000

TABL. 3. — *Pollutions urbaine et industrielle équivalente des départements où se situent les cinq zones de référence (Atlas de la pollution des eaux en France métropolitaine 1963).*

Ainsi on peut distinguer deux zones de fortes concentrations urbaine et industrielle (tabl 3) : le golfe de Marseille et l'estuaire de la Seine.

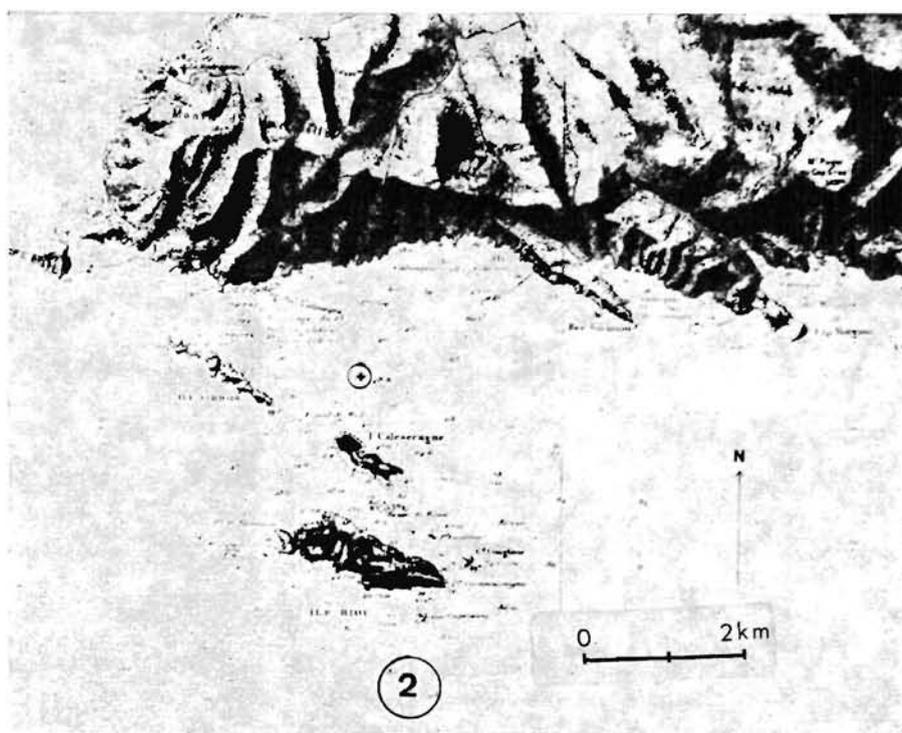


FIG. 7. — *Golfe de Marseille, zone de fortes concentrations.*

Une zone de pollution présumée moyenne : l'estuaire de la Loire.

Deux zones enfin représentent des franges littorales à faible densité de population et d'activité essentiellement agricole : le bassin de Marennes-Oléron et la rade de Brest.

a) *Cas du golfe de Marseille (fig. 7).*

À partir d'une étude menée conjointement d'une part par le laboratoire de Chimie Analytique et Hydrologie de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Marseille, et d'autre part par la station Marine d'Endoume, nous avons déterminé l'emplacement de la station où la dispersion des polluants, provenant de l'émissaire de Cortiou, subit les moindres fluctuations.

La station de référence est sondée par 36 m de fond à 2,3 km en direction de l'île de Jarre au Sud-Ouest du débouché de l'émissaire qui, journalièrement, déverse en mer 500 000 m³ d'eaux usées provenant de la ville de Marseille.

L'amplitude des variations horaires de la concentration en détergents anioniques dans l'eau de mer, à 50 m de la sortie de l'égout, est très forte (ARNOUX et CARUELLE, 1970). Aussi nous avons choisi le moment des prélèvements afin de recueillir un apport moyen des pollutions.

b) *Cas des embouchures à marée.*

Dans les zones à marée, la multiplication des paramètres intervenant sur la diffusion et la dilution, rend plus délicat la détermination d'une station représentative de la pollution de l'endroit considéré.

Ainsi, il est nécessaire de connaître les phénomènes de mélange entre l'eau douce et l'eau de mer. On peut considérer pour cela deux moyens d'approche.

Par le *taux de mélange* qui est le rapport entre le volume moyen total des eaux de l'estuaire (douce, saumâtre et salée) en calculant la moyenne sur la durée d'une marée et le volume moyen d'eau douce qui pénètre dans l'estuaire pendant le même temps. Ce taux de mélange est, bien sûr, fonction du débit du fleuve et du coefficient de la marée ; en Loire, par exemple, il peut varier de 3,5 en période de crue (5 000 m³/s) à 173 en étiage (LARRAS, 1964).

La fiabilité d'un tel calcul est toutefois conditionnée par des mouvements localement plus importants provoquant des mélanges plus intimes des masses d'eaux. Ces mouvements résultent, le plus souvent, des irrégularités dans les sections d'écoulement, des sinuosités dans le tracé général (cas des deltas sous-marins), des écoulements traversiers des vents, etc.

D'autre part, la stagnation de masses d'eau peut provoquer, au contraire, un mélange moins homogène.

Une autre solution consiste à étudier les *courants de marée* et le tracé des *surfaces isohalines* des eaux qui, mieux que le taux de mélange, rendent compte des phénomènes locaux.

Bien que rien ne nous permette de préjuger que la diffusion des polluants suit invariablement le mélange des eaux douces et des eaux salées, les mouvements des solides en suspension devant prendre une grande part à la dispersion des polluants, il apparaît néanmoins, qu'à priori, seule l'analyse du tracé des isohalines et l'étude des courants de marée puissent aider l'approche de phénomènes d'une telle complexité.

Ainsi, pour ne pas préjuger de la représentativité de chaque station par rapport à l'embouchure et permettre une comparaison des taux moyens rencontrés dans les différentes zones littorales, nous avons, chaque fois que cela nous était possible, effectué une étude hydrologique et courantologique à partir d'éléments bibliographiques et d'expérimentations sur le terrain.

Les observations et mesures courantologiques citées nous ont été fournies par le Service Hydrographique de la Marine et par les Services des Ponts et Chaussées Maritimes.

c) *Etude hydrologique sommaire de l'estuaire de la Loire (fig. 8).*

Les courants de marée.

Les courants de marée dans l'estuaire de la Loire sont caractérisés par la dissymétrie des voies empruntées par le flot et par le jusant. Le contour de l'estuaire et la présence d'un delta sous-marin expliquent en partie leur direction générale. Cependant c'est, selon BERTHOIS (1958), la force de Coriolis qui entraîne le début du flot d'abord au travers de la partie Sud-Est de l'estuaire (chenal de la

Les surfaces isohalines.

La salinité des eaux, témoin de la propagation de la marée saline, est soumise à un grand nombre de paramètres :

- la position géographique du point ;
- son niveau sur une verticale ;
- l'instant et l'amplitude de la marée ;
- le débit fluvial.

Afin d'approcher la répartition des salinités, trois radiales ont été faites entre le mi-perdant et la basse mer ; l'une au niveau de la bouée n° 12 sur une ligne joignant Villez-Martin au Pointeau

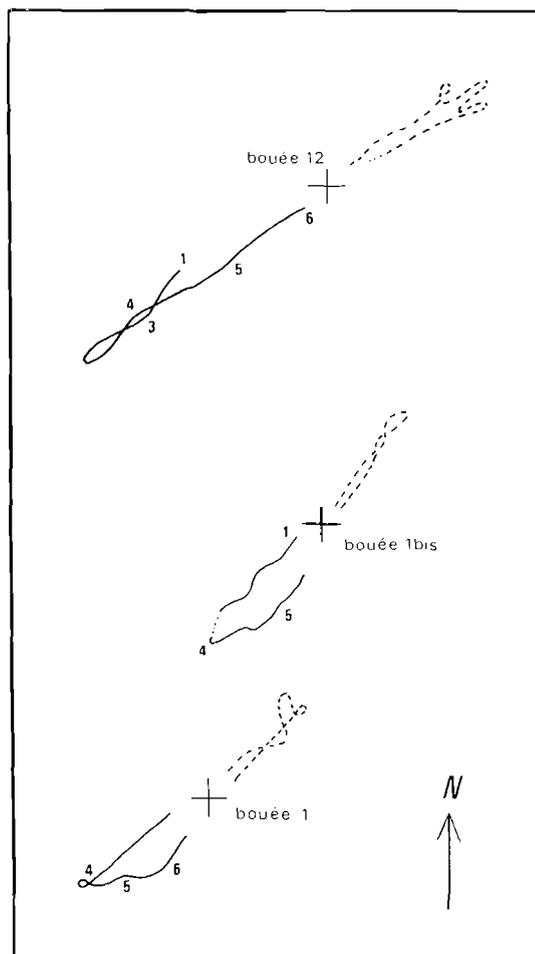


FIG. 9. — Roses de courant dans le chenal de la Loire (tireté : flot, trait plein : jusant).

l'autre dans l'axe du chenal entre Saint-Nazaire et la bouée n° 1, et la troisième suivant l'axe de l'ancien chenal nord sur une ligne reliant la bouée n° 1 bis au phare du Four (fig. 10).

Les surfaces isohalines relevées entre Villez-Martin et Le Pointeau (fig. 11) témoignent d'un fort gradient de salinité entre la surface et le fond. Cette stratification des eaux est plus forte dans

le chenal de navigation que sur ses berges. Cette remarque confirme les différences de salinité importantes (jusqu'à 4 ‰) signalées par BALLADE (1959) pour un même niveau suivant la position du point étudié sur un profil transversal. La figure 12 met en évidence une avancée des eaux saumâtres vers la mer très fortement influencée par le débit de la Loire et le coefficient de marée.

Le tracé des isohalines entre la bouée 1 et le phare du Four témoigne de la convergence des isohalines dans le chenal (fig. 13).

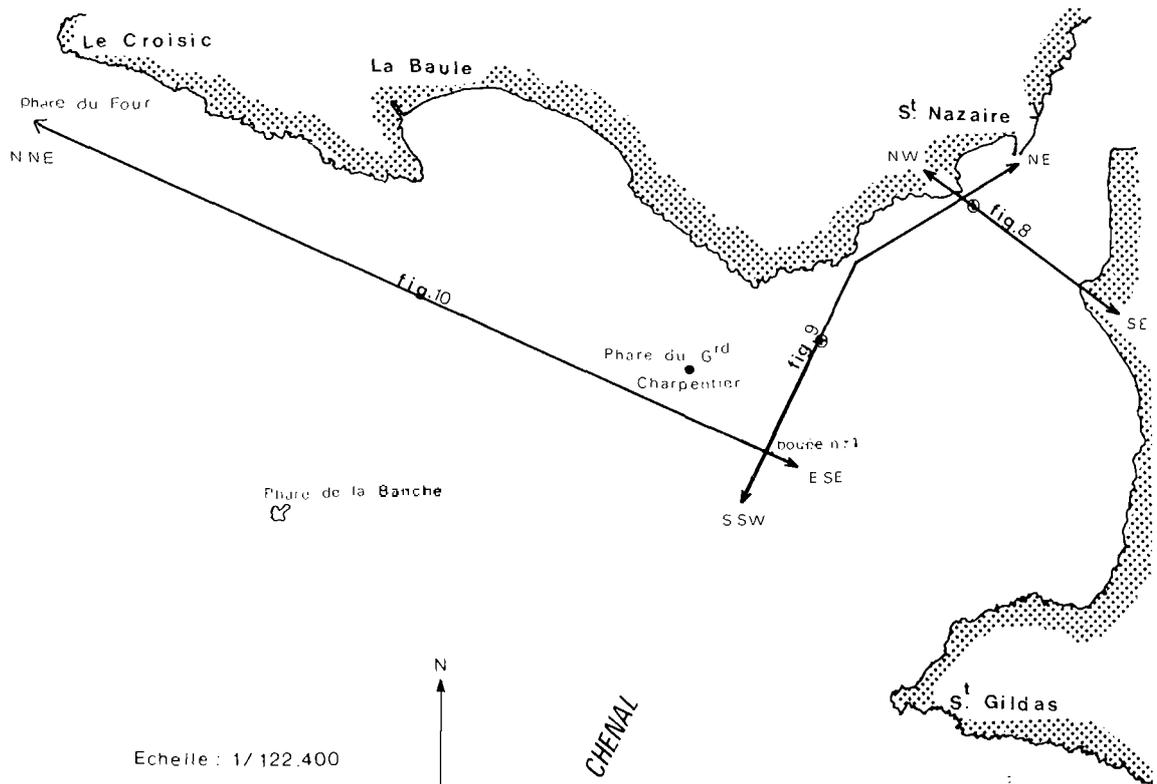


FIG. 10. — Localisation des radiales effectuées dans l'estuaire de la Loire (croix : stations).

