

41642

C080-QUE-D

J.F. Guillaud

## THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE  
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES

en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE

"Chimie Appliquée : Chimie Marine"

MICHELLE QUÉMÉNEUR

DEVENIR DES ACIDES GRAS ET DES STÉROLS  
ISSUS DES EFFLUENTS URBAINS APRES LEUR REJET  
DANS LES ENVIRONNEMENTS LITTORAUX.

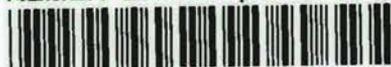
- 1992 -

soutenue le 11 décembre 1992 devant la commission d'examen :

**Président** : COURTOT Pierre, Professeur Université de Bretagne Occidentale

**Examineurs** : CHEVOLOT Lionel, Chargé de recherches C.N.R.S. Université de Nantes (rapporteur)  
GUILLAUD Jean François, Responsable du programme Rejets Urbains IFREMER, Brest  
LE CORRE Pierre, Professeur Université de Bretagne Occidentale  
MARTY Jean Claude, Directeur de recherches C.N.R.S. Villefranche/mer (rapporteur)  
MARTY Yanic, Ingénieur C.N.R.S. Université de Bretagne Occidentale

IFREMER Bibliothèque de BREST



OEL09357

# **THÈSE**

présentée à

**L'UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE  
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES**

en vue de l'obtention du grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE  
"Chimie Appliquée : Chimie Marine"**

**MICHELLE QUÉMÉNEUR**

**DEVENIR DES ACIDES GRAS ET DES STÉROLS  
ISSUS DES EFFLUENTS URBAINS APRES LEUR REJET  
DANS LES ENVIRONNEMENTS LITTORAUX.**

- 1992 -

soutenue le 11 décembre 1992 devant la commission d'examen :

**Président : COURTOT Pierre, Professeur Université de Bretagne Occidentale**

**Examineurs : CHEVOLOT Lionel, Chargé de recherches C.N.R.S. Université de Nantes (rapporteur)**

**GUILLAUD Jean François, Responsable du programme Rejets Urbains IFREMER, Brest**

**LE CORRE Pierre, Professeur Université de Bretagne Occidentale**

**MARTY Jean Claude, Directeur de recherches C.N.R.S. Villefranche/mer (rapporteur)**

**MARTY Yanic, Ingénieur C.N.R.S. Université de Bretagne Occidentale**

## AVANT-PROPOS

*Je tiens à exprimer ici ma reconnaissance envers toutes les personnes qui par leurs conseils et leur aide m'ont permis de réaliser ce travail*

*- Monsieur Y. Marty est un des principaux initiateurs de ce travail. Il a dirigé mes recherches tout au long de ces années et il m'a fait profiter de sa grande expérience dans le domaine de la chromatographie et de l'analyse des lipides. Je veux lui témoigner ici ma profonde gratitude.*

*- Monsieur P. Le Corre m'a accueilli dans son laboratoire et m'a permis de travailler dans conditions très favorables; ses conseils m'ont été très précieux pour l'élaboration de ce mémoire.*

*- Messieurs J.C. Marty et L. Chevolot ont accepté d'être les rapporteurs de cette thèse; je les remercie de l'intérêt qu'ils y ont apporté et des remarques constructives qu'ils ont formulé.*

*- Messieurs P. Courtot et J.F. Guillaud m'ont fait l'honneur de participer à ce jury; je les remercie de leur contribution.*

*Ce travail a été réalisé dans le cadre du programme "rejets urbains en milieu marin". Il a bénéficié de l'aide financière de l'IFREMER et du soutien technique et scientifique du département Environnement Littoral (centres de Brest et de Toulon). Je remercie tout particulièrement*

*- A. Aminot qui est à l'origine de ce travail. Il m'a procuré les moyens financiers et techniques de le réaliser et m'a fait profiter de sa grande compétence dans le domaine de la chimie marine.*

*- G. Bodennec, R. Kérouel et A.M. Le Guellec pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apporté lors des travaux expérimentaux réalisés en commun et l'amitié qu'ils m'ont témoigné*

*- E. Dupray, P. Bassoulet, J. L'Yavanc, J.F. Guillaud, pour leur collaboration et l'accueil toujours amical qu'ils m'ont réservé*

*Durant ce travail, j'ai bénéficié de la collaboration et de l'amitié de tous les membres du laboratoire d'océanographie chimique. Je les en remercie tous.*

*Je remercie plus particulièrement Y. Lerat et P. Morin pour leur soutien en informatique, A. Abiven et J. L'Helgouarc'h pour leur gentillesse et leur disponibilité et M. Wafar qui m'a fait profiter de sa connaissance de la langue anglaise.*

## SOMMAIRE

<b>Introduction</b> .....	1
<b>Chapitre I. La matière organique en milieux aquatiques; composante lipidique, processus de dégradation : Généralités</b> .....	5
1. La matière organique en milieux aquatiques .....	5
2. Les lipides en milieux aquatiques .....	7
3. Les lipides dans les effluents urbains .....	11
4. Dégradation de la matière organique en milieux aquatiques .....	15
4-1. Dégradation du carbone organique .....	15
4-2. Dégradation des composés lipidiques .....	17
4-2-1. Dégradation "in vitro" des composés lipidiques particulaires et dissous .....	17
4-2-2. Dégradation "in vitro" des composés lipidiques sédimentaires .....	19
4-2-3. Dégradation "in situ" des composés lipidiques particulaires et sédimentaires .....	21
5. conclusion .....	25
<b>Chapitre II. Matériel et méthodes</b> .....	27
1. Description du cadre des études "in situ" .....	27
1-1. L'estuaire de la rivière de Morlaix .....	27
1-2. La rade de Toulon .....	29
1-3. Présentation des stations d'épuration de Morlaix et de Toulon .....	33
1-3-1. Caractéristiques des stations .....	33
1-3-2. Les traitements .....	35
2. Conditions de prélèvements .....	35
2-1. L'estuaire de la rivière de Morlaix .....	35
2-2. La rade de Toulon .....	37
2-3. Les stations d'épuration de Morlaix et de Toulon .....	39
3. Dégradation "in vitro": Conditions expérimentales .....	39
4. Méthodes d'analyse .....	43
4-1. Analyse des lipides .....	43
4-1-1. Extraction .....	43
4-1-2. Méthylation .....	45

4-1-3. Séparation des classes de composés par chromatographie liquide haute performance (CLHP) .....	45
4-1-4. Chromatographie en phase gazeuse .....	47
4-1-5. Séparation des lipides neutres et des lipides polaires .....	53
4-2. Analyse de la matière en suspension et du carbone organique .....	55
<b>Chapitre III. Les acides gras et les stérols dans les effluents urbains domestiques.</b>	<b>57</b>
1. Variations journalières du débit et de la charge particulaire des effluents bruts	59
1-1. La station de Morlaix .....	59
1-2. La station de Toulon .....	67
2. Composition lipidique des effluents bruts .....	67
2-1. Empreinte caractéristique des effluents bruts .....	67
2-2. Variations entre les phases dissoute et particulaire .....	69
2-3. Variations liées à l'introduction d'eaux usées non domestiques dans les réseaux de collecte .....	71
3. Effets du traitement sur les composés lipidiques des effluents urbains .....	73
3-1. Effets du traitement sur les concentrations en acides gras et stérols: Efficacité de la station .....	73
3-2. Effets du traitement sur la composition en acides gras et stérols .....	77
3-2-1. Le traitement biologique .....	77
3-2-2. Le traitement physico-chimique .....	77
4. Relation entre les 5 $\beta$ -stanols et la matière organique anthropogénique .....	79
5. Flux de composé lipidiques rejetés par les stations d'épuration de Morlaix et de Toulon .....	79
6. Conclusion .....	81
<b>Chapitre IV. dégradation "in vitro" des acides gras et stérols issus d'un effluent</b> .....	<b>85</b>
1. Résultats .....	87
1-1. Composition initiale du mélange eau de mer-effluent .....	87
1-1-1. Le carbone organique .....	87
1-1-2. Les acides gras particulaires .....	87
1-1-3. Les acides gras dissous .....	87
1-1-4. les stérols particulaires .....	89
1-1-5. Les stérols dissous .....	91
1-2. Variations, au cours de l'incubation, dans le mélange eau de mer-effluent .....	91
1-2-1. Variations du carbone organique .....	91
1-2-2. Variations des acides gras particulaires .....	95
1-2-2-1. Variations du total des acides gras particulaires ...	95
1-2-2-2. Variations des différents acides gras particulaires ..	95
1-2-3. Variations des acides gras dissous .....	97
1-2-3-1. Variations du total des acides gras dissous .....	97
1-2-3-2. Variations des différents acides gras dissous .....	97

1-2-4. Variations des stérols particuliers	109
1-2-4-1. Variations du total des stérols particuliers	109
1-2-4-2. Variations des différents stérols particuliers	111
1-2-5. Variations des stérols dissous	111
1-2-5-1. Variations du total des stérols dissous	111
1-2-5-2. Variations des différents stérols dissous	115
2. Discussion	117
3. Conclusion	123