En période d'étiage, la salure des eaux s'étend sensiblement jusqu'à une distance moitié de celle qu'atteint la marée dynamique. Près de Donges les salinités maximales sont inférieures à 5 g/l pour un débit fluvial supérieur à 1 000 m³/s, mais ne descendent pas en dessous de 20 g/l tant que le débit ne dépasse pas 100 m³/s. De faibles variations de débit d'étiage agissent très sensiblement sur la propagation de la marée saline. D'autre part, il faut remarquer que les vitesses des courants ne sont pas identiques sur une même verticale : ceci tend à expliquer la pente des surfaces isohalines dans le chenal de navigation pendant la durée du jusant (fig. 11 et 12).

En conséquence, nous avons décidé d'effectuer, lors de chaque sortie hebdomadaire, deux stations de référence dans le chenal, l'une à 1 mile de Saint-Nazaire, l'autre plus au large afin de se situer, quelles que soient les conditions, dans une section d'écoulement où la stratification des eaux en salinité est forte. En d'autres termes, le choix des stations de référence dans le chenal à la bouée n° 12 et à la bouée n° 1 bis répond au double souci de prélever des échantillons d'eau de mer au centre même de la zone de mélange des eaux douces et des eaux saumâtres, puisque ceux-ci sont effectués en surface, à mi-profondeur et à proximité du fond, et de se situer dans une section où l'écoulement est régulier en direction, évitant ainsi les courants locaux de moindre amplitude et dont les directions ne correspondent pas au champ général,

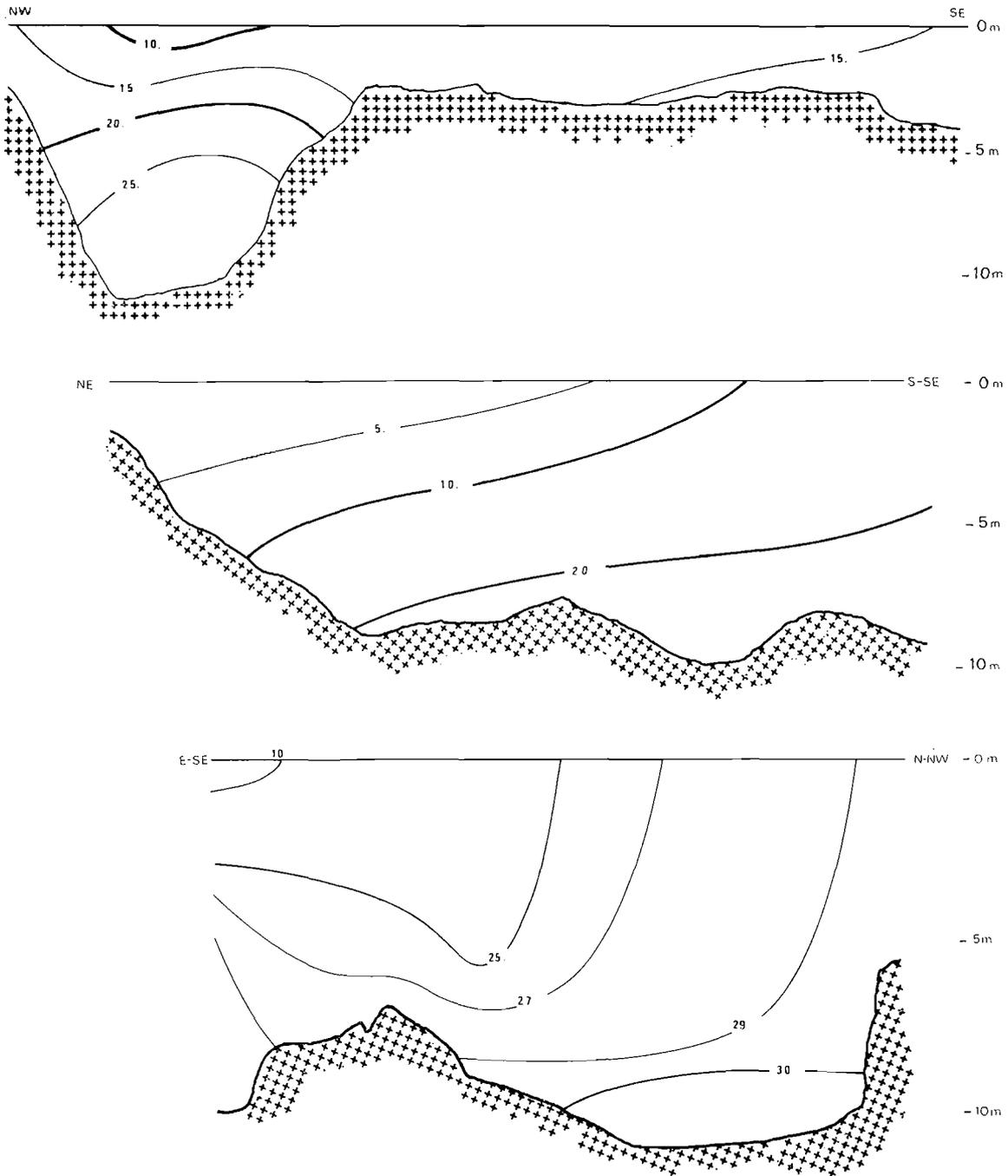


FIG. 11, 12 et 13. — Isohalines, en haut : entre Villez-Martin et le Pointeau (débit : 830 m³/s, coef. 43) ; au centre dans l'axe du chenal de la Loire (débit : 2 065 m³/s, coef. 85) ; en bas : entre la bouée n° 1 et le phare du Four (débit : 186 m³/s, coef. 34).

d) Stations de référence dans l'estuaire de la Seine (fig. 14).

Les courants de marée en Seine se résument comme il suit :

quatre heures avant la pleine mer, venant du nord, le flot pénètre dans l'estuaire alors que le jusant se poursuit encore au sud devant Honfleur ;

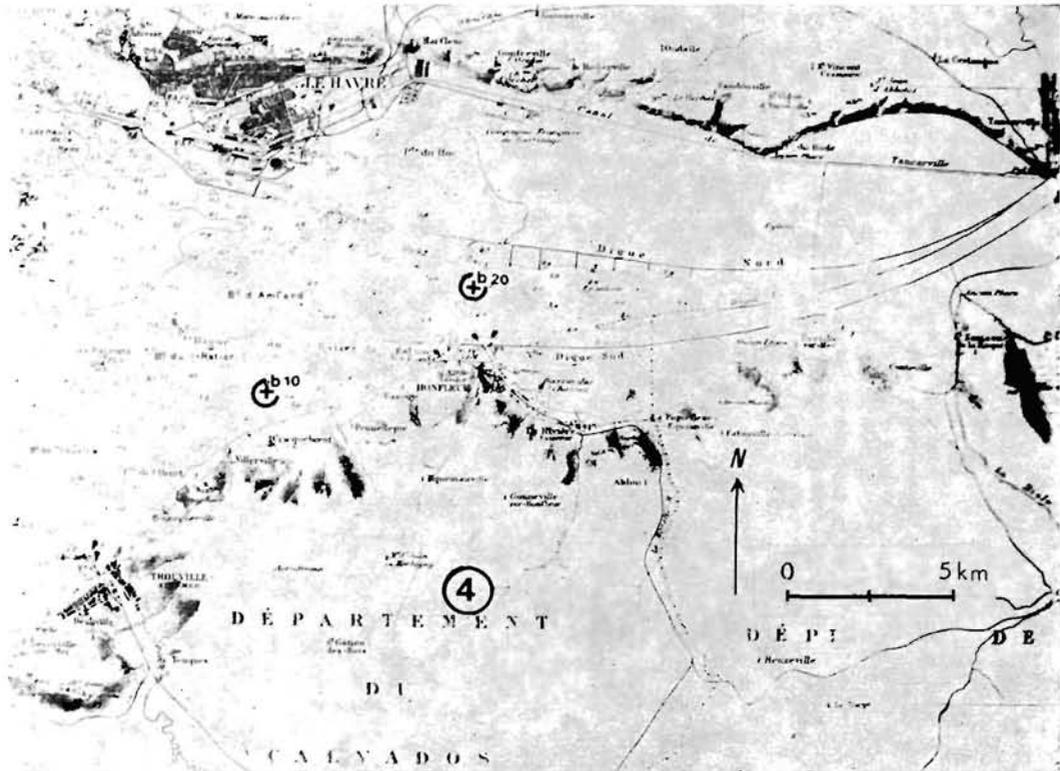


FIG. 14. — Estuaire de la Seine.

deux heures plus tard, tandis que la renverse de courant s'établit à l'ouest et au nord-ouest de l'entrée du port du Havre, le flot subsiste dans l'estuaire.

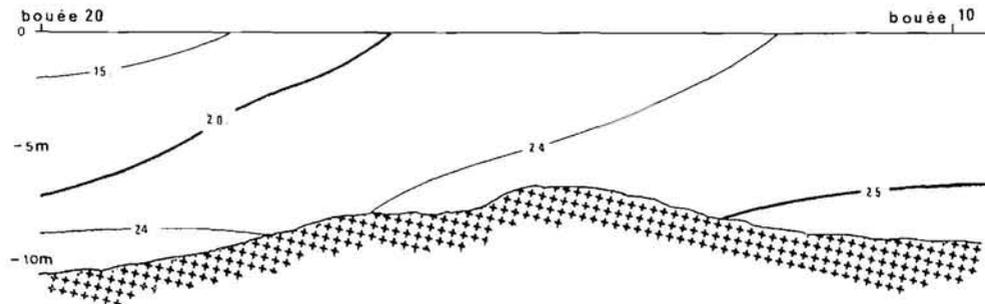


FIG. 15. — Isohalines dans le chenal de la Seine (débit : 381 m³/s, coef. 91).

Le courant de Verhaule, présentant une composante dominante au nord, s'amplifie jusque dans l'axe de l'estuaire à l'heure de la pleine mer. Cette évolution s'achève lors de l'étalement de courant qui, commencée dans la partie ouest, s'étend une heure après le plein sur l'ensemble de l'estuaire.

Le jusant débute à l'extrême ouest et présente trois heures après la pleine mer une composante au nord. Il conservera la direction général Est-Ouest jusqu'à l'étale de basse mer. Le jusant présente donc une direction dont la composante dominante est dans l'axe du chenal. Toutefois, la stratification des eaux entre les bouées 20 et 10 montre un gradient de salinité plus modeste qu'en Loire (fig. 15).

Le jusant est bien plus long à s'établir et n'atteint son maximum que 4 heures 30 après la pleine mer.

Pour des raisons identiques à celles que nous avons exposées pour l'estuaire de la Loire, les stations de référence en baie de Seine ont été fixées dans le chenal de navigation. La première se situe en face de la ville de Honfleur à la bouée latérale n° 20, l'autre plus en aval, face au village de Criqueboeuf à la bouée latérale n° 10. Les prélèvements sont aussi effectués lors du maximum de courant de jusant.

e) *Stations de référence en rade de Brest (fig. 16).*

Le courant de flot qui pénètre dans la rade de Brest se partage en deux branches à la sortie du goulet devant la Pointe du Portzic. Deux heures après la basse mer une composante principale dirigée vers le sud s'établit, contournant la Pointe de l'Armorique. Une veine de moindre importance se dirige vers l'Elorn.