## **Chapitre V. Variations des acides gras et stérols en zones littorales soumise à des rejets urbains**

Chapitre V. Variations des acides gras et stérols en zones littorales soumise à des rejets urbains	127
1. L'estuaire de la rivière de Morlaix	129
1-1. Résultats	129
1-1-1. Acides gras et stérols dans les eaux sources	129
1-1-1-1. La rivière de Morlaix	129
1-1-1-2. La Pennelée et le Dourduff	135
1-1-1-3. Les eaux marines	135
1-1-1-4. Flux de composés lipidiques apportés à l'estuaire par les eaux douces	135
1-1-2. Acides gras et stérols dans les eaux estuariennes	137
1-1-2-1. Acides gras particuliers et dissous	137
1-1-2-2. Stérols particuliers et dissous	143
1-1-3. Acides gras et stérols dans les sédiments estuariens	145
1-2. Discussion	151
1-2-1. Processus réglant les variations des acides gras et des stérols particuliers	151
1-2-2. Processus de dégradation dans les sédiments	155
1-2-3. La matière organique anthropogénique dans l'estuaire	157
1-2-3-1. Les sources de matière organique anthropogénique	159
1-2-3-2. Variations de la matière organique anthropogénique particulière	159
1-2-3-3. Variations de la matière organique anthropogénique sédimentaire	161
2. La rade de Toulon	165
2-1. Résultats	165
2-1-1. Acides gras et stérols particuliers et dissous	165
2-1-1-1. Les acides gras	165
2-1-1-2. Les stérols	165
2-1-2. Acides gras et stérols sédimentaires	173
2-1-2-1. Les acides gras	173
2-1-2-2. Les stérols	175
2-2. Discussion	181
2-2-1. Processus influençant les variations des acides gras et des stérols particuliers et sédimentaires	181
2-2-2. Importance de la matière organique anthropogénique	183
3. Etude comparée de l'estuaire de la rivière de Morlaix et de la rade de Toulon par l'étude des acides gras, des stérols et de la matière organique anthropogénique	185

<b>4. Conclusion</b> .....	<b>189</b>
<b>Conclusion - résumé</b> .....	<b>191</b>
<b>Références bibliographiques</b> .....	<b>199</b>

## INTRODUCTION

Les écosystèmes littoraux et plus particulièrement estuariens sont directement soumis aux pollutions anthropogéniques véhiculées par les fleuves côtiers et les eaux de ruissellement. Ces pollutions résultent souvent d'apports intensifs de sels nutritifs, liés aux activités agricoles (engrais, lisiers) et humaines (effluents urbains domestiques). Les eaux usées domestiques apportent également de grandes quantités de matières organiques qui représentent 50 % de leur charge totale et 80 % de leur charge particulaire (Aminot et al., 1986a). Cette matière organique anthropogénique vient s'ajouter à des quantités souvent importantes de matières organiques naturelles produites "in situ" (plancton, organismes benthiques, micro-hétérotrophes) ou issues du lessivage des sols (débris végétaux). Elle augmente alors les risques d'eutrophisation du milieu et peut dans ce sens devenir aussi néfaste pour l'environnement que d'autres composés habituellement classés comme polluants. L'évaluation des risques de perturbation des écosystèmes côtiers par des rejets de plus en plus importants d'effluents urbains, nécessite une bonne connaissance du devenir de la matière organique anthropogénique dans ces écosystèmes.

Ce travail est consacré à l'étude des acides gras et des stérols issus des effluents urbains qui sont considérés comme représentants de la matière organique anthropogénique. Ce choix a été motivé par l'importance des composés lipidiques dans les effluents urbains dans lesquels ils représentent environ 30 % de la matière organique anthropogénique (Hunter et Heukeulélian, 1965; Aminot et al., 1986a et 1989). Par ailleurs, les acides gras et les stérols sont couramment utilisés comme marqueurs de l'origine de la matière organique (Marty, J.C., 1981; Sargent, 1987; Currie et Johns, 1988).

Nous avons, dans un premier temps, étudié en détail la composition en acides gras et en stérols des effluents urbains domestiques. Deux approches complémentaires ont ensuite été utilisées pour examiner le devenir de ces composés dans les environnements littoraux:

- une étude "in vitro" qui permet d'éliminer certains problèmes rencontrés dans les milieux naturels tels que la dilution des effluents ou l'interférence des autres matières organiques et de suivre uniquement le phénomène de la biodégradation.

- une étude "in situ" qui permet de mesurer l'effet conjugué des différents phénomènes physiques ou biologiques qui règlent le devenir de la matière organique. L'estuaire de Morlaix et de la rade de Toulon, deux systèmes nettement différenciés et soumis à des rejets urbains d'importance comparable, ont été choisis pour cette étude.

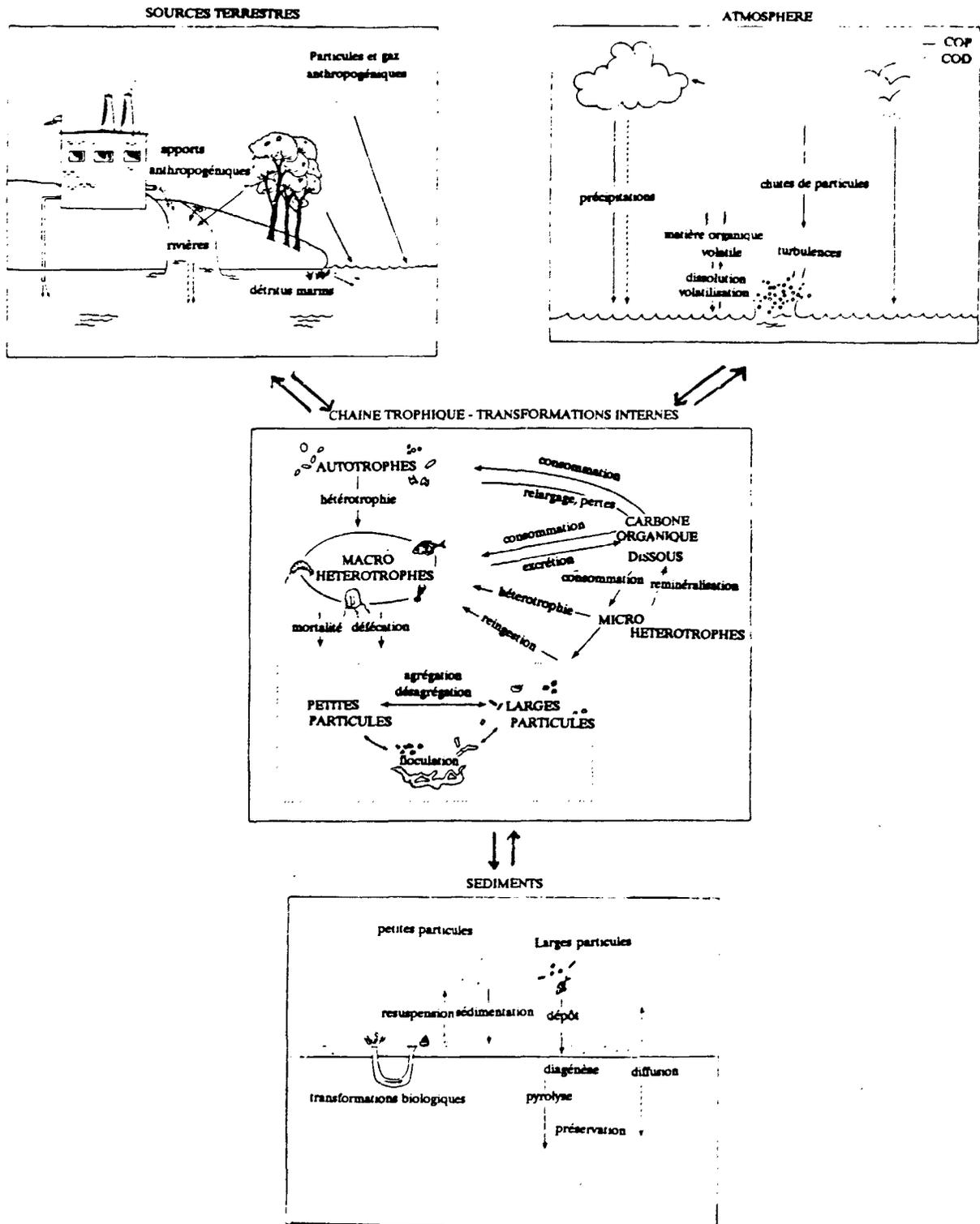


Figure 1 : Transformations de la matière organique dans la colonne d'eau et la chaîne trophique; interactions avec l'atmosphère et le sédiment; apports terrigènes et anthropogéniques (d'après Lee et Wakeham, 1989).

## Chapitre I

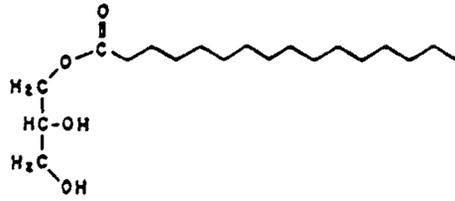
# LA MATIERE ORGANIQUE EN MILIEUX AQUATIQUES; COMPOSANTE LIPIDIQUE, PROCESSUS DE DEGRADATION: GENERALITES

### 1 - LA MATIERE ORGANIQUE EN MILIEUX AQUATIQUES.

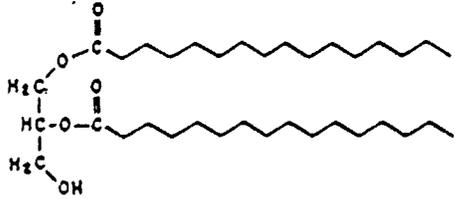
La matière organique présente dans les eaux marines provient essentiellement de la photosynthèse. Elle est soumise à de nombreux mécanismes qui gèrent sa production, sa transformation et déterminent sa nature (fig.1). A l'échelle océanique, 90 % environ de la matière organique se trouve sous forme dissoute. La concentration en carbone organique dissous (COD) est relativement stable (Cauwet, 1978) et se situe aux alentours de  $0,5-3 \text{ mg l}^{-1}$ . Le carbone organique particulaire (COP) formant le plancton, les microhétérotrophes ou les détritiques est plus variable et sa concentration peut évoluer de  $20 \mu\text{g l}^{-1}$  dans les eaux profondes à  $800 \mu\text{g l}^{-1}$  dans les eaux de surface productives (Cauwet, 1978). Les zones côtières, enrichies par les apports fluviaux, sont, en règle générale, les plus productives ( $250 \text{ à } 500 \text{ mg.C m}^{-2} \text{ j}^{-1}$  d'après Koblenz-Mische et al., 1968;  $100 \text{ à } 2000 \text{ mg m}^{-2} \text{ j}^{-1}$  dans les eaux de la baie de Morlaix d'après Wafar, 1981)