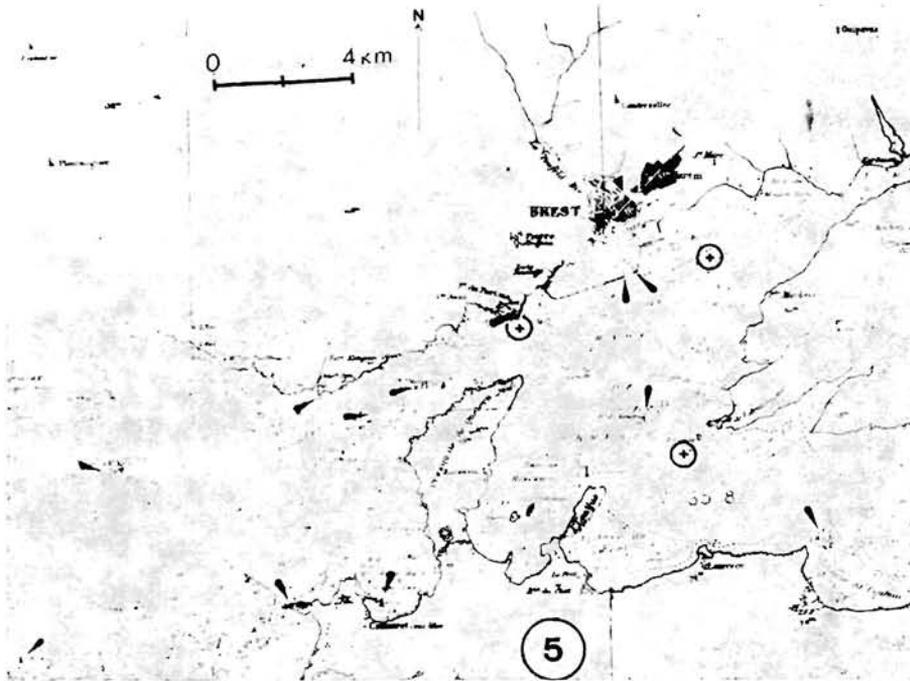


FIG. 16. — Rade de Brest.

Un mouvement circulaire s'amplifie au milieu de la rade jusqu'à la pleine mer.

Pendant le montant, des phénomènes locaux complexes sont provoqués par la présence de saillies constituées par l'Île Longue et les Pointes de Lanvéoc et de Penarvic.

Lorsque le courant commence à s'inverser aux abords de l'Île Ronde, le tourbillon s'amortit peu à peu.

La quantité d'eau entrant dans l'Aulne étant plus importante que celle admise dans l'Elorn, le jusant débouche vers l'ouest à partir de la zone comprise entre la Pointe de l'Armorique et celle de Lanvéoc. La présence d'un courant à composante sud dans le nord-est de la Rade provoque une circulation dans le sens des aiguilles d'une montre. Dans le goulet, le courant de jusant porte surtout vers la passe nord, où le jusant est plus fort que le flot à l'inverse de la partie sud.

Cet aperçu de la courantologie de la rade de Brest témoigne de la complexité des phénomènes hydrodynamiques locaux.

Nous avons en conséquence décidé de situer les stations de référence aux débouchés des rivières (Elorn et Aulne) qui se jettent dans la rade et face à la Pointe du Portzic dans la partie nord du goulet. Ainsi les apports en eaux douces de la rade et les eaux qui en sortent sont effectivement contrôlés.

Pour des raisons de commodité, la station de l'embouchure de l'Aulne est relevée mensuellement alors que celles de l'embouchure de l'Elorn et du goulet le sont chaque semaine. Les prélèvements sont effectués de telle façon que celui de la Pointe de Portzic ait lieu deux heures trente après la pleine mer, heure à laquelle approximativement le jusant est maximum.

La station de l'embouchure de l'Elorn, située à proximité du banc de Plougastel est sondée à 20 m ; celle du goulet à 18 m. La station de l'embouchure de l'Aulne, proche de l'île Ronde, atteint la profondeur de 23 m.

f) Stations de référence dans le bassin de Marennes-Oléron (fig. 17).

Nous nous sommes intéressés à la partie sud du bassin de Marennes-Oléron où l'activité ostréicole est intense. Dans cette région, les courants de marée sont mal connus et, d'après le Service Hydrographique, « variables et très influencés par les vents ». Toutefois, il semble que le jusant ait

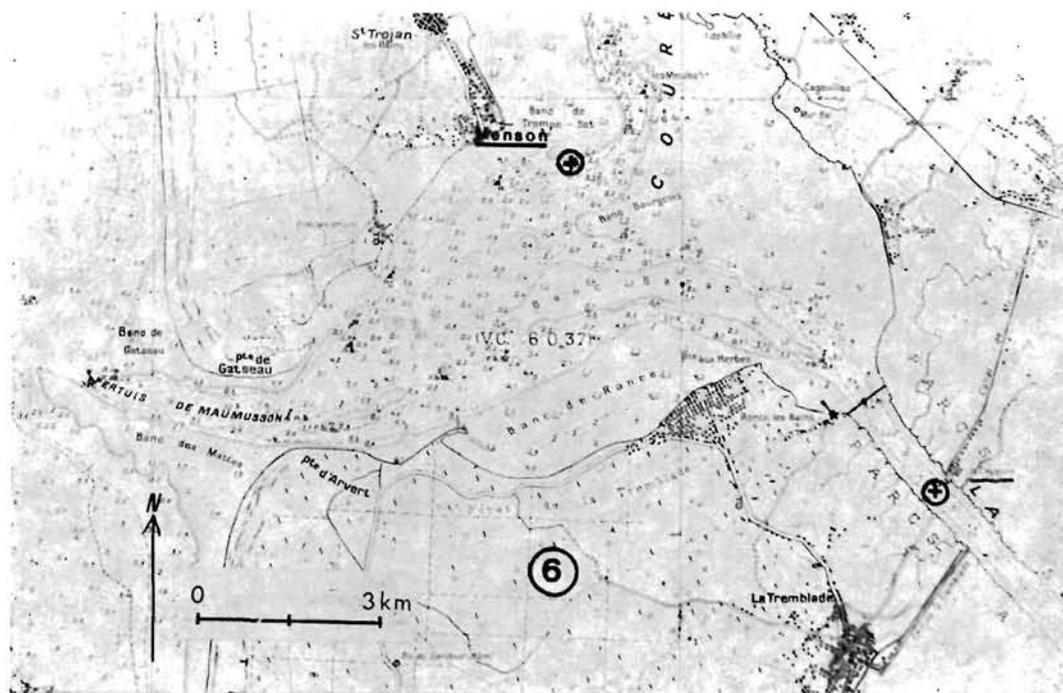


FIG. 17. — Bassin de Marennes-Oléron.

une composante qui, de la Seudre, suit d'assez près le chenal de Soumaille en direction du Pertuis de Maumusson.

Mais dans la partie centrale du coureau d'Oléron, les jusants divergent. Ainsi, au niveau de la Pointe de Mençon, le jusant fait apparaître une composante sud-ouest.

Compte tenu de l'ensemble de ces composantes des « courants de jusant » et afin de capter les apports en eaux douces, nous avons situé une première station dans la Seudre au niveau de La Cayenne. La bouée de la Palette, face à la Pointe de Mençon, a servi de repère à la deuxième station de référence. Les prélèvements sont effectués trois heures après la pleine mer.

2. Méthode de prélèvement.

Trois prélèvements sont faits en chaque station. Un échantillon est prélevé en surface, un autre à mi-profondeur et le troisième à proximité du fond.

Différents facteurs, liés à la nature de l'analyse, ainsi qu'aux conditions de la mer, dictent le choix de la méthode de prélèvement.

Le volume requis pour le dosage des détergents a été fixé à un litre. En tenant compte des quelques dizaines de millilitres nécessaires au dosage des chlorures le volume total du prélèvement ne dépasse pas 1 200 ml.

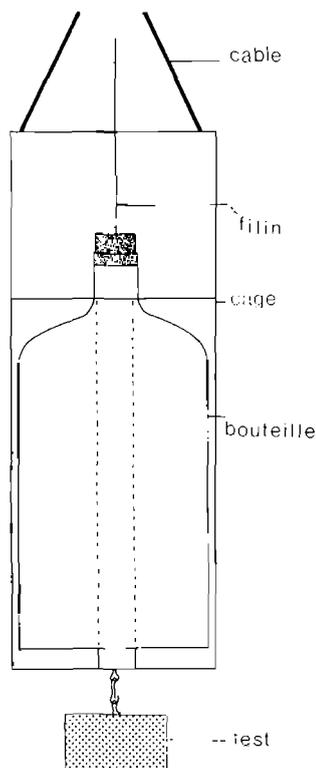


FIG. 18.
Cage à prélèvement.

La nature des récipients en contact avec le prélèvement ainsi que les manipulations auxquelles il est soumis interviennent sur la qualité de la prise d'essai.

D'autre part, la nature des fonds rend périlleux tout prélèvement à leur proximité. La dérive d'embarcation, le plus souvent inévitable entre le moment du sondage et celui du prélèvement, augmente le risque de perte du matériel. Enfin, souvent, l'état de la mer requiert la plus simple opération de prélèvement.

Nous avons testé différents types de méthodes par pompages, par bouteilles à renversement (Knudsen, Mecabolier ou Nansen).

La pompe que nous avons utilisée est une électropompe alimentée par un groupe électrogène portatif.

Le corps de la pompe est en matière inattaquable et ne provoquant aucune contamination du prélèvement. Elle n'est utilisée que pour des prélèvements exceptionnels de 25 litres au moins.

De plus, les faibles volumes nécessaires suppriment tout l'intérêt de cette méthode étant donné les problèmes d'amorçage et d'encombrement.

La solution la plus séduisante serait une ligne comportant trois bouteilles à renversement. Mais, les difficultés à éviter, toute dérive de l'embarcation, la présence de fond rocheux, augmentent considérablement les risques de perdre le matériel.

Compte tenu des problèmes soulevés par ce type de méthode, nous avons été conduit à mettre au point un matériel de prélèvement des plus simples (fig. 18). Le principe consiste à effectuer les trois prélèvements de façons distinctes au moyen d'une bouteille en polyéthylène.

La bouteille est encastrée dans une cage métallique, lestée et accrochée à une drisse marquée tous les cinquante centimètres. La bouteille bouchée est envoyée à la profondeur désirée. Une traction verticale est alors imposée au filin solidaire du bouchon et provoque l'ouverture ; une fois la bouteille remplie et remontée sur le pont du bateau, elle est sortie de sa cage et bouchée d'une capsule et d'un bouchon à vis. Une nouvelle bouteille est mise en place dans la cage, en vue du prochain prélèvement.

Le premier prélèvement est fait près du fond et sert aussi de sondage. La hauteur d'eau ainsi déterminée permet de définir la mi-profondeur à laquelle sera effectué le second. Enfin un litre d'eau est prélevé immédiatement au-dessous de la surface.

La rapidité de chaque échantillonnage donne à la méthode la précision nécessaire aux paramètres mesurés ; l'unicité du flaconnage du prélèvement jusqu'à l'analyse est la qualité primordiale de cette méthode.

Il faut, toutefois, remarquer que sous l'effet de fortes pressions, l'écrasement de la bouteille n'est plus compensé par son élasticité. Cependant cette situation, qui ne se produit que pour des profondeurs supérieures à 30 m, est exceptionnelle dans les embouchures.

3. Expédition des échantillons d'eau de mer.

Chaque flacon porte une étiquette indiquant la date et l'heure du prélèvement, la station et le niveau, le coefficient de la marée, le débit du fleuve, le vent dominant, la température moyenne des eaux. Aucun additif bactéricide n'est ajouté au prélèvement.

Les flacons en polyéthylène, emballés dans un cartonnage adéquat, sont expédiés sitôt après les prélèvements, par colis postal « exprès », et parviennent au laboratoire de Nantes vingt-quatre heures après leur expédition.

Afin de connaître l'effet d'un tel traitement deux séries de trois échantillons d'eau de mer contenant environ 100 µg/l de détergents anioniques ont été stockées à 20 °C pendant trois jours. Deux échantillons sont dosés chaque jour.

Compte tenu de l'erreur relative admissible sur le dosage (5 %), les variations de concentration enregistrées après 24 heures de conservation ne peuvent être considérées comme significatives d'une dégradation.

4. Conservation des échantillons.

Afin d'effectuer des dosages en série, les échantillons ont été congelés dès leur arrivée au laboratoire et conservés à — 10 °C. Ce n'est qu'après la troisième semaine que la variation de concentration dépasse la précision de la méthode. A — 10 °C, le développement de la plupart des bactéries étant inhibé, la diminution de concentration doit plutôt être imputée aux phénomènes d'adsorption plutôt qu'à un processus de biodégradation.

5. Paramètres relevés.

Avant de procéder au dosage des détergents anioniques, l'échantillon est décongelé et amené à la température ambiante.

La salinité est alors évaluée par voie chimique selon la méthode de Mohr. Les halogènes sont titrés par le nitrate d'argent en présence de chromate de potassium comme indicateur. La coloration passe de jaune clair à l'orange brique lors du virage. Compte tenu d'un mode opératoire conçu pour des dosages rapides, la précision est de 0,1 %.

Cette mesure de chlorosité est convertie ensuite en g/l de chlorure de sodium, que nous appelons par un abus de langage « salinité ».

Ceci s'explique par le fait que rien ne peut nous permettre d'affirmer que la loi Dittmar (proportionnalité relative des principaux sels en solution dans l'eau de mer) est vérifiée dans les eaux littorales riches des apports des eaux terrigènes, et qu'il est par là-même peu significatif d'exprimer la salinité en ‰.

Les débits fluviaux relevés lors des prélèvements effectués en Seine et en Loire nous ont été fournis par les services des Ponts et Chaussées. Ces débits sont calculés pour la Seine au barrage de Poses et pour la Loire à Montjean.

II. - Résultats.

Sur l'ensemble du littoral atlantique et méditerranéen les prélèvements hebdomadaires ont débuté le 26 avril 1971. Dans l'estuaire de la Seine les premiers prélèvements ont commencé au mois de novembre 1971. La totalité des opérations de prélèvements a été arrêtée au 30 septembre 1972.

Du golfe de Marseille 57 échantillons ont été analysés.

Aux deux stations de référence de l'embouchure de la Seudre (bassin de Marennes-Oléron) 249 prélèvements ont été effectués sur les 450 prévus initialement. Toutefois, dans le cadre d'une étude générale du bassin 500 échantillons ont été examinés dans la même aire géographique pendant l'année 1972.

Les conditions météorologiques ont permis, pour les deux grands estuaires (Seine, Loire) et la rade de Brest, d'effectuer la quasi totalité des prélèvements.

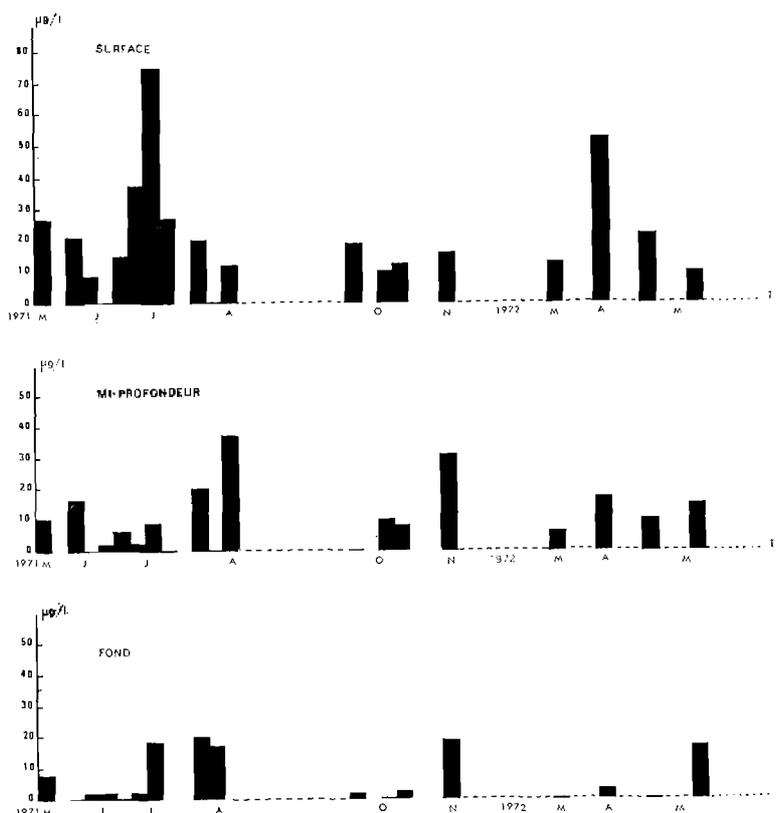


FIG. 19. — Diagrammes des variations de la concentration en détergents en fonction du temps (golfe de Marseille).

Résultats par région.

1. Golfe de Marseille (fig. 19).

En surface la concentration moyenne est de 20,9 µg/l de détergents anioniques, à mi-profondeur 10,6 µg/l; au fond elle n'est plus que de 6,7 µg/l. Le taux maximal rencontré à chacun des trois niveaux est de 75 µg/l en surface, 37,5 µg/l à mi-profondeur et 20 µg/l près du fond.

Les moyennes des concentrations sont les plus fortes du littoral atlantique. La moyenne en surface à la bouée 12 approche 20 $\mu\text{g/l}$; à la bouée 1 bis la moyenne est un peu plus faible, 13,6 $\mu\text{g/l}$.

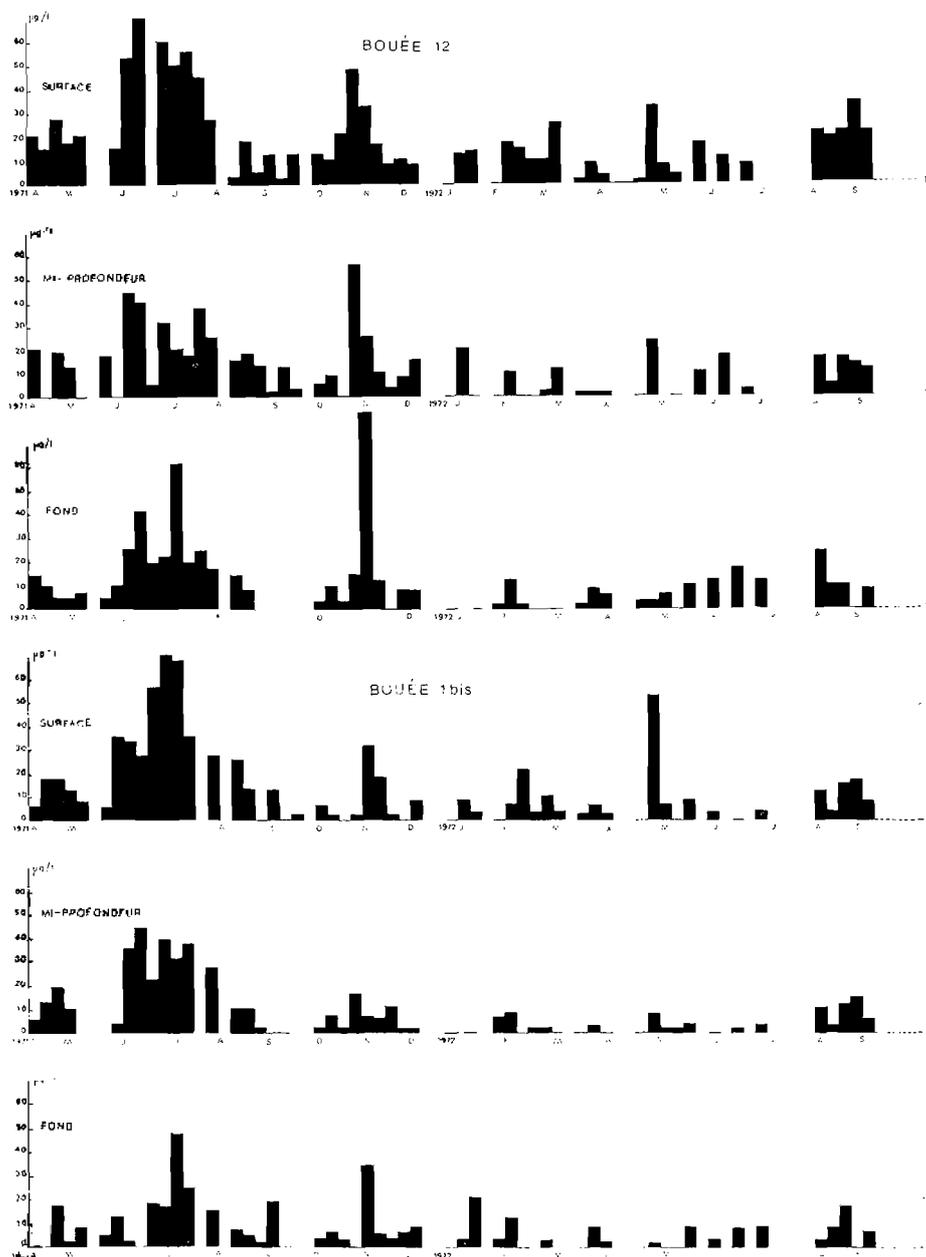


Fig. 21. — Diagrammes des variations de la concentration en détergents en fonction du temps (estuaire de la Loire).

La concentration moyenne décroît d'abord largement avec la profondeur (40 % à la bouée 12 et 35 % à la bouée 1 bis) ; ensuite cette diminution est moindre entre la mi-profondeur et le fond : à la bouée 12 on rencontre en moyenne 11,8 $\mu\text{g/l}$ à mi-profondeur et 11,4 près du fond ; à la bouée 1 bis respectivement 8,9 et 7,1 $\mu\text{g/l}$ (fig. 22).

La concentration moyenne minimale en surface se rencontre par des vents d'est (14,2 $\mu\text{g/l}$), la concentration moyenne maximale en surface en absence de vent (40 $\mu\text{g/l}$). Par mistral, la concentration moyenne en surface se rapproche de la concentration moyenne générale au même

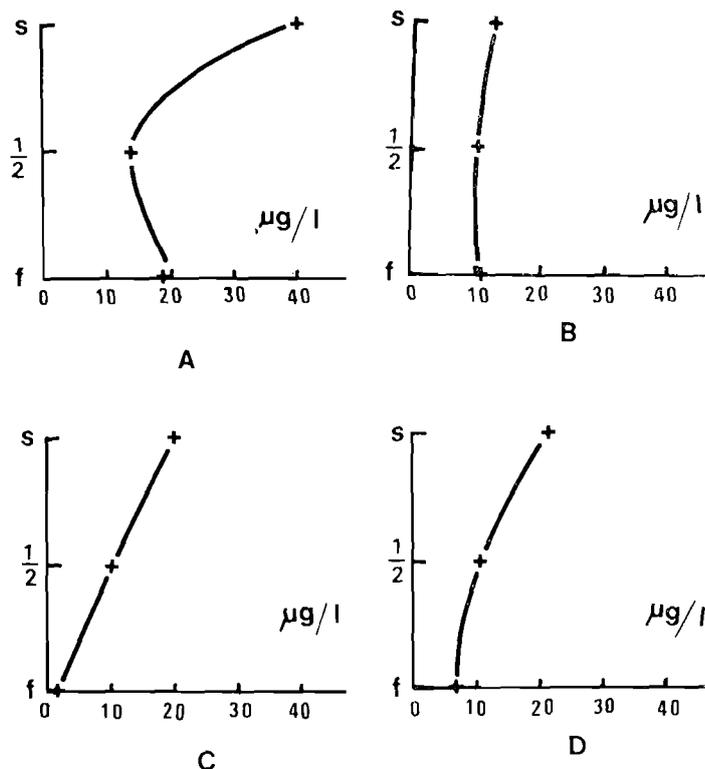


FIG. 20. — Variations de la concentration moyenne en détergents en fonction de la profondeur (golfe de Marseille). A — vent nul ; B — vent d'est ; C — mistral ; D — moyenne.

niveau (19,5 $\mu\text{g/l}$ au lieu de 20,9 $\mu\text{g/l}$). Le gradient de concentration de la surface au fond est plus élevé par mistral que dans les autres cas (19,5 $\mu\text{g/l}$ en surface et 1,6 $\mu\text{g/l}$ au fond) (fig. 20). Généralement la diminution de concentration est plus grande entre la surface et la mi-profondeur qu'entre la mi-profondeur et le fond.