Les eaux douces véhiculent, outre la matière autochtone produite "in situ", des quantités parfois importantes de matière organique allochtone provenant du lessivage des sols (débris végétaux) ou de rejets d'effluents domestiques ou industriels. Les concentrations en matière organique sont en général nettement supérieures à celles qui sont mesurées dans les eaux marines et l'importance relative des phases particulaire et dissoute est équivalente. Les concentrations moyennes ont été estimées par Meybeck (1982) à  $5,8 \text{ mg l}^{-1}$  pour le COD et à  $4,8 \text{ mg l}^{-1}$  pour le COP. L'ensemble de la matière

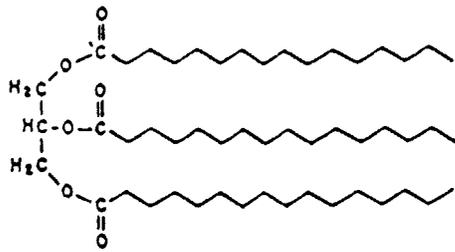
Monoglycéride



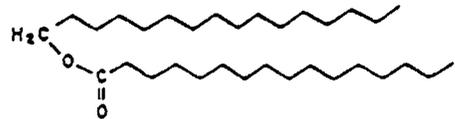
Diglycéride



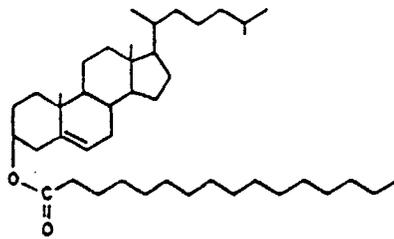
Triglycéride



Ester d'alcool gras



Ester de stérol



Phospholipide

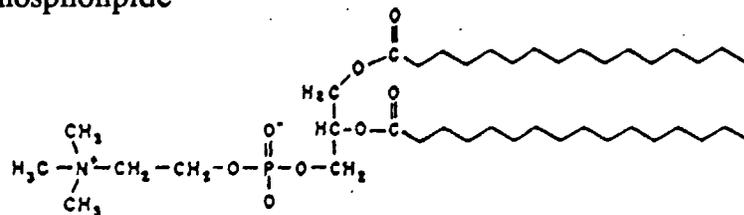


Figure 2 : Quelques exemples de composés lipidiques.

organique transportée par les fleuves représente environ 0,5 % de la production primaire océanique (Degens, 1982). Une partie seulement de cette matière organique atteint la zone océanique car des phénomènes d'adsorption, floculation et sédimentation interviennent à l'interface eaux douces-eaux salées, en milieu estuarien ou côtier. Dans ces zones côtières, la matière organique allochtone, terrigène ou anthropogénique, peut représenter une part non négligeable de la matière organique globale.

Une partie de la matière organique particulaire produite dans les eaux de surface sédimente directement sous forme de grosses particules (Mac Cave, 1975). Celles-ci transfèrent ainsi une quantité non négligeable de matière organique labile vers le fond (Saliot et al., 1982; Wakeham et al., 1984). D'une manière générale, la quantité et la qualité de la matière organique présente dans les sédiments superficiels dépend, a) de la nature et de l'importance de la matière organique produite en surface, b) des phénomènes d'advection dans la colonne d'eau qui provoquent l'accumulation ou la dispersion de la matière organique, c) de la hauteur de la colonne d'eau qui détermine le temps de séjour des particules et l'importance des processus de dégradation affectant les composés organiques associés à ces particules (Degens et Mopper, 1979). Les teneurs en carbone organique sédimentaire sont en général exprimées en pourcentage du poids de sédiment sec. Elles se situent entre 0,1 et 0,2 % en zone océanique et entre 1 et 5 % en zone côtière (Degens et Mopper, 1979). A titre de comparaison, le pourcentage de carbone organique dans la matière en suspension peut atteindre 65 % en zone océanique (Manheim et al., 1970); il est de l'ordre de 3 à 10 % en milieu estuarien (Saliot et al., 1984a).

## **2 - LES LIPIDES EN MILIEUX AQUATIQUES.**

Les lipides sont un ensemble de molécules organiques solubles dans les solvants organiques (fig.2). On peut les diviser en deux catégories: les lipides polaires (phospholipides, glycolipides, lipoprotéines, ...) qui sont en général associés aux structures membranaires, et les lipides neutres constitués d'hydrocarbures, d'esters de stérols et d'alcools gras, de stérols et d'acides gras libres et de glycérides, ces derniers étant habituellement considérés comme des lipides de réserve. L'hydrolyse des molécules lipidiques génère des molécules simples et notamment des acides gras et des stérols.

Les lipides ne représentent qu'une faible partie de la matière organique dans l'eau et les sédiments: 5 à 20 % du carbone phytoplanctonique (Parsons et al., 1961), 7 à 12 % du COP en milieu estuarien (Saliot et al., 1984a), 5 à 30 % du COP

	Auteurs	Situation	Caractéristiques	Concentrations en µg l-1
Acides gras	Schulz et al (1972)	Atlantique Nord	Océaniques	P : 6
	Schulz et Quinn (1977)	Narragansett Bay	Baie fermée (i)	P : 25-70
	Kattner et Brockman (1978)	Mer du Nord	Océaniques (froides)	P : 20 D : 2,5-9,4
	Goutx et Saliot (1980)	Méditerranée (Villefranche)	Baie ouverte Au large de la baie	P : 1-11 D : 3-11 P : 0,1-7,5 D : 0,5-7,5
	Matsumoto (1981)	Tama River (Japon)	Eaux douces Eaux douces (p)	T : 2,2-5,5 T : 40-1000
	Tanoué et Handa (1982)	Océan antarctique Océan Pacifique	Océaniques Océaniques	P : 5 P : 2-5
	Saliot et al (1984)	Estuaire de la Loire	Estuaire (p)	P : 40-500
	Marty et al (1988)	Mer Adriatique	Océaniques	P : 16-35 D : 5-23
	Sicre et al (1988)	Méditerranée	Océaniques	P : 11,7 D : 8
	Thoumelin (1988)	Rade de Brest	Baie fermée (i)	T : 40
	Ben-Mlih et Marty (1989)	Atlantique Nord	Océaniques	P : 8-90
	Claustre et al (1992)	Atlantique Nord	Océaniques	P : 24-40
	Stérols	Kanazawa et Teshima (1971)	Kagoshima Bay	Baie ouverte (i)
Ogura (1973)		Rivière Tamagawa	Eaux douces (p)	P : 30 D : 22-25
Saliot et Barbier (1973)		Rade de Brest	Baie fermée (i)	P : 2,5 D : 3-5
Gagosian (1975)		Atlantique Nord	Océaniques	T : 0,4-1,3
Gagosian et Nigrelli (1979)		Mer Noire	Océaniques	T : 0,5
Pocklington et al (1987)		Bassin de Bedford	Baie fermée (i)	T : 0,3-5
Thoumelin (1988)		Rade de Brest	Baie fermée (i)	T : 3,8
Grimalt et al (1990)		Méditerranée Ebre River (Spain) Alfac Bay, Ebre Delta	Côtières Eaux Douces Estuaire	P : 0,7 P : 0,6-2,8 P : 0,2-0,6

Tableau 1 : Acides gras et stérols particuliers (P), dissous (D) ou totaux (T) dans différents environnements pollués (p) ou non pollués. (i : Influence terrigène)

(Wakeham et al., 1984), et 15 % du carbone organique sédimentaire en milieu océanique (Romankevitch, 1984). Ceci correspond à des concentrations en acides gras variant de  $10^{-1}$  à  $10^3 \mu\text{g l}^{-1}$  ou  $\mu\text{g g}^{-1}$  sed.sec. Les concentrations en stérols sont en moyenne 10 fois plus faibles que celles des acides gras (tableaux 1 et 2).

Les lipides sont des constituants essentiels de la matière vivante. Ce sont des éléments constitutifs des membranes cellulaires et ils interviennent dans le stockage et le transfert de l'énergie, la reproduction ou encore le contrôle des métabolismes. Ces différentes fonctions créent une spécificité des lipides dans la matière organique vivante qui permet de distinguer la matière végétale de la matière animale ou encore de différencier les espèces constituant ces deux groupes. De plus, certains lipides tels que les acides gras saturés à longues chaînes carbonées ou certains stérols résistent bien, dans certaines conditions, à la dégradation. Ils peuvent alors indiquer l'origine de la matière organique longtemps après la destruction des cellules vivantes. Enfin, la dégradation bactérienne se traduit par la destruction rapide de certains acides polyinsaturés et la synthèse d'autres acides typiquement bactériens (Perry, 1977; Perry et al., 1979). Ainsi les acides gras et stérols obtenus par hydrolyse des molécules complexes (glycérides, phospholipides, cires...) sont à la fois marqueurs de l'origine et traceurs de l'évolution de la matière organique (Marty J.C., 1981; Sargent, 1987; Currie et Johns, 1988)).

Les revues bibliographiques de Huang et Meinschein (1976 et 1979) présentent l'essentiel des connaissances acquises à cette époque sur la composition en stérols des organismes vivants, terrestres ou marins. Il en ressort que le cholestérol est le stérol dominant du règne animal supérieur. Les végétaux supérieurs, terrestres ou marins (posidonies et zoosthères) synthétisent essentiellement du  $\beta$ -sitostérol et un peu de stigmastérol et de campestérol, plus rarement du brassicastérol. Les espèces inférieures (zooplancton, phytoplancton, macroalgues benthiques...) possèdent une composition en stérols plus diversifiée et parfois très spécifique qui peut servir à reconnaître les différentes espèces. Ainsi le fucostérol serait caractéristique des algues brunes et l'ergostérol serait caractéristique des levures et des champignons, à l'exception, toutefois, des phycomycètes aquatiques qui synthétisent des composés en C27, C28 et C29 (Weete, 1973). La composition en stérols de nombreuses espèces d'algues ou de plancton a, par la suite, été précisée (Volkman et al., 1981; Kokke et al., 1982; Nichols et al., 1982; Iatrides et al., 1983; Robinson et al., 1984; Volkman, 1986; Nichols et al., 1985 et 1986; Wakeham et al., 1986; Robinson et al., 1987).

La composition en acides gras des différentes espèces animales et végétales a fait l'objet de très nombreux travaux et les quelques exemples qui suivent, illustrent l'intérêt de ces composés comme marqueurs de l'origine de la matière organique. Les principaux acides gras contenus dans les feuilles des végétaux supérieurs

	Auteurs	Situation	Caractéristiques	Concentrations en µg g <sup>-1</sup>
Acides gras	Sever et Haug (1971)	Surtsey (Islande)	Côtières, mer froide	6,6
	Farrington et al (1977)	Buzzards Bay	Baie ouverte (i)	95
	Van Vleet (1979)	Océan Atlantique	Océaniques	5,6
		Cape Palmas	Upwelling	175
	Van Vleet et Quinn (1979)	Providence River	Estuaire (p)	70-4100
		Narragansett Bay	Baie fermée (i)	93
		Rhode island Sound	Baie ouverte	41
	Yamaoka (1983)	Seto Inland Sea	Baie ouverte (i)	70-100
	Smith et al (1983)	Plateau continental péruvien	Upwelling	3760
	Gillian et Sandström (1985)	Bowling Green Bay	Côtières	18
Shaw et Johns (1985)	Bassin du Vénézuéla	Océaniques	5-10	
Kawamura et Ishiwatari (1985)	Lacs Motosu, Biwa, Haruna et Suwa	Eaux douces	250-1500	
Cranwell (1987)	Priest Pot	Eaux douces	160	
Stérols	Lee et al (1977)	Buzzards Bay	Baie ouverte (i)	12-32
	Teshima et Kanazawa (1978)	Kagoshima Bay	Sortie d'estuaire (i)	20-40
	Kanazawa et Teshima (1978)	Ariake Sea	Côtières (i)	2-65
	Lee et al (1980)	Mer Noire	Océaniques	70-80
		Côte atlantique africaine	Upwelling	45-105
		Walvis Bay	Plateau continental	12-32
	Smith et al (1982)	Côtes péruviennes	Upwelling	80-120
	Gillan et Johns (1984)	Corner Inlet	Côtières (i)	1,6
	Venkatesan et Kaplan (1989)	Santa Monica Basin	Côtières (i)	1-50
Grimalt et al (1990)	Barcelona	Côtières (p)	595-40	
	Havana Bay (Cuba)	Côtières	4-8	
	Guadalquivir Delta (Spain)	Estuaire	48	

Tableau 2 : Acides gras et stérols sédimentaires dans différents environnements pollués (p) ou non pollués (i : influence terrigène et anthropogénique)

sont les acides linoléique 18:2(n-6) et linoléique 18:3(n-3) (Matsuda et Koyama, 1977a et b; Wannigama et al., 1981; Koiwai et al., 1983). Dans les graines, et donc dans les huiles végétales, on trouve surtout les acides oléique 18:1(n-9) et linoléique 18:2(n-6) tandis que les cires cuticulaires contiennent des acides gras saturés à longues chaînes carbonées (24:0-30:0) qui résistent bien aux processus de dégradation et s'accumulent dans les sols et les sédiments (Cranwell, 1974; Brooks et al., 1976; Matsuda et Koyama, 1977a; Nichols et al., 1982). Ils servent de marqueurs de la matière organique détritique d'origine végétale. Le phytoplancton et les macroalgues benthiques sont riches en acides gras polyinsaturés, chaque espèce pouvant être différenciée par la prédominance plus ou moins marquée d'un acide gras: le 20:4(n-6) chez les algues brunes, le 20:5(n-3) chez les algues rouges et le 16:4(n-3) chez les algues vertes (Ackman et Mc Lachlan, 1977). Un inventaire des acides gras de dix microalgues utilisées en mariculture, réalisé par Volkman (1989), montre que les différentes espèces peuvent être caractérisées par la prédominance de certains acides gras polyinsaturés. Le zooplancton et les animaux benthiques sont également riches en 20:5(n-3) et 22:6(n-3) (Ackman et al., 1970; Kattner et Fricke, 1986; Wakeman et al., 1986; Reinhart et Van Vleet, 1986; Bourdier et Bauchart, 1987). Enfin, les acides gras ramifiés en iso et antéiso et les acides gras monoinsaturés en (n-8) sont reconnus comme marqueurs bactériens et les acides gras monoinsaturés en (n-7) sont souvent très abondants dans les organismes bactériens (Boon et al., 1977; Volkman et al., 1980 ; Saliot et al., 1984b; Gillan et Hogg, 1984; Jones et Prahl, 1985; Parkes and Taylor, 1985 etc...).

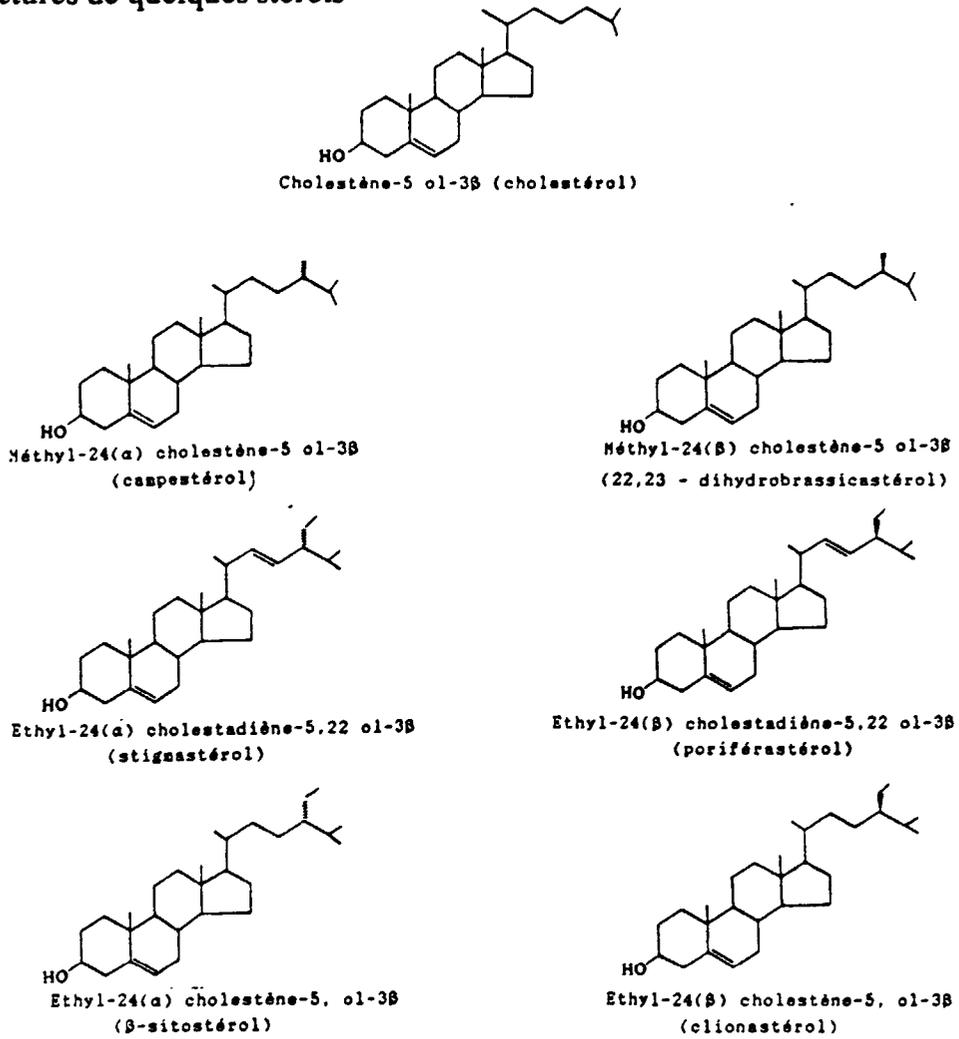
### **3 - LES LIPIDES DANS LES EFFLUENTS URBAINS**

Les eaux usées urbaines sont en général de nature domestique; elles sont constituées d'eaux ménagères (toilette, vaisselle, lessive) et d'eaux vanne, auxquelles s'ajoutent, en période de pluies, des eaux de ruissellement drainant des débris végétaux, des hydrocarbures...(Brouze, 1973).

La composition chimique détaillée des effluents urbains bruts ou traités a fait l'objet de nombreux travaux dont les résultats se trouvent rassemblés dans les revues bibliographiques réalisées par Hunter (1971), Metcalf et Eddy (1973) ou plus récemment Aminot et al. (1986a). La charge totale d'un effluent urbain non traité est comprise entre 350 et 1300 mg l<sup>-1</sup>. et ses variations sont généralement associées à des variations de débit.

La matière organique représente environ 50 % de la charge totale des effluents et constitue 60 à 80 % des matières en suspension. Les concentrations en

a) Structures de quelques stérols



b) Schéma d'hydrogénation des stérols

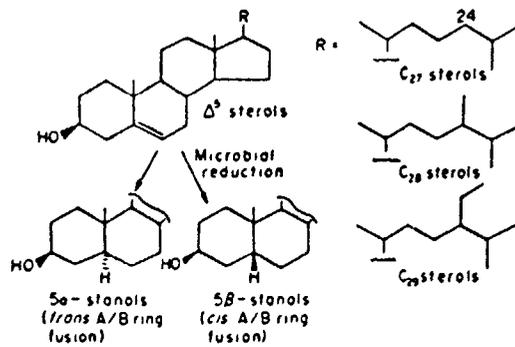


Figure 3

lipides dans les eaux ménagères sont en général de l'ordre de 40 à 100 mg l<sup>-1</sup> (Bowerman et Dryden, 1965; Mahlie, 1940; Barttelbort, 1966), soit 20 à 25 % de la matière organique et peuvent être augmentées par des rejets industriels: laiteries, abattoirs, conserveries,...