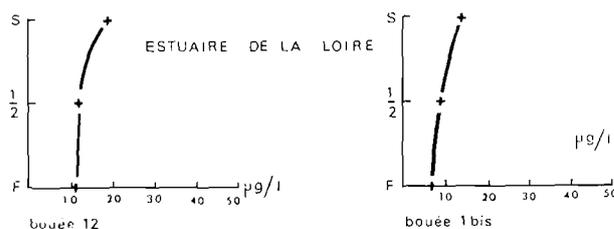


FIG. 22. — Variations de la concentration moyenne en fonction de la profondeur (estuaire de la Loire).

2. Estuaire de la Loire.

La figure 21 retrace les variations de la concentration en détergents anioniques durant la période allant d'avril 1971 à septembre 1972. Si l'on excepte une augmentation en fin octobre 1971, les taux en détergents anioniques les plus élevés sont apparus au cours de l'été 1971.

3. Estuaire de la Seine.

La concentration en détergents la plus élevée, rencontrée au cours de l'étude, a été enregistrée le 1^{er} février 1972 à la bouée 20 en surface. Compte tenu de la situation des stations de référence, un taux de 109 $\mu\text{g/l}$ indique une très forte pollution.

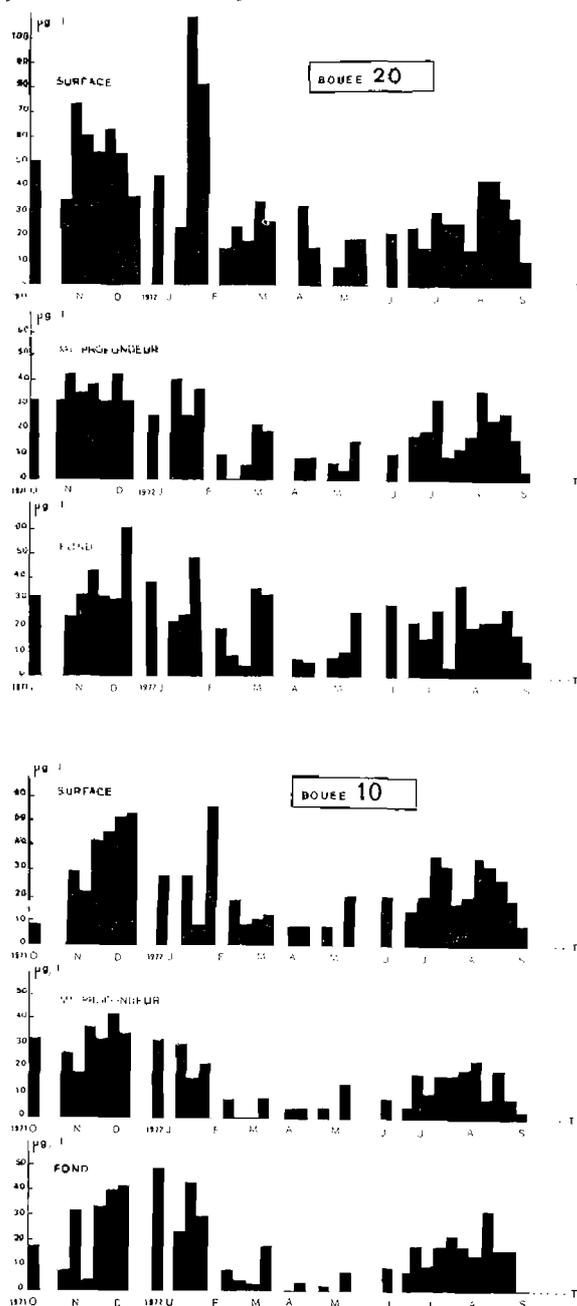


FIG. 23. — Diagrammes des variations de la concentration en détergents en fonction du temps (estuaire de la Seine).

La moyenne en surface dépasse 35,5 $\mu\text{g/l}$ en face de Honfleur (bouée 20) et 23,5 $\mu\text{g/l}$ en face de Criquebœuf (bouée 10).

Les variations au cours du temps (fig. 23) font apparaître une diminution au cours du printemps 1972 non corrélative à une augmentation notable du débit du fleuve, alors que les valeurs maximales ont été atteintes pendant la période hivernale précédente.

Quelle que soit la station de référence, les taux maximaux et les moyennes se distribuent avec la profondeur suivant une courbe d'allure parabolique (fig. 24). Ceci revient à dire que les moyennes

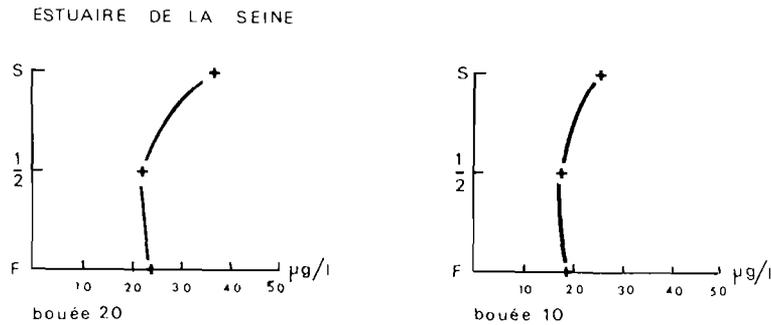


FIG. 24. — Variations de la concentration moyenne en détergents en fonction de la profondeur (estuaire de la Seine).

des concentrations en détergents anioniques au niveau du fond sont toujours plus élevées que les moyennes de la mi-profondeur. Toutefois, elles n'atteignent jamais les valeurs des moyennes de surface.

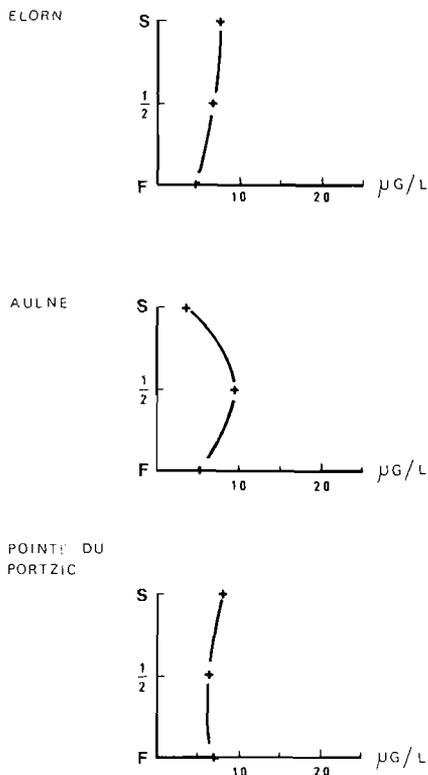


FIG. 25. — Variations de la concentration moyenne en détergents en fonction de la profondeur (rade de Brest).

Enfin il est intéressant de noter que dans cet estuaire les plus faibles teneurs trouvées en surface ont été de 8 $\mu\text{g/l}$ alors que dans tous les autres sites nous avons trouvé plus ou moins souvent des valeurs nulles.

4. Rade de Brest.

Les teneurs moyennes en rade de Brest sont comprises entre 4,5 et 8,5 $\mu\text{g/l}$ et témoignent d'une pollution relativement faible.

Les concentrations maximales rencontrées sont de 38,5 $\mu\text{g/l}$ à la Pointe de Portzic, 36 $\mu\text{g/l}$ à l'embouchure de l'Elorn et de 34 $\mu\text{g/l}$ dans l'Aulne près de l'Île Ronde.

Les variations de la concentration moyenne en détergents anioniques en fonction de la profondeur, font apparaître dans l'Aulne des anomalies par rapport à la distribution habituellement rencontrée (fig. 25). La complexité des courants locaux peut être à l'origine d'un tel phénomène.

L'amplitude des variations de la concentration en fonction du temps est faible (fig. 26).

5. Bassin de Marennes-Oléron.

Face à La Cayenne, station la plus en amont dans la Seudre, la moyenne des concentrations en surface est de 7,5 $\mu\text{g/l}$. Le maximum (28 $\mu\text{g/l}$) a été atteint durant l'été 1971 ; les minima, indiqués par un trait plein (fig. 27) sont toujours égaux à zéro.

Les moyennes à mi-profondeur et au fond sont voisines (5,4 et 5,2 $\mu\text{g/l}$). Il en va de même pour les teneurs relevées à la bouée de la Palette près de la Pointe de Mençon. En effet, on assiste à une décroissance relativement rapide entre la surface et la mi-profondeur, alors que la différence entre la moyenne du niveau intermédiaire et la moyenne du fond reste minimale (fig. 28).

C'est ainsi que nous avons enregistré les moyennes de 4,4 $\mu\text{g/l}$ à mi-profondeur et 3,6 $\mu\text{g/l}$ près du fond à la bouée de la Palette.

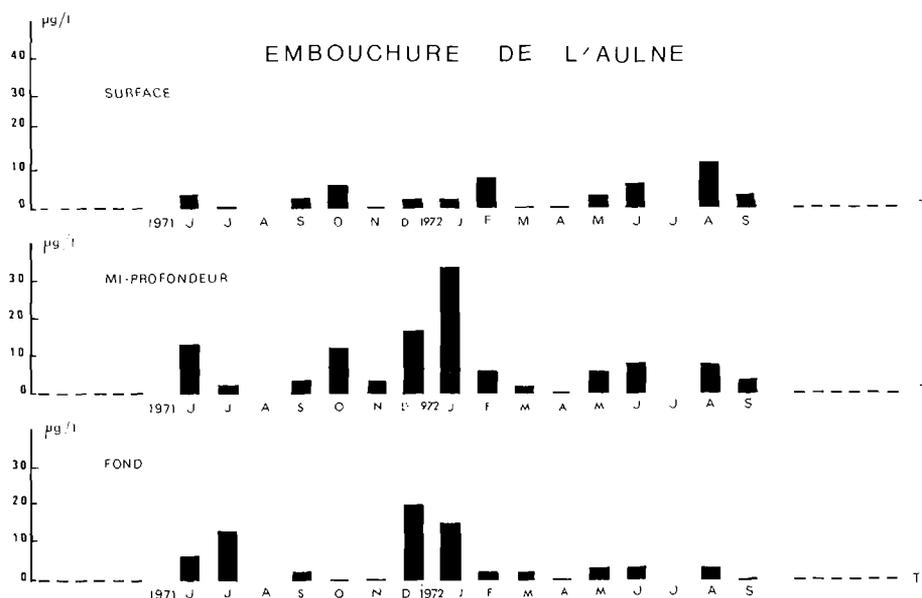


FIG. 26. — Diagrammes des variations de la concentration en fonction du temps (rade de Brest).

Nous constatons aussi, qu'en surface les moyennes des concentrations en détergents anioniques sont très proches entre La Cayenne (7,5 $\mu\text{g/l}$) et la Pointe de Mençon (7,6 $\mu\text{g/l}$).

A la bouée de la Palette, le maximum atteignant 65 $\mu\text{g/l}$ est une concentration tout à fait exceptionnelle et probablement occasionnée par une pollution accidentelle.

D'une manière générale, les valeurs les plus élevées ont été enregistrées lors de l'été 1971. Cette augmentation de la pollution locale n'a pas été nettement mise en évidence aux deux stations de référence pendant la période estivale 1972 ; cependant, en des points voisins, où les prélèvements ont été effectués à l'occasion de l'étude générale du bassin de Marennes-Oléron une augmentation sensible des concentrations, atteignant 24 $\mu\text{g/l}$, a été notée au mois d'août 1972.

Essais d'interprétation statistique des résultats.

Nous avons regroupé les moyennes, les maxima et les minima des concentrations en détergents anioniques rencontrées à chaque station et à chaque niveau ainsi que quelques paramètres statistiques permettant de chiffrer sa dispersion (tabl. III à VI, en annexe).

Pour cela il est nécessaire de calculer d'abord la variance et l'écart-type.