Les lipides des effluents urbains ont deux origines principales: les eaux de cuisine (14 à 36 % de graisses selon Keefer et Kratz, 1934) et les fèces (4 à 23 % de lipides d'après Mahlie, 1940). Les eaux de cuisine renferment des restes d'huiles végétales, riches en 16:0, 18:1(n-9) et 18:2(n-6) et en  $\beta$ sitostérol, ainsi que des graisses animales qui contiennent surtout du 16:0, du 18:0, du 18:1(n-9) et du cholestérol (Gunstone, 1967; Wolff, 1968; Segura, 1988). Selon Williams et al. (1960), la fraction acides gras des fèces est dominée par trois composés, les acides 18:1(n-9), 18:0, et 16:0 (33 %, 32 % et 25 % respectivement). Le coprostanol et le cholestérol forment l'essentiel de la fraction stérol (Eneroth et al., 1964). Le coprostanol est produit chez les mammifères par la 5 $\beta$ -hydrogénation du cholestérol lors du transit intestinal. Les fèces contiennent également du 24-méthylcoprostanol et du 24-éthylcoprostanol issus de l'hydrogénation du campestérol et du  $\beta$ sitostérol par les entéro-bactéries. Ces composés hydrogénés sont appelés les 5 $\beta$ -stanols (fig.3).

La composition de la fraction acides gras des effluents urbains est très nettement influencée par les deux sources mentionnées ci-dessus. Walter (1961) rapporte que les acides 16:0, 18:0 et 18:1(n-9) constituent les 2/3 des acides gras. Ce résultat a été confirmé par Visvanathan (1962) et plus tard par Farrington et Quinn (1973b) et Pierson (1978). Farrington et Quinn signalent également de grandes variations des concentrations liées à l'existence de cycles journaliers et hebdomadaires. Les travaux sur les stérols ont été dans la plupart des cas, limités à l'étude du cholestérol et du coprostanol. Ils étaient en effet motivés par la recherche d'un traceur de pollution fécale, susceptible de remplacer les comptages bactériens (Murtaugh et Bunch, 1967; Kirchmer, 1971; Taback et al., 1972; Dukta et El Shaarawi, 1975; Dawson et Best, 1975; Hatcher et Mac Gillivray, 1979; Walker et al., 1982; Pierce et brown, 1984). Les teneurs en coprostanol, qui est associé principalement au matériel particulaire (Switzer et Howse, 1978), sont en général plus importantes que les teneurs en cholestérol. Goodfellow (1977) rapporte la présence, dans les boues de la station d'épuration de Shieldhall (estuaire de la Clyde), de 5 $\beta$ -stanols en C27 (coprostanol), en C28 (24-méthylcoprostanol) et en C29 (24-éthylcoprostanol). Plus récemment, des résultats publiés par Grimalt et al. (1990) montrent l'importance des 5 $\beta$ -stanols dans la fraction stérols d'un effluent urbain.

#### **4 - DEGRADATION DE LA MATIERE ORGANIQUE EN MILIEUX AQUATIQUES**

De nombreuses études ont été consacrées à la dégradation de la matière organique; elles ont porté essentiellement sur l'évolution des composants élémentaires de la matière organique: carbone, azote, phosphore. Ces travaux qui pour les premiers datent des années trente (Wacksman et al., 1933; Von Brand et al., 1937), ont permis de mettre en évidence le rôle des microhétérotrophes dans les processus de dégradation et de mieux comprendre les cycles naturels de ces trois éléments. Plus tard, l'attention de certains auteurs s'est portée sur des composés tels que les acides aminés, les carbohydrates, les acides gras et les stérols. Ces molécules ne représentent qu'une petite fraction de la matière organique; mais outre leur importance dans la chaîne trophique en tant que matière organique directement consommable ou comme constituants de la matière vivante, elles sont aussi, notamment les acides gras et les stérols, des marqueurs de l'origine de la matière organique et peuvent servir comme traceurs de son évolution (voir parag.2).

##### **4-1 :Dégradation du carbone organique.**

Une revue bibliographique des différentes études concernant la dégradation "in vitro" des composants élémentaires de la matière organique a été réalisée par G. Thoumelin (1988) Nous rappellerons ici les résultats importants obtenus lors de ces études:

a) La matière organique se partage en deux fractions: la première est constituée de matière organique dite "labile" c.à.d. facilement utilisable par les microorganismes et rapidement dégradée, la seconde comprend une matière organique non dégradable ou lentement dégradable. Dans les organismes vivants, la fraction labile peut atteindre 50 à 90 % de la matière sèche. Elle est nettement moins importante (inférieure à 50 %) en ce qui concerne la matière organique dissoute de l'eau de mer.

b) La dégradation s'effectue en deux étapes. La première étape dont la durée peut varier de 2 à 10 jours, se déroule selon une cinétique de premier ordre, avec des constantes de vitesse qui peuvent varier de 0,01 à 0,1 j<sup>-1</sup>. La seconde étape est caractérisée par des constantes de vitesse qui sont en moyenne 10 fois plus faibles (de 0,001 à 0,01 j<sup>-1</sup>).

Ces résultats ont été acquis sur la matière organique planctonique (Jewell et Mc Carthy, 1971; Kamatani, 1969; De Pinto et Verhoff, 1977; Otsuki et Hanya, 1972; Skopintsev, 1981; Garber, 1984), la matière organique dissoute de l'eau de mer (Barber,

1968; Ogura N., 1972 et 1975a) ou la matière organique dissoute et totale de l'eau de rivière (Ogura N., 1975b; Matsumoto, 1983)).

Plus récemment, ces travaux ont été complétés par l'étude "in vitro" de la dégradation de la matière organique dans différentes eaux côtières naturelles et dans des eaux côtières perturbées par des rejets urbains (Aminot et al., 1986b; Thoumelin, 1988; Thoumelin et al., 1990). La matière organique dissoute des effluents urbains apparaît comme étant essentiellement de nature labile. La salinité a peu d'influence sur les vitesses et les taux de dégradation de la MOP des effluents. Elle intervient, par contre, pour ralentir les processus de nitrification.

La dégradation de la matière organique sédimentaire a également été décrite par une cinétique de premier ordre (Berner, 1964). Les vitesses de dégradation varient selon la nature de la matière organique (Emerson et Hedges, 1988). Un modèle de dégradation plus complexe dans lequel la "constante" de vitesse est exprimée comme une fonction du temps, a récemment été proposé (Middelburg, 1989).

#### **4-2 : Dégradation des composés lipidiques**

Les études sur la dégradation des composés lipidiques peuvent être classées en deux catégories. La première regroupe les expériences en laboratoire réalisées sur des composés naturels ou des composés radioactifs additionnés aux sédiments. La seconde rassemble les études "in situ" de la fraction lipidique de la matière organique.

##### **4-2-1 : Dégradation "in vitro" de composés lipidiques particuliers et dissous.**

Les études "in vitro" ont en général été réalisées sur la matière organique totale et dans des environnements très variés: eaux de rivières polluées ou non polluées (Matsumoto, 1983, Ogura K., 1976), eaux côtières naturelles, eaux côtières perturbées par des ajouts d'effluents urbains (Thoumelin, 1988), boues de station d'épuration rediluées dans de l'eau de mer (Bartlett, 1987) ou dans de l'eau distillée (Hsu, 1981). Il apparaît que :

- Les acides gras et stérols se dégradent en deux étapes: une phase initiale rapide où les concentrations diminuent rapidement, suivie d'une phase de dégradation lente. Une cinétique de premier ordre peut être appliquée à ces deux étapes (Matsumoto, 1983).

- Les composés lipidiques se dégradent plus rapidement que la matière

organique considérée dans son ensemble (Matsumoto, 1983). Pour une même classe de composés, la constante de vitesse correspondant à la phase initiale de dégradation dépend de la structure de la molécule: les acides gras à chaîne courte se dégradent plus facilement que les acides gras à chaîne longue et les composés insaturés sont plus labiles que les composés saturés (Hsu, 1981). La nature des eaux peut être un facteur important, puisque la constante de vitesse durant la première étape de la dégradation des stérols peut varier de  $0,2 \text{ j}^{-1}$  dans une rivière polluée, à  $0,02 \text{ j}^{-1}$  dans des eaux douces non polluées (Ogura K., 1976). Ceci est peut être en rapport avec la flore hétérotrophe présente dans le milieu. Il semble en effet, que pour être efficace et rapide, la dégradation doit être effectuée par plusieurs espèces de bactéries qui constituent la flore habituelle des eaux naturelles ou des effluents urbains (Switzer-Howse, 1978).

- Les taux de dégradation sont en général supérieurs à 95 % (Switzer-Howse, 1978; Matsumoto, 1983; Bartlett, 1987; Thoumelin, 1988) pour des périodes d'incubation de 30 à 50 jours, alors qu'ils se situent plutôt aux alentours de 50 % en ce qui concerne le carbone organique total (Matsumoto, 1983; Thoumelin, 1988).

#### 4-2-2 : Dégradation "in vitro" de composés lipidiques sédimentaires.

La dégradation des lipides incorporés dans le sédiment se déroule à priori selon un schéma identique à celui qui a été décrit pour les matières en suspension. Elle se décompose donc en deux phases : une phase initiale plus ou moins rapide qui peut, dans certains cas, durer 20 ou 30 jours, suivie d'une phase de dégradation lente (Nishimura et Koyama, 1977; Harvey et al., 1986). Les constantes de vitesse correspondant à la phase initiale de dégradation sont assez variables, mais il ressort de l'ensemble des expériences que les lipides sédimentaires sont plus difficilement dégradés que les lipides particuliers ou dissous (Bartlett, 1987).

Le comportement des composés lipidiques sédimentaires semble étroitement lié à leur nature. Ainsi, les acides gras libres se dégradent rapidement même en milieu anoxique. L'incubation d'acide oléique, marqué au carbone 14 et incorporé dans des sédiments estuariens, se traduit par une perte de plus de 90 % de la radioactivité en 10 jours (Rhead et al., 1971; Gaskell et al., 1976). Les stérols incubés dans le sédiment se dégradent plus difficilement. Sur une période d'incubation de 100 jours environ, les taux de dégradation du cholestérol peuvent varier de 30 à 50 % (Gaskell et Eglinton, 1975; Nishimura et Koyama, 1977). Les stanols, composés saturés, sont moins réactifs que les sténols qui comportent au moins une double liaison cyclique (Nishimura et Koyama, 1977). Le comportement des lipides complexes est également très différent d'une molécule à l'autre. L'incubation de lipides issus de membranes

bactériennes a montré que la phosphatidyl-éthanolamine se dégrade beaucoup plus rapidement que les glycolipides: Les taux de dégradation atteignent 70 % en 4 jours pour la première, 40 % seulement en 30 jours pour les seconds (Harvey et al., 1986).

Les caractéristiques physico-chimiques du sédiment ont une grande influence sur les vitesses de dégradation. Plus la température est élevée, plus les processus sont rapides (Nishimura et Koyama, 1977). La disponibilité en oxygène est également un facteur important. Harvey et al. (1986) ont montré que si le sédiment est rendu anoxique par bullage d'azote, le processus de dégradation des lipides complexes est nettement ralenti et se déroule alors en une seule phase. Cet auteur a également mis en évidence le rôle de la matière organique présente dans le milieu. L'addition de substances humiques au sédiment se traduit par une diminution de la vitesse de dégradation des lipides membranaires tandis que le développement des populations bactériennes et la minéralisation du glucose sont favorisés. Il suggère que les lipides ont tendance à s'adsorber sur les macromolécules organiques et sont ainsi préservés. Enfin, Taylor et al. (1981) ont démontré que la dégradation du cholestérol en milieu anoxique nécessite la présence de  $\text{NO}_3^-$  comme accepteur d'électron.

L'utilisation de molécules marquées a permis de mieux comprendre les mécanismes qui gèrent la dégradation des composés lipidiques. Il semble que la plus grande partie des molécules soient oxydées en  $\text{CO}_2$  fournissant ainsi l'énergie chimique nécessaire au métabolisme bactérien. Un certain nombre de produits sont alors resynthétisés et pourront servir de marqueurs d'évolution de la matière organique (acides gras ramifiés en iso ou antéiso, acides gras monoinsaturés en (n-7)...). Simultanément, un petit nombre d'acides gras insaturés sont hydrogénés en acides gras saturés (Rhead et al., 1971 ; Gaskell et al., 1976) ou en stanols. Le pourcentage de sténols transformés en stanols est variable: 0,5 % selon Gaskell et Eglinton. (1975), 14 % selon Teshima et Kanazawa (1978b). Les pourcentages relatifs de 5 $\alpha$ -stanols et 5 $\beta$ -stanols formés semblent dépendre de la flore hétérotrophe qui réalise l'hydrogénation (Gaskell et Eglinton, 1975).

#### 4-2-3 : Dégradation "in situ" des composés lipidiques particuliers et sédimentaires

En milieu aquatique, la matière organique est, pour l'essentiel, produite en surface, dans la zone euphotique. Au cours de leur transfert de la surface vers le fond, les particules subissent un certain nombre de transformations qui induisent des modifications de leur fraction lipidique (Prahl et al., 1984 et 1985; Neal et al., 1986). Ces modifications ont été étudiées en milieu océanique à l'aide de pièges à sédiments (Wakeham et al., 1980 et 1984; De Baar et al., 1983). Il ressort de ces études que les flux

de lipides et de matière organique décroissent rapidement de la surface vers le fond. Les lipides représentent un pourcentage de plus en plus restreint de la matière organique et sont donc plus rapidement dégradés que la matière organique dans son ensemble. Wakeham et al. (1980) suggèrent que durant le transport de la surface vers le fond, les lipides complexes sont hydrolysés et libèrent des acides gras libres dont le taux de dégradation est alors inférieur à celui des autres classes de lipides. Les taux de dégradation des acides gras augmentent avec le nombre de doubles liaisons et diminuent quand la chaîne carbonée s'allonge. Les pourcentages relatifs d'acides gras ramifiés iso et antéiso, et de quelques acides monoinsaturés produits lors du développement des populations bactériennes sont relativement stables de la surface vers le fond (De Baar et al., 1983). Des résultats identiques ont été établis dans le Pacifique sud, par Tanoue et Handa (1982). Gagosian et al. (1979) ont montré que les concentrations en stérols dans les eaux de la Mer Noire diminuaient très rapidement en fonction de la profondeur. Malgré des conditions très favorables, la transformation des stérols en stanols n'a pas été constatée, par cet auteur, dans les eaux profondes anoxiques. Les résultats publiés plus récemment par Wakeham (1989) établissent au contraire l'existence d'un processus d'hydrogénation des stérols en stanols à la frontière entre les eaux oxiques et anoxiques de la Mer Noire et de la fosse de Cariaco. Cette transformation s'effectuerait par l'intermédiaire de bactéries anaérobies très nombreuses dans ces zones et laisse supposer que les eaux anoxiques peuvent être le siège d'importantes altérations de la matière organique.

De nombreuses études ont été réalisées sur le sédiment afin de connaître l'évolution de la fraction lipidique (Johnson et Calder, 1973; Matsuda et Koyama, 1977 a et b, et 1978; Van Vleet et Quinn, 1979; Gagosian et al., 1979; Gillan et Johns, 1984). Comme dans la colonne d'eau, les concentrations en acides gras ou stérols diminuent très rapidement dans l'épaisseur du sédiment et les lipides sont en général plus rapidement consommés que la matière organique dans son ensemble (Koyama et al., 1973 et 1979; Matsuda et Koyama, 1977). Les processus de dégradation bactérienne dans le sédiment de subsurface conduit à une élimination préférentielle des chaînes insaturées et des chaînes saturées courtes et à la synthèse de composés nouveaux spécifiques. Ces transformations interviendraient sur une épaisseur relativement limitée (25 cm dans le cas du Lac Suwa) et les modifications seraient ensuite essentiellement physico-chimiques (Matsuda et Koyama, 1977). D'après Johnston et Calder (1973), la dégradation rapide des acides gras peut se produire même en milieu anoxique. Les lipides non liés, c'est à dire qui ne sont pas associés à la matrice minérale ou aux macromolécules organiques et qui sont extractibles par les solvants, sont plus facilement dégradés (Van Vleet et Quinn, 1979 ; De Leeuw et al, 1983). Les stanols présents dans les sédiments peuvent être produits par l'hydrogénation des stérols ou proviennent

directement des sources naturelles de matière organique que sont les animaux benthiques (échinodermes, éponges, annélides...) ou les pelotes fécales (Nishimura, 1982; Smith et al., 1983). Gillan et Johns (1984) ont montré que dans des environnements pauvres en matière organique, en nitrates et en cellules bactériennes, les processus abiotiques qui sont en général masqués par les processus biotiques prédominent. La déshydratation des stérols est favorisée par la double liaison 5-6 et la présence d'un radical méthyl sur le carbone 4.

## **5 : CONCLUSION**

La composition en acides gras et en stérols des végétaux terrestres et des différents organismes marins (phytoplancton, zooplancton, algues...), qui constituent les principales sources de matière organique "naturelle" en milieu côtier, a été très largement étudiée. Par contre, les acides gras et les stérols issus des effluents urbains n'ont fait l'objet que de quelques travaux ponctuels et leur composition détaillée reste à définir.

Les différentes études de la dégradation des composés lipidiques réalisées "in vitro" ou "in situ" semblent indiquer que les composés lipidiques se dégradent plus rapidement que la matière organique prise dans son ensemble et que la composition en acides gras évolue au cours des processus de dégradation.

Ces résultats posent le problème de la représentativité des acides gras et des stérols vis à vis de la matière organique et notamment de la matière organique issue des effluents urbains. L'étude du devenir de cette matière organique anthropogénique dans les milieux naturels ("in situ") en utilisant les acides gras et les stérols comme traceurs impliquera donc au préalable:

- de définir de façon précise la composition en acides gras et en stérols des effluents bruts ou traités

- de mettre en place des études "in vitro" de la dégradation de la matière organique anthropogénique afin de connaître l'évolution de la composition en acides gras et en stérols ainsi que les cinétiques de dégradation de ces composés.