Enfin, pour décrire l'importance de la variation d'un ensemble de mesures, nous avons utilisé le pourcentage de variation relative. L'intérêt d'une telle mesure provient du fait que la moyenne et

l'écart-type ont tendance à varier ensemble, et qu'ainsi on exprime l'écart-type sous forme de pourcentage de la moyenne (1).

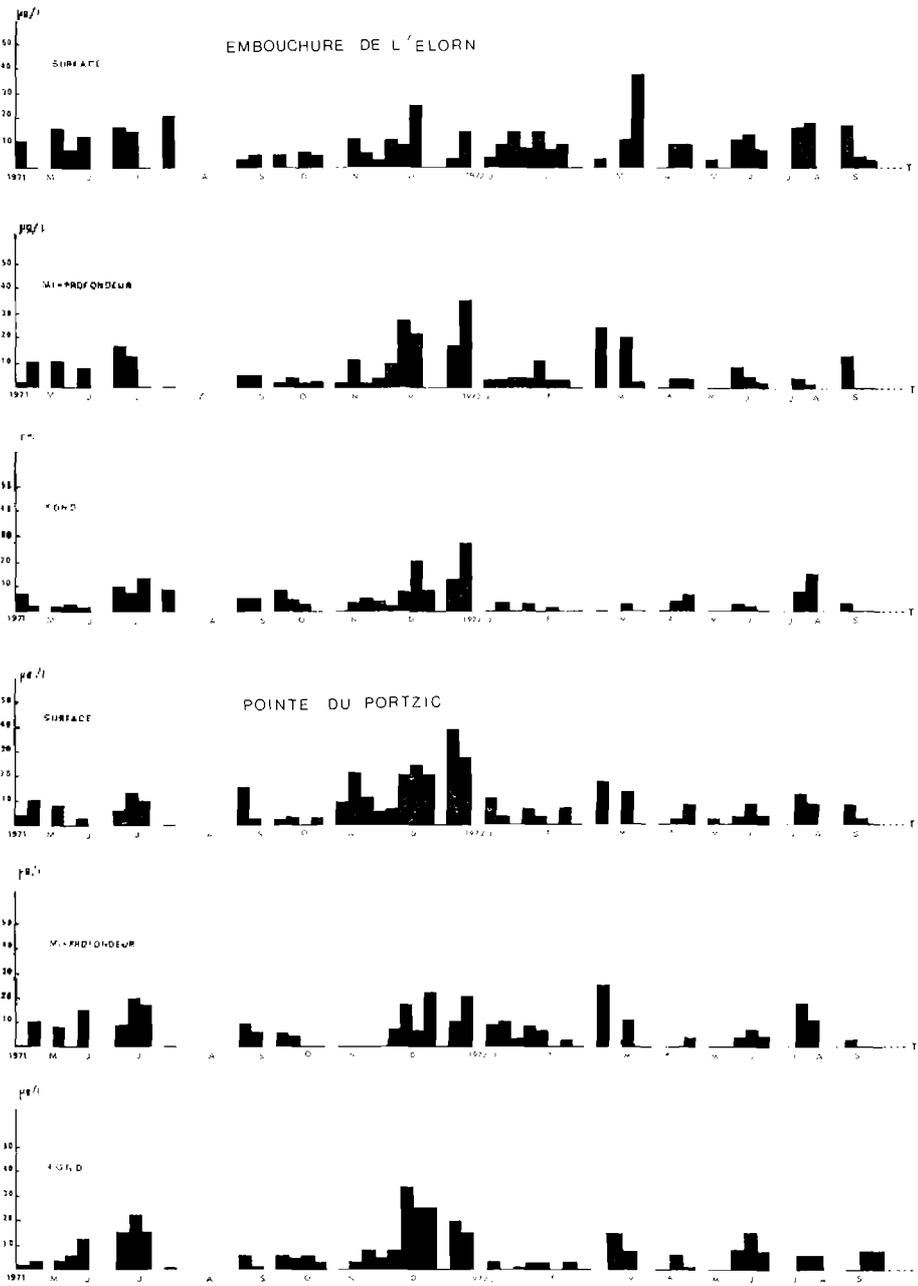


FIGURE 26 (suite).

(1) Rappelons la formule de la variance, $S^2 = \frac{\sum (x-\bar{x})^2}{n-1}$, celle de l'écart-type, $S = \sqrt{\frac{\sum (x-\bar{x})^2}{n-1}}$, celle de l'erreur type $S_M = \frac{S}{\sqrt{n}}$, celle du pourcentage de variation relative $C = \frac{t \cdot S_M}{\bar{x}} \times 100$, t étant égal à 1,96.

D'une manière générale les résultats (tabl. I à IV, en annexe) témoignent d'une très grande dispersion des mesures. Les écarts types sont souvent supérieurs à la valeur de la moyenne correspondante. Les pourcentages de variation relative sont peu homogènes et varient entre 20 et 70 %.

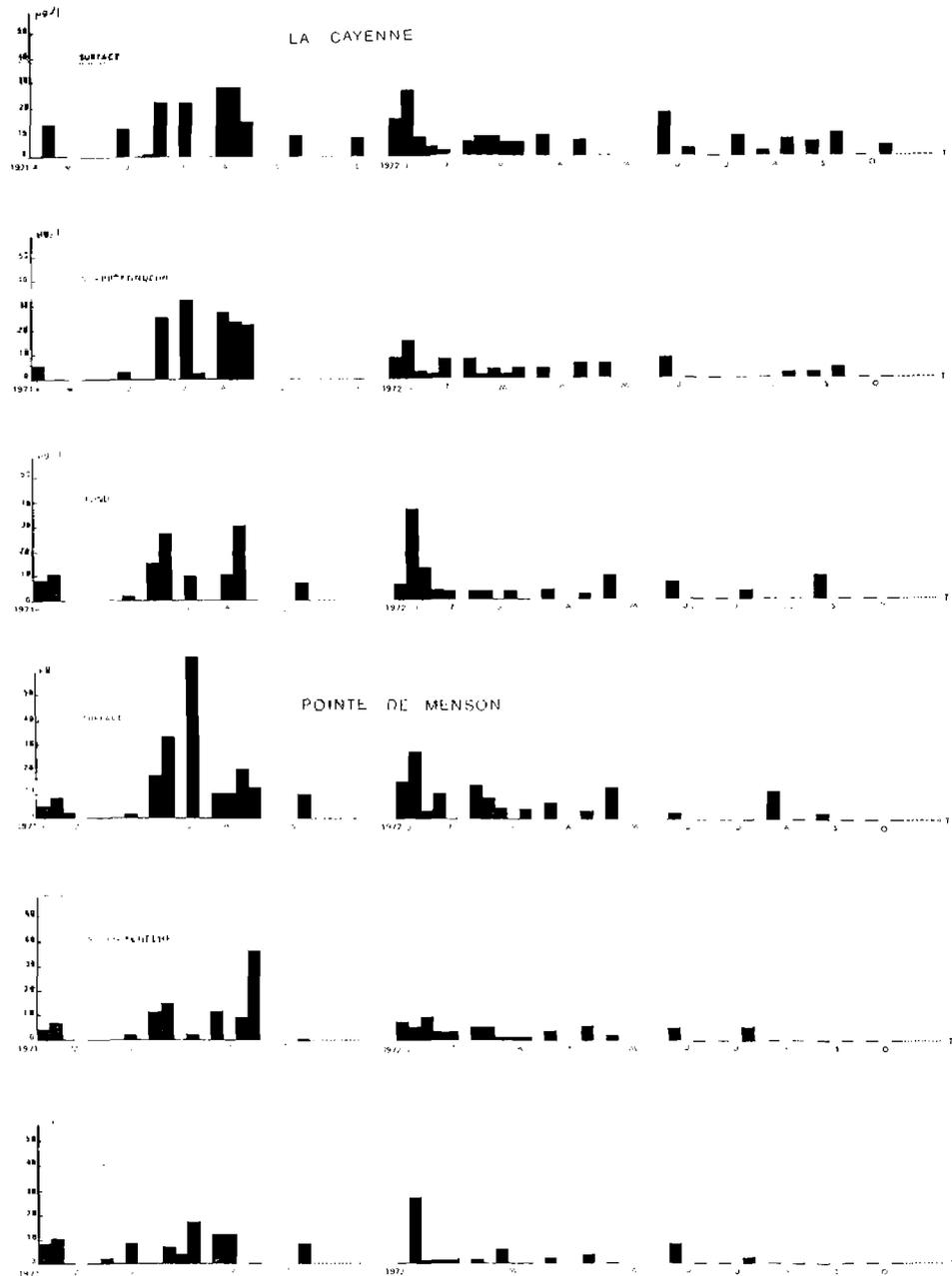


FIG. 27. — Diagrammes des variations de la concentration en détergents en fonction du temps (bassin de Marennes-Oléron).

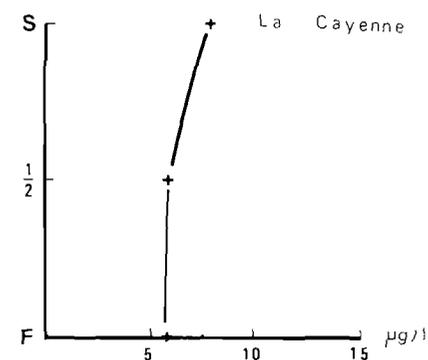
C'est aux stations de la baie de Seine que ces pourcentages de variation relative sont les plus faibles et présentent une certaine homogénéité aux trois niveaux des deux stations, alors qu'ils atteignent leurs valeurs les plus élevées pour la station située dans l'Aulne (Rade de Brest).

III. - Discussion et conclusion.

Discussion.

Avant toute chose, il convient de rappeler que les résultats chiffrés de cette étude ne sont en aucun cas séparables de leur contexte. En effet, une mesure prise isolément n'ayant aucune signification, doit, pour être exploitable, être reliée à la « population de mesures » à laquelle elle appartient.

Outre la nécessité d'un calcul statistique, la référence aux méthodes de prélèvement et de dosage ayant permis l'obtention de ces résultats est indispensable à une juste appréciation de leurs significations.



bouée de la Palette (Menson)

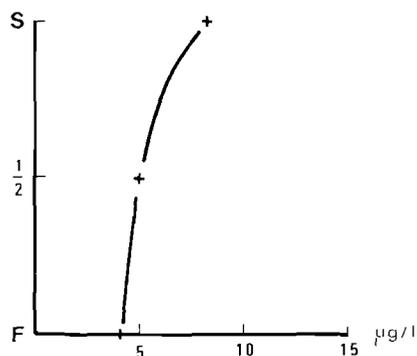


FIG. 28. — Variations de la concentration moyenne en détergents en fonction de la profondeur (bassin de Marennes-Oléon).

Il convient d'insister en particulier sur le fait que la méthode utilisée (spectrophotométrie d'absorption atomique) se montre bien moins sujette aux interférences que la méthode classique au bleu de méthylène employée jusqu'ici. Cela d'autant plus que, nous avons affaire à des dosages de traces (concentrations inférieures à 50 $\mu\text{g/l}$).

En ce qui concerne le golfe de Marseille, l'absence d'une marée de quelconque importance, réduit d'autant le nombre de facteurs intervenant sur la diffusion des polluants.

Les courants locaux sont donc essentiellement sous la dépendance des vents.

Nous avons essayé de relier les résultats des dosages à la direction des vents. Cependant compte tenu du petit nombre d'échantillons analysés, il serait présumptueux de tenter d'en donner une interprétation qui tendrait à saisir le phénomène de diffusion des détergents dans la mer.

Nous nous bornerons à constater que, compte tenu de l'éloignement de la station de référence à la côte, les concentrations moyennes en détergents anioniques témoignent d'une réelle pollution, conséquence de l'importance des rejets de l'agglomération marseillaise.

En ce qui concerne les zones littorales à marée, les caractéristiques hydrodynamiques et topographiques locales, créant pour chaque bassin ses propres périodes d'oscillations de niveau et de courants associés, prennent une large part dans la diffusion et la dilution des polluants.

Il s'en suit que les résultats obtenus ne sont pas directement comparables d'une zone à l'autre. Cependant

exception peut être faite pour les estuaires de la Seine et de la Loire.