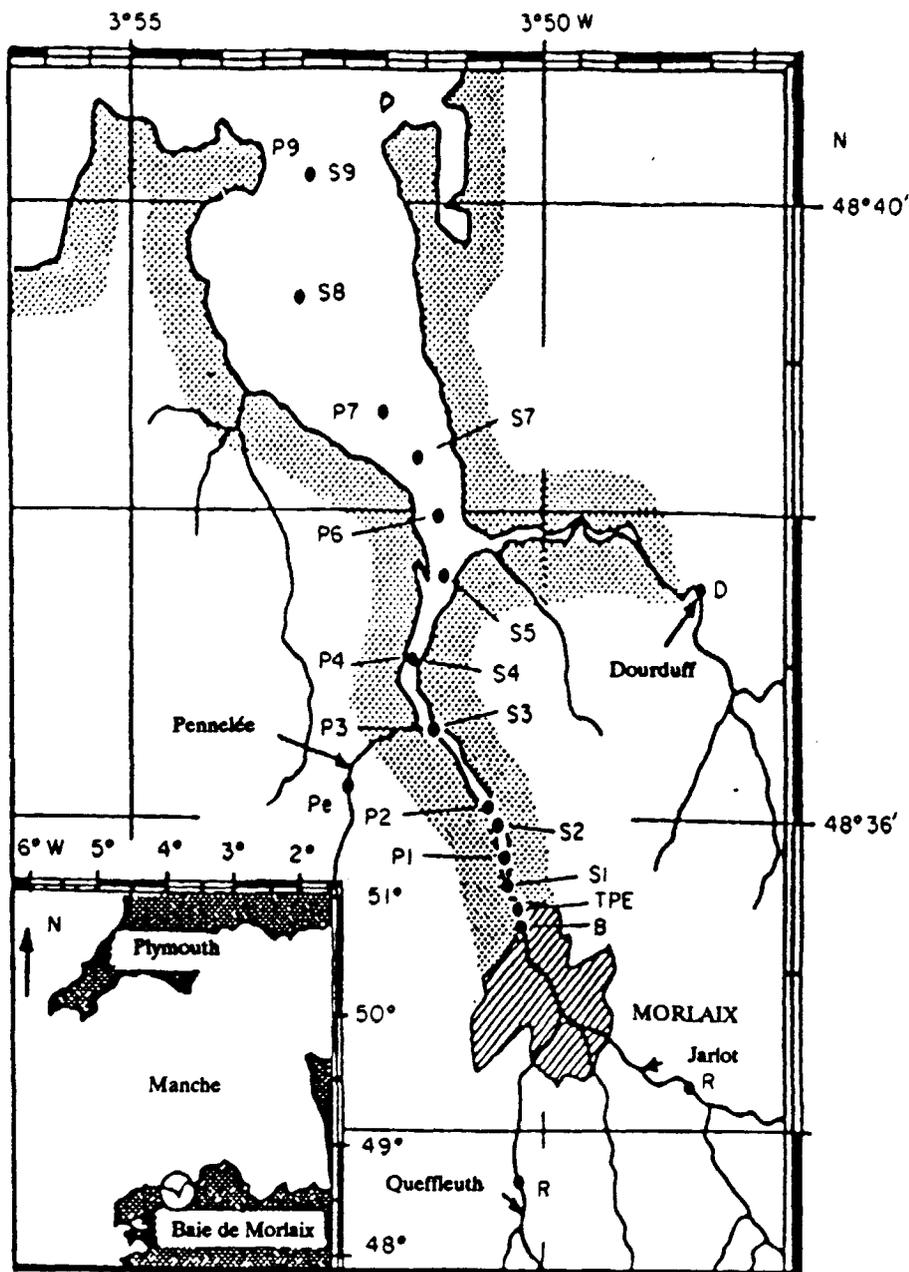


Figure 4 : Estuaire de la rivière de Morlaix.

- P : Points de prélèvement des eaux superficielles
- S : Points de prélèvement des sédiments
- Pe : Point de prélèvement dans la Pennelée
- D : Point de prélèvement dans le Dourduff
- R : Point de prélèvement dans la rivière de Morlaix, en amont de la ville
- B : Point de prélèvement dans la rivière de Morlaix en aval de la ville
- TPE : Station d'épuration

## chapitre II

### MATERIEL ET METHODES.

#### 1 - DESCRIPTION DU CADRE DES ETUDES "IN SITU"

##### 1-1 : L'estuaire de la rivière de Morlaix.

La rivière de Morlaix, située sur la côte Nord-Ouest de la Bretagne est issue de la confluence de deux rivières: le Jarlot et le Queffleuth. Son bassin versant est constitué d'une zone à vocation agricole de 191 km<sup>2</sup>. Son débit moyen annuel est de 3 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>. Deux affluents, la Pennelée et le Dourduff, drainant des bassins versants de 43 et 74 km<sup>2</sup>, la rejoignent dans sa partie estuarienne. La ville de Morlaix (60 000 habitants) marque le début de l'estuaire proprement dit car il existe, à son niveau, un bassin à flot qui limite la remontée des eaux marines. L'estuaire comprend deux parties (fig.4).

- une rivière maritime qui s'écoule sur 5,5 km dans une vallée resserrée. Le chenal, qui atteint 100 m de large à pleine mer, se réduit à 10 m environ à basse mer, découvrant de vastes talus vaseux.

- une petite baie, longue de 5 km et large de 3 km prolonge la rivière maritime. Elle présente un large estran sableux ou de sable vaseux, qui constitue la zone ostréicole.

L'estuaire est soumis à une marée semi-diurne dont l'amplitude peut varier de 3,60 à 7,60 m; la vitesse du courant est de l'ordre de 1 m s<sup>-1</sup> en vives eaux. Une

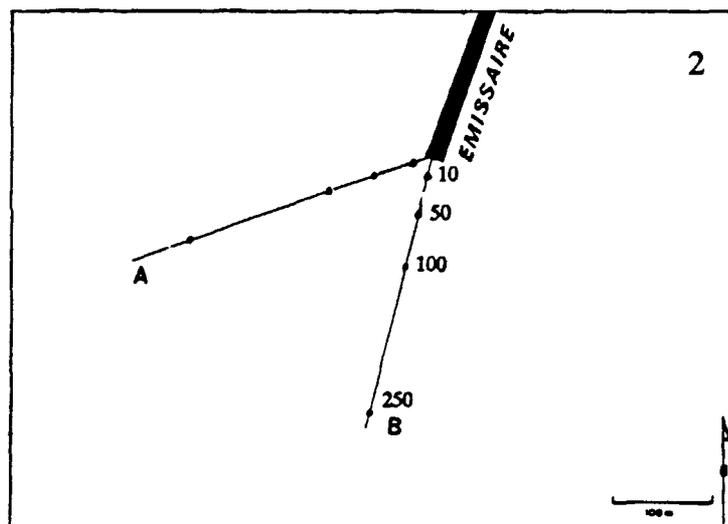
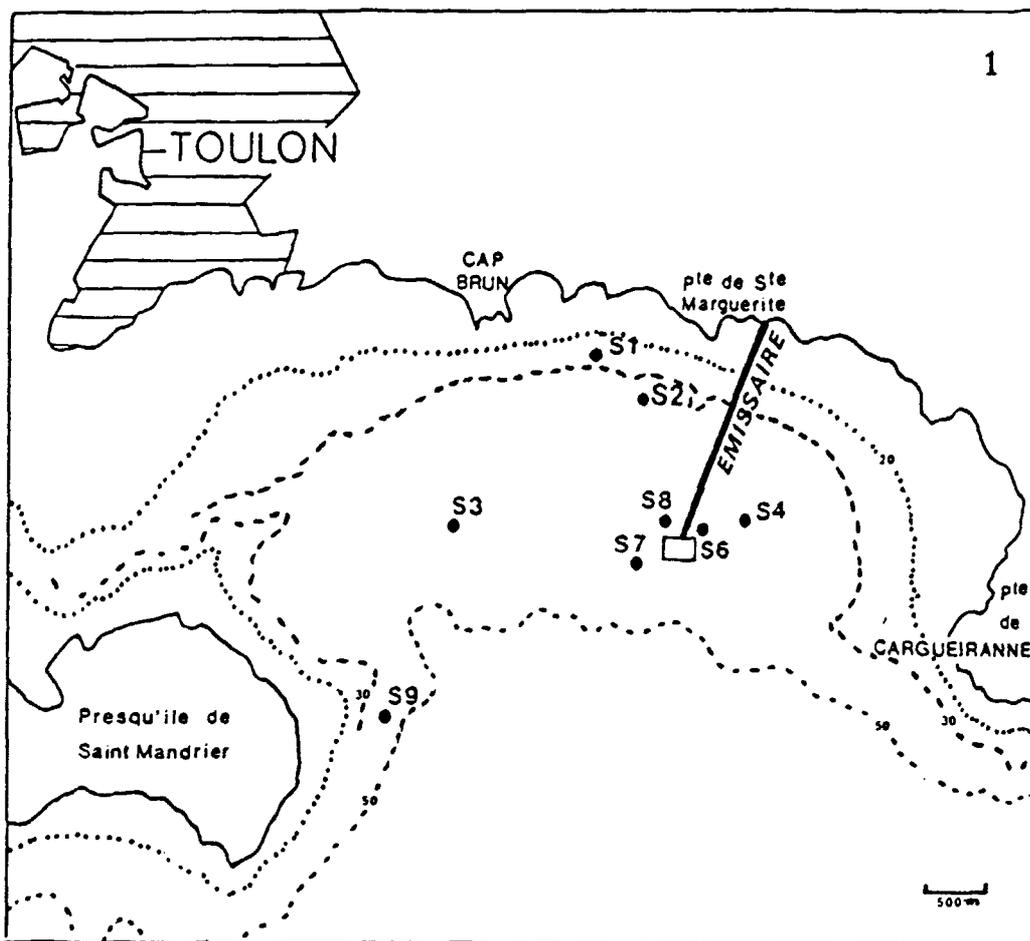


Figure 5 : Emplacements des points de prélèvement de sédiment en rade de toulon.

1 : Campagne d'avril 1988

2 : Campagne de juin 1989

R : Sédiments prélevés dans la zone non perturbée par les rejets.

A et B : Axes de prélèvement.

stratification s'établit en période de mortes eaux et peut aussi se mettre en place en vives eaux quand le débit de la rivière est suffisant.

Un bilan sédimentaire, effectué à partir de levées bathymétriques datant de 1930 et 1985 (Bassoulet et L'Yavanc, 1987), a montré, dans la rivière maritime, la succession de zones de faible et forte sédimentation. Dans les premiers 600 m, ainsi qu'à la fin de la rivière maritime, la hauteur moyenne de dépôt entre 1930 et 1985 est de 0,50 m alors que la zone centrale a peu évolué (0,11 m de dépôt en moyenne). La petite baie peut également être partagée en trois zones. En amont, la sédimentation est régulière, légèrement plus forte dans le chenal. Dans la partie centrale de la baie, au niveau du chenal, on constate l'existence de dépôts importants liés à l'érosion de l'estran. En aval de la baie, où les fonds sont travaillés en permanence par les ostréiculteurs, l'érosion est prédominante. Globalement, en période d'étiage, il y a stockage de matériel particulaire dans la zone amont. En période de crue, ce matériel est expulsé vers la petite baie tandis qu'une partie des suspensions de l'estuaire est évacuée vers la baie de Morlaix (L'Yavanc et Bassoulet, 1991). En 1975, la création d'un port de plaisance menant à la fermeture permanente du bassin à flot a vraisemblablement modifié l'équilibre de l'estuaire. Une forte sédimentation des apports terrigènes se produit dans le bassin. Seules les particules les plus fines sont entraînées par les eaux fluviales et viennent alimenter la masse sédimentaire en amont de la rivière maritime (Bassoulet et L'Yavanc, 1987).