Largement ouverts sur la mer, ils présentent des hydrodynamismes voisins. Les stations de référence y sont distribuées suivant les mêmes critères. Les salinités moyennes des eaux en témoignent : elles suivent des variations comparables de la surface au fond (tabl. V). Aux stations situées les plus en amont les salinités moyennes, bien que toujours moindres en Loire, sont du même ordre de grandeur. Les mêmes observations peuvent être notées aux stations situées en aval. De plus les teneurs en surface présentent une certaine constance. La dispersion atteint son minimum dans l'estuaire de la Seine où le débit est beaucoup plus régulier qu'en estuaire de Loire ; de plus, les pourcentages de variation relative présentent une certaine homogénéité.

Compte tenu de ces remarques d'ensemble, il est possible d'établir un rapport entre les teneurs moyennes en détergents trouvées dans ces deux régions : les taux moyens de pollutions par les déter-

gents anioniques sont très grossièrement doubles en Seine qu'en Loire. Les variations des concentrations moyennes avec la profondeur ont, dans chaque estuaire, la même allure aux deux stations de référence. Généralement la diminution de concentration entre la surface et la mi-profondeur varie environ de 30 à 40 % ; la variation entre la mi-profondeur et le fond est toujours bien moindre. D'autre part la diminution de la teneur moyenne entre la station la plus en amont et la station la plus au large est minimale en Seine comme en Loire au niveau de la mi-profondeur.

L'agitation du milieu et le phénomène de va et vient propre aux estuaires à marée explique les quantités encore significatives de polluants au niveau des eaux du fond.

Enfin, il est important de signaler que ce n'est qu'en estuaire de Seine que nous avons rencontré en surface, des concentrations en détergents anioniques non nulles ; ceci est révélateur du fort niveau de pollution de celui-ci.

L'interprétation des résultats des dosages dans les eaux de la rade de Brest est très différente.

Les stations de référence ont été choisies de manière à dresser un bilan des taux de pollution par les détergents rencontrés d'une part dans les eaux qui pénètrent dans la rade par l'Elorn et l'Aulne et d'autre part dans celles qui en partent par le goulet.

Les salinités moyennes sont proches de 30 g/l et voisines entre elles aux différentes profondeurs : les écarts entre la surface et le fond ne dépassent pas 2 g/l (tabl. VI) ; il s'agit donc des masses d'eau plus homogènes que dans les estuaires précédents et dont la charge en polluant subit une forte dilution.

La dispersion, des mesures des taux en détergents anioniques trouvés, varie d'une station à l'autre : les pourcentages de variation relative pour les concentrations relevées dans l'Elorn, sont proches de celles trouvées dans l'estuaire de la Loire ; une dispersion très importante des résultats est observée au niveau de l'Aulne. En même temps la variation de la concentration moyenne avec la profondeur présente en rade de Brest des anomalies que seule une étude hydrodynamique approfondie pourrait expliquer. En effet, dans la partie consacrée aux méthodes, nous avons donné un aperçu général de la courantologie de la rade. Ces données, obtenues à partir de chronophotographie de flotteurs, indiquent grossièrement l'allure des courants de surface, mais ne donnent aucun renseignement de la courantologie profonde.

Toutefois, si l'on considère en chaque station l'ensemble des moyennes des trois niveaux, il apparaît que les eaux sortant de la rade face à la Pointe de Portzic sont plus chargées en détergents anioniques que celles qui y pénètrent par l'Elorn et l'Aulne.

	Surface	Mi-profondeur	Fond
La Cayenne	25,7	26,8	27,6
Bouée de la Palette (pointe de Menson)	27,5	27,6	28,0

TABL. 4. — Salinités moyenne exprimées en g/l de chlorure de sodium dans le bassin de Marennes-Oléron.

Les teneurs trouvées par LEBIHAN et COURTOT-COUCPEZ (100 µg/l) dans la rivière Penfeld, qui reçoit une partie des eaux usées de la ville de Brest, prouvent aussi qu'une des origines de la pollution urbaine de la rade est imputable à l'agglomération brestoise.

En règle générale les concentrations moyennes sont faibles, mais compte tenu de la dilution des eaux douces et de la dispersion des résultats, la comparaison aux autres zones littorales demeure délicate.

Enfin la dispersion des mesures, faites dans la partie sud du bassin de Marennes-Oléron, est très forte.

Comme on pourrait s'y attendre, les moyennes de salinités des eaux sont plus élevées au niveau de la bouée de la Palette (Pointe de Menson), qu'au niveau de La Cayenne, station située plus en amont. Mais cette différence, de 2 g/l en surface, n'est que de 0,4 au voisinage du fond (tabl. 4).

Cependant les concentrations moyennes en détergents rencontrées aux deux stations sont sensiblement identiques en surface. Ce qui prouve l'existence de rejets diffus dans toute la zone, provenant des petites agglomérations dispersées le long de cette côte.

Conclusion.

En conclusion, quelle que soit la station de référence les détergents sont présents à tous les niveaux. Ainsi à des degrés divers, les cinq zones de référence sont polluées par les agents tensio-actifs.

Cependant, dans les secteurs d'activité essentiellement agricole et à faible densité de population les teneurs sont faibles ; elles sont souvent nulles dans la partie sud du bassin de Marennes-Oléron.

Dans les zones à fortes concentrations urbaine et industrielle, le taux de pollution est loin d'être négligeable. Il n'est pas rare d'y rencontrer des taux de détergents anioniques voisins de 100 µg/l.

On peut se demander quelle peut être l'action sur la faune et la flore à de telles concentrations. Nous avons montré (MAGGI et COSSA, 1973) que les réponses des organismes marins sont très diverses suivant les formules chimiques des détergents anioniques.

Or la méthode de dosage utilisée est une évaluation globale de molécules à structures diverses composant la classe des détergents anioniques. Comme d'un point de vue toxicologique, les réponses des organismes sont très variables suivant le produit testé, il est délicat de définir des seuils léthaux ou subléthaux rendant compte de la réalité. Cependant, à titre indicatif, sachons que certains détergents anioniques et non ioniques perturbent le développement de certains organismes marins à des concentrations aussi basses que 100 µg/l (FORET, 1972). BELLAN et ses collaborateurs signalent une diminution de l'aptitude à la reproduction de l'Annélide polychète, *Capitella capitata*, en présence de 10 µg/l d'un détergent non ionique (BELLAN et coll., 1972).

Une certaine fréquence des teneurs élevées trouvées pendant l'été 1971 pourrait faire croire à une relation entre la teneur en détergent et la fréquentation touristique, mais cette relation ne s'est pas confirmée l'été suivant.

Enfin on peut se demander comment les valeurs instantanées mesurées se relient à l'ensemble des facteurs qui déterminent l'état des zones considérées.

Afin d'approcher ce problème dans le cas des estuaires à marée des programmes de régression ont été établis pour étudier les corrélations possibles entre la teneur en détergent, la salinité, le coefficient de marée et le débit fluvial, c'est-à-dire les trois paramètres principaux qui a priori interviennent dans la distribution des polluants dans la zone de rencontre des eaux douces et de la mer. En fait aucune corrélation significative n'a pu être mise en évidence entre ces différents facteurs pris un à un, même après classement par tranches de débits et de coefficient de marée.

Cela confirme l'idée selon laquelle les facteurs influençant la dispersion des polluants dans un estuaire à marée ne peuvent être pris individuellement. En effet, leurs influences réciproques créent, à chaque instant, une situation particulière.

Ceci peut s'illustrer par l'exemple de l'estuaire de la Loire : l'équilibre fluvio-marin dépend à la fois du débit du fleuve et du coefficient de la marée ; de forts débits augmentent la durée et la force de jusant. Ainsi le coin salé présente des déplacements de très forte amplitude et sa stabilité, fonction de la vitesse des courants et de la hauteur d'eau, est précaire. Pour des marées moyennes, la marée saline se fait sentir 45 km en amont de Saint-Nazaire en étiage (débit 100m³/s) et ne dépasse pas Donges des débits supérieurs à 3000 m³/s.

La marée dynamique, par le mouvement alternatif des eaux, fait décrire aux particules en suspension des longues distances. Dans l'estuaire de la Loire, pour des coefficients moyens, à chaque marée, le chemin parcouru sera proche de 20 km en période d'étiage, mais la descente effective vers la mer ne sera que de 4 km. Ainsi 15 jours seront nécessaires à une particule pour aller de Nantes à Saint-Nazaire ; un mouvement permanent des eaux vers la mer n'est sensible qu'à partir d'un débit de 4000 m³/s (OTTMANN, 1968).

Rappelons enfin que la sédimentation intervient également dans la dispersion des polluants. La lentille d'eau immobile mise en évidence par BERTHOIS dans l'estuaire de la Loire (BERTHOIS 1959, 1960), dont le déplacement est fonction du débit et du coefficient de la marée, et le coin salé ont une influence déterminante sur la sédimentation. La coïncidence du coin salé, de la lentille immobile et du

bouchon vaseux provoque la sédimentation des particules en suspension et par là même des molécules qui y sont adsorbées.

Ainsi pour mieux connaître le sort des détergents qui parviennent à la mer par les eaux fluviales il conviendrait d'effectuer une nouvelle étude dans cette zone restreinte dont l'hydrologie soit relativement simple et dans laquelle le réseau des points de prélèvements pourrait être nettement plus dense que celui auquel nous avons dû nous tenir.

Ce complément d'étude permettrait alors une interprétation plus large de la somme des résultats acquis jusqu'ici.

En conclusion, les résultats des dosages de détergents anioniques de plus de 1100 échantillons d'eau de mer permettent de se faire une idée des niveaux relatifs des pollutions urbaines en cinq points du littoral français. Dans les secteurs agricoles les niveaux ne sont pas inquiétants, mais il n'en va pas de même à l'embouchure des grands fleuves où la situation est préoccupante. Les différences de concentrations enregistrées au cours de 17 mois indiquent un intervalle de variation dans lequel intervient vraisemblablement des différences d'apport mais aussi la dilution et une certaine biodégradation des détergents.

*Manuscrit remis en mai 1973
I.S.T.P.M.
Nantes*

BIBLIOGRAPHIE

- ABBOTT (D.C.), 1962. — The colorimetric method for determination of surface active materials in water. *The Analyst*, **87**, p. 286-293.
- 1963. — A rapid test for anionic detergents determination in Drinking water. — *Ibid.*, **88**, p. 240-242.
- ABRAMS (J.M.) et LEWON (S.M.), 1962. — Removal of ABS from Water by chloride cycle Anion Exchange. — *J. Am Water work an.*, **54**, p. 537-543.
- ARMANGAU (C.), 1967. — « Tentative d'utilisation des détergents anioniques comme traceurs de pollution fécale ». — *Rev. Trav. Inst. Pêches marit.*, **31** (4), p. 417-424.
- ARNOLUX (A.) et CARUELLE, 1970. — Communications personnelles.
- BAARS (J.K.), 1955. — *Inst. Sew. Pur. Jour. Proc.*, **4**, p. 358-364.
- BALLADE (P.), 1959. — « Contribution à l'étude de la Loire maritime ». *Annales des Ponts et Chaussées*, 07 et 08, 1959, p. 705-781.
- BELLAN (G.) et PERES (J.M.), 1970. — « Etat général des pollutions sur les côtes méditerranéennes de France », Congrès int. « Acqua per il Domani » Milan.
- BELLAN (G.), REISH (D.J.) et FORET (J.P.), 1972. — « The sublethal effects of a detergent on the reproduction, development, and settlement in the polychaetous annelid *Capitella capitata* ». — *Mar. Biol.*, **14**, p. 183-188.
- BERNARD (M.) et DUFOUR (J.), 1956. — Sur le pouvoir absorbant du charbon actif vis-à-vis des solutions aqueuses d'agents tensio-actifs. — *Rev. Prod. chimiques*, janvier, p. 7-9.
- BERTHOIS (L.), 1958. — « Observation des variations de salinité et de température sur une transversale St-Nazaire-Mindin le 8 juillet 1956 ». — *Bull. Comité Central Océanogr.*, Etude des Côtes septembre-octobre, 14 p.
- 1959-1960. — « Etude dynamique de la sédimentation dans la Loire ». — *Cah. océanogr.*, p. 407 et p. 631.
- BRALUS et MIDDLETON (F.M.), 1951. — *Anal. Chem.*, **23**, 1160 p.
- DEBOIT (D.C.), 1965. — « Determination of ppm of anionic safactants by automated colorimetric analysis ». — *Detergent Age*, **1** (11), p. 18-21.
- DEGENS (P.N.), VAN DER ZEE (H.), KOMMER (J.D.), et KAMPHUIS (A.H.), 1950. — The effects of synthetic detergents on certain waterfauna. — *J. Proc. Inst. Sewage purif.*, **1**, p. 63-68.
- DURAND (R.), 1965. — « La Pollution des eaux naturelles par les détergents et l'influence de la structure moléculaire sur leur biodégradabilité ». — *Chimie et Industrie*, **94** (4), p. 345-365.
- EPTON (S.R.), 1948. — A new method for the rapide titrimetric analysis of ABS and related coumpounds. — *Trans. Faraday Soc.*, **44**, p. 226-230.
- FAIRING (J.D.) et SHORT (F.R.), 1956. — Spectrophotometric determination of ABS in surface water and sewage. — *Anal. Chem.*, **28**, p. 1827-1834.
- FORET (J.P.), 1972. — Etude des effets à long terme de quelques détergents (issus de la pétrolochimie) sur la séquence du développement de deux espèces de polychètes sédentaires : *Scolelepis fuliginosa* (Claparède) et *Capitella capitata* (Fabricus). — Thèse de doctorat de spécialité. — Marseille.
- GIRAUD (A.), 1960. — Etude des propriétés inhibitrices d'oxydation des détergents anioniques synthétiques présents dans les eaux fluviales et effluents urbains. — Thèse Doc. Un. (Pharmacie Lyon).
- GOMELLA (C.) et COUTRIS (R.), 1969. — Rapport général n° 2. Congrès A.I.D.E. (Vienne), 25-29.
- GUSTAFSON (R.L.), ALBRIGHT (R.L.), HEISLER (J.), LIRIO (S.A.), et REID (O.T.), 1968. — « Adsorption of organic species by high surface area benzene copolymers ». — *Ind. Eng. Chem. Funda* **7** (2), p. 107-115, Styrene-divinyl.
- IWASAKI (I.) et UTSUMI (S.), 1963. — *Bull. Chem. Soc.*, **36**, p. 325-331.
- JEHRING, 1966. — Abh. Dent. Akad. Wiss (Berlin) KI. — *Chem. Geol. Biol.*, **6**, 197 p.
- LARRAS (J.), 1964. — « Embouchures, Estuaires, Lagunes et Deltas ». — Ed. Eyrolles, Paris.
- LE BIHAN (A.) et COURTOT-COUCPEZ (J.), 1970. — « Dosage des traces de détergents anioniques et cationiques dans l'eau de mer et les eaux douces par Spectrophotométrie d'absorption atomique ». — *Bull. Soc. Chim. de France* **1**, p. 406-411.
- LECLERC (E.), 1971. — « Les détergents et la pollution des eaux ; Méthodes d'analyses ». — Ed. CEBEDEAU.
- LE PEINTRE (C.) et ROMENS (C.), 1967. — Méthode de dosage de traces de détergents anioniques dans les eaux ». — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, **261** (12.07.1967), groupe 8.
- LONGWELL (J.) et MANIECE (W.D.), 1955. — Determination of anionic detergents in sewage, sewage effluents and river water — *Analyst*, **80**, p. 167-171.
- MAGGI (P.) et COSSA (D.), 1973. — Nocivité relative de cinq détergents anioniques en milieu marin. 1. — Toxicité aiguë à l'égard de quinze organismes. — *Rev. Trav. Inst. Pêches marit.*, **37** (3), p.
- MAJORI (L.), 1968. — Recherche experiments on the pollution of the water of the upper adriactic. — *Int. Conf. in oil Pollution of the Sea*, Rome 7 et 9, octobre 1968.
- MOORE (W.A.) et KOLBESON (R.A.), 1956. — Determination of Anionic Detergents in surface water and sewage with methylen green. — *Anal. Chem.*, **28** (2), p. 161-164.

- OGDEN (C.P.), WEBSTER (H.L.) et HALLIDAY (J.), 1961. — Determination of biologically soft and hard ABS in detergents and sewage. — *Analyst*, **86**, p. 22-29.
- OTTMANN (F.), 1968. — L'étude des problèmes estuariens. — *Rev. geogr. phys. géol. dynamique*, **2** vol. X (4), p. 329-353.
- PAOLETTI (A.), 1966. — « Les détergents, nouvel indice chimique de la pollution fécale des eaux de surface ». — *Rev. Int. Océanogr. Méd.*, **3**, p. 5-10.
- PHILLIPS (S.L.), 1967. — Effects of surfactants on Polarographie currents times curves. — *Anal. chem.*, **39**, p. 679-681.
- RAYBAUD (H.), 1972. — Les biocides organochlorés et les détergents anioniques dans le milieu marin. — Thèse 3^e cycle, (Océanographie biologique, Marseille).
- RISLEY (J.P.) et TAYLOR (D.), 1969. — The analytical concentration of traces of dissolved Organe materials from sea water with Amberlite XAD 1. — *Anal. Chem. Acta.*, **46**, p. 307-309.
- SALLEE (E.M.) et FAIRING (J.D.), 1956. — Determination of traces amounts of alkyl benzene sulfonates in water. — *Anal. Chem.*, **28**, p. 1822-1826.
- SIGWORTH (E.A.), 1961. — Activated Carbon for treatment of conditions attributed to synthetic detergents. — *J. Am. Water Works an.*, **53**, 1103 p.
- SÖDERGREN (A.), 1966. — An Automatic Method for the determination of Anionic Surface active Material in Water. — *The Analyst*, **91**, p. 113-118.
- SWETT (F.) et ROLFE (P.F.), 1966. — *Anal. Chem.*, **38**, 1958-1959.
- TAYLOR (C.G.) et FRYER (B.), 1969. — The Determination of anionic detergents with Iron (II) chelates: Application to Sewage and sewage effluents. — *The Analyst*, **94**, p. 1106-1116.
- TURNER (M.E.) et CANNELL (D.W.), 1965. — *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **42**, p. 544-546.
- WEBSTER (H.L.) et HALLIDAY (J.), 1959. — Determination of ABS in river, water and Sewage. — *The Analyst*, **84**, p. 552-559.
- YRCHA, 1964. — Les détergents dans les eaux résiduaires domestiques. — Rapport du Comité Français de la Détergence, Paris.

A N N E X E

TABLEAU I

Station	Bouée 12			Bouée 1 bis		
	Surf.	Mi-profond.	Fond	Surf.	Mi-profond.	Fond
Niveau						
Moyennes : \bar{x} ($\mu\text{g/l}$)	19,7	11,8	11,4	13,6	8,9	7,1
Maxima ($\mu\text{g/l}$)	70	56	85	70	44	47
Minima ($\mu\text{g/l}$)	0	0	0	0	0	0
Variances S^2	288,90	166,10	248,65	309,21	137,25	88,62
Ecart types : S	16,99	12,88	15,76	17,58	11,71	9,41
Erreurs types $S_m = \frac{S}{\sqrt{n}}$	2,45	1,82	2,23	2,48	1,70	1,34
Pourct. variation relative $C = \frac{t S}{x} \frac{100}{\sqrt{n}}$	24,4	30,2	38,5	35,8	37,5	35,9

Moyennes, maxima, minima et données statistiques relatifs aux concentrations en détergents anioniques rencontrées en estuaire de la Loire.

TABLEAU II

Station	Bouée 20			Bouée 10		
	Surf.	Mi-profond.	Fond	Surf.	Mi-profond.	Fond
Niveau						
Moyennes : \bar{x} ($\mu\text{g/l}$)	35,6	21,7	23,7	23,9	17,6	18,1
Maxima ($\mu\text{g/l}$)	109	43	60	55	41	50,5
Minima ($\mu\text{g/l}$)	8	0	3,5	8	0	0
Variances S^2	508,46	155,94	212,81	198,13	141,37	207,27
Ecart types : S	22,54	12,48	14,58	14,07	11,88	14,39
Erreurs types $S_m = \frac{S}{\sqrt{n}}$	4,04	2,24	2,62	2,70	2,24	2,72
Pourct. variation relative $C = \frac{t S}{x} \frac{100}{\sqrt{n}}$	22,1	20,1	21,6	22,1	24,9	29,5

Moyennes, maxima, minima et données statistiques relatifs aux concentrations en détergents anioniques rencontrées en estuaire de la Seine.

TABLEAU III

Station	Embouchure Elorn			Embouchure de l'Aulne *			Pointe de Portzic		
	Surf.	Mi-profond.	Fond	Surf.	Mi-profond.	Fond	Surf.	Mi-profond.	Fond
Moyennes : \bar{x} ($\mu\text{g/l}$)	8,1	6,7	4,4	3,5	8,5	5,0	7,5	5,8	7,0
Maxima ($\mu\text{g/l}$)	36	36	27	12,5	34	20	38,5	24,5	34
Minima ($\mu\text{g/l}$)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Variances S^2	52,52	68,16	31,41	14,35	84,56	39,79	69,81	48,05	43,01
Ecart types : S	7,24	8,25	5,60	3,78	9,19	6,30	8,35	6,93	6,55
Erreurs types $S_m = \frac{S}{\sqrt{n}}$	1,05	1,20	0,81	1,05	2,65	1,82	1,21	1,02	0,96
Pourct. variation relative $C = \frac{t S}{\bar{x}} \frac{100}{\sqrt{n}}$	25,5	35,1	36,0	64,9	67,5	79,1	31,6	34,5	26,1

Moyennes, maxima, minima et données statistiques relatifs aux concentrations en détergents anioniques rencontrées en Rade de Brest (* cas des petits nombres ($n < 30$) : $t = 2,17$).

TABLEAU IV

Station	La Cayenne			Bouée de La Palette (Pointe de Menson)		
	Surf.	Mi-profond.	Fond	Surf.	Mi-profond.	Fond
Moyennes : \bar{x} ($\mu\text{g/l}$)	7,5	5,4	5,2	7,6	4,4	3,6
Maxima ($\mu\text{g/l}$)	28	32,5	36	65	37	27
Minima ($\mu\text{g/l}$)	0	0	0	0	0	0
Variances S^2	71,28	76,40	74,54	56,92	48,03	35,51
Ecart types : S	8,44	8,74	8,63	7,54	6,93	5,95
Erreurs types $S_m = \frac{S}{\sqrt{n}}$	1,36	1,41	1,40	2,05	1,15	0,99
Pourct. variation relative $C = \frac{t S}{\bar{x}} \frac{100}{\sqrt{n}}$	35,5	51,1	52,8	52,9	51,2	53,9

Moyennes, maxima, minima et données statistiques relatifs aux concentrations en détergents anioniques rencontrées en bassin de Marennes-Oléron.

TABLEAU V

Zones	Stations	Niveaux	Salinités moyennes (g/l NaCl)
Estuaire de la Seine	Bouée 20	Surface	15,1
		mi-profondeur	21,9
		Fond	23,8
	Bouée 10	Surface	21,7
		mi-profondeur	25,9
		Fond	27,6
Estuaire de la Loire	Bouée 12	Surface	13,5
		mi-profondeur	19,8
		Fond	22,4
	Bouée 1 bis	Surface	19,3
		mi-profondeur	23,8
		Fond	26,4

Salinités moyennes des eaux (g/l Na Cl) aux stations de référence des estuaires de la Seine et de la Loire (stations amonts : bouées 20 et 12 ; stations avals : bouées 10 et 1 bis).

TABLEAU VI

Zones	Surface	Mi-profondeur	Fond
Embouchure de l'Elorn	29,5	30,3	30,8
Embouchure de l'Aulne	29,7	30,5	30,8
Goulet (Pointe du Portzic)	29,9	30,4	30,8

Salinités moyennes exprimées en g/l de chlorure de sodium en rade de Brest.