### **1-2 ; La rade de Toulon.**

La rade de Toulon est une baie largement ouverte sur la Méditerranée (fig.5). Sur cette partie du littoral méditerranéen, le courant ligure (direction Est-Ouest) induit, dans les baies, des courants secondaires qui dépendent du tracé et de la bathymétrie littorale. Des courants sont également créés par les vents. Dans la rade de Toulon les courants de surface sont en général faibles ( $6-12 \text{ cm s}^{-1}$  en moyenne,  $25$  à  $40 \text{ cm s}^{-1}$  maximum). Il existe 2 directions privilégiées: l'une, Ouest/Nord-Ouest, correspond aux vents d'Est, l'autre, Est/Sud-Est, correspond au mistral. En profondeur, on observe une rotation des courants vers le Sud et la vitesse moyenne ne dépasse guère  $2 \text{ cm s}^{-1}$ . La colonne d'eau est homogène une bonne partie de l'année; une thermocline apparaît en mai et persiste jusqu'en septembre (Thouvenin, 1988 et 1991).

Le spectre granulométrique des sédiments est marqué par un gradient Est-Ouest très net avec prédominance d'une fraction grossière fortement carbonatée à l'Ouest et prédominance de sables grossiers, moyennement carbonatés à l'Est. Le taux d'envasement est lié à la bathymétrie et le milieu de la rade de Toulon, plus plat et plus

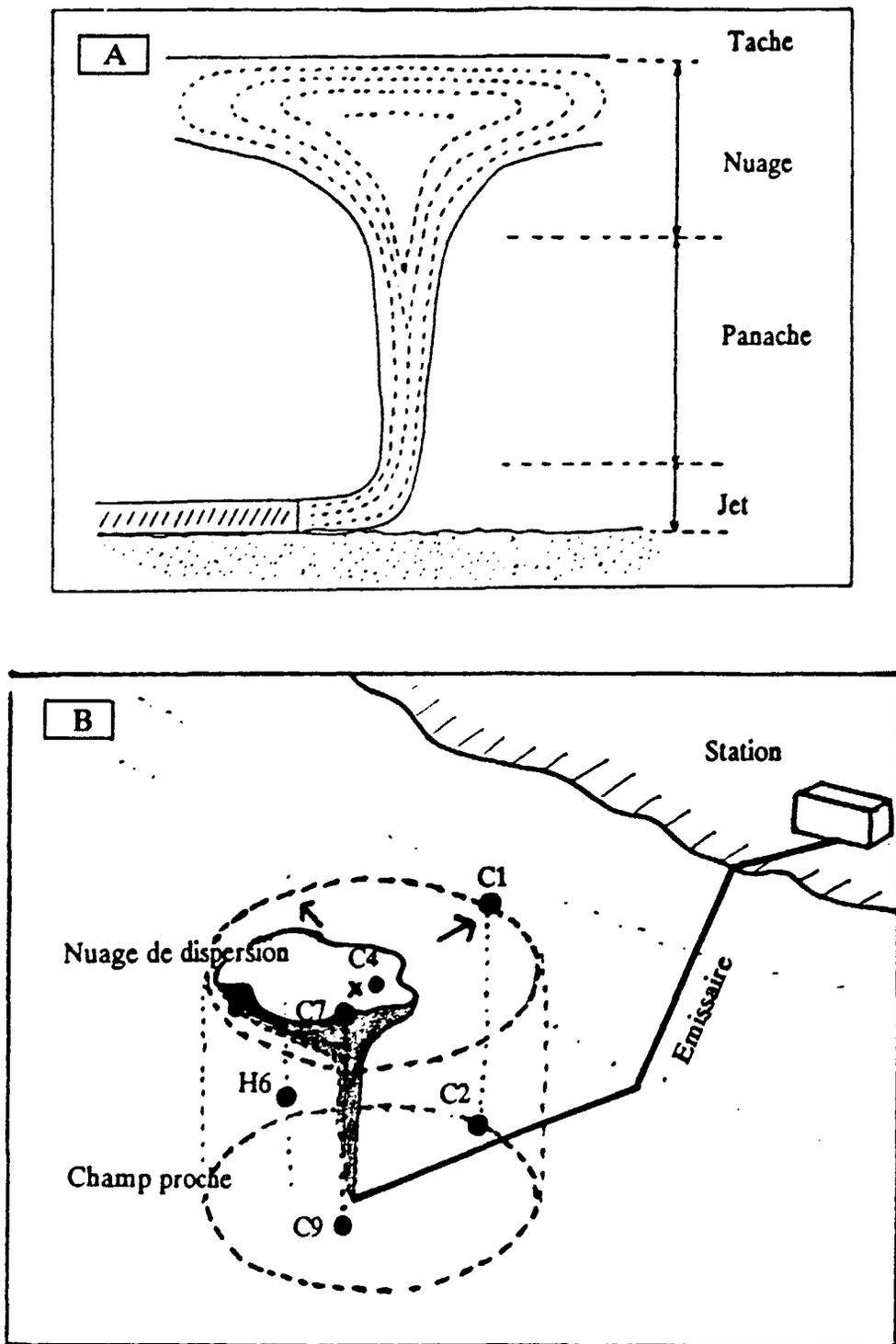


Figure 6 : Schéma de dispersion d'un effluent lors d'un rejet par un émissaire sous-marin

A : Schéma général

B : Effluent de la station de Toulon-Est

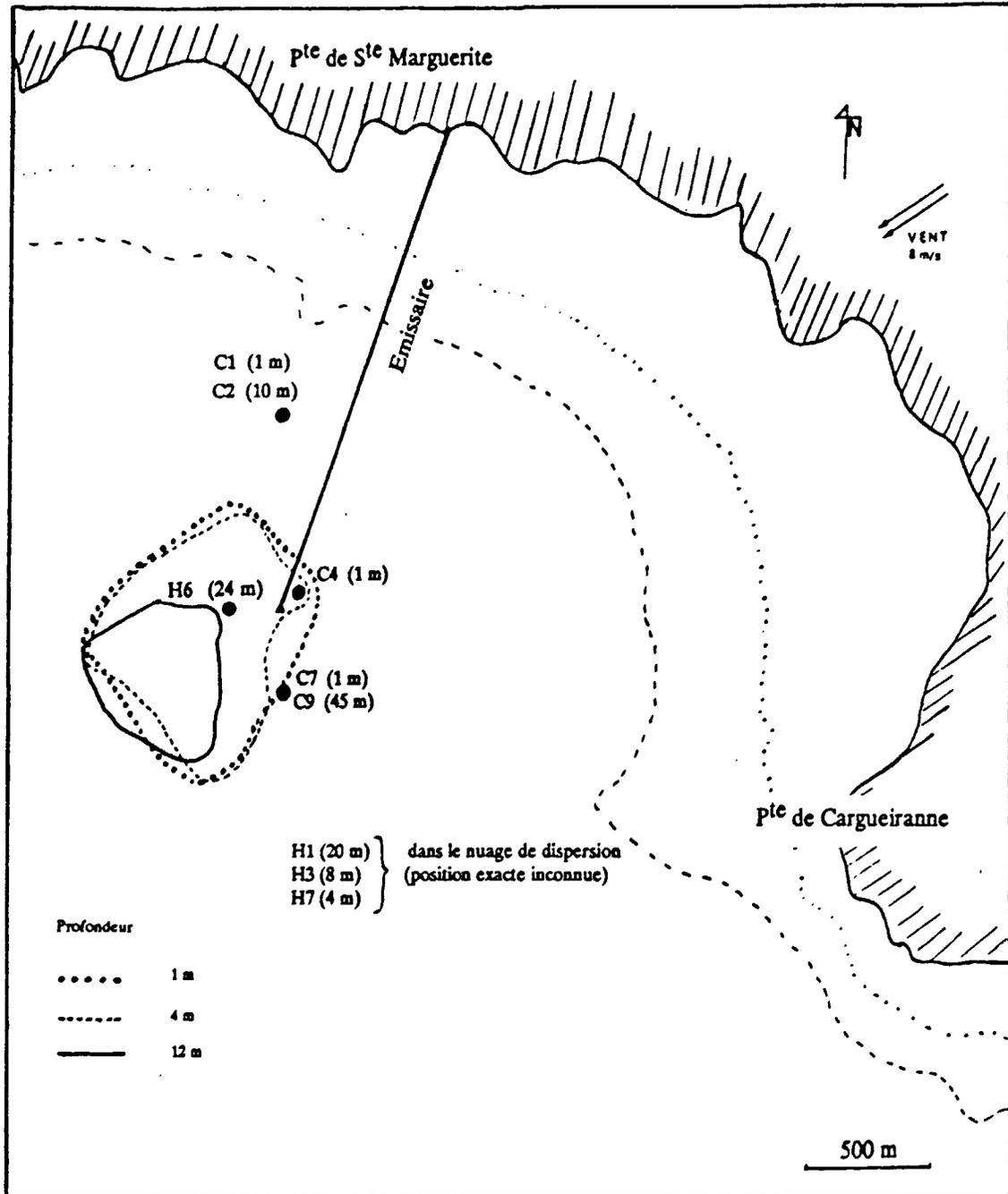


Figure 7 : Position du nuage de dispersion de l'effluent et des points de prélèvements d'eaux en rade de Toulon (octobre 1986).

H : dans le nuage de dispersion

C : dans le champs proche

profond, est en général plus fortement envasé que la proximité des caps (Loarer et al, 1992).

Le rejet des effluents traités se fait à 44 m de profondeur, par un émissaire sous-marin long de 1800 m, dans l'Est de la Rade. En l'absence de thermocline, l'effluent remonte en surface; le panache s'élargit à partir d'une certaine profondeur pour donner un nuage qui est dispersé par les courants de surface. La position et l'étendue du nuage de dispersion sont donc directement liées aux conditions météorologiques (fig.6). Quand le milieu est stratifié, la plupart de l'effluent reste confiné au niveau de la thermocline et seule une faible partie atteint la surface. Le champ proche est défini comme le "volume enveloppe de l'ensemble des positions du nuage sur un cycle annuel" (fig.6). Des expériences menées par le CEA (marquage des particules de l'effluent à l' $^{198}\text{Au}$ , à l' $^{181}\text{Hf}$  et à l' $^{175}\text{Hf}$ ) ont mis en évidence la dispersion dans toute la rade des particules rejetées par la station d'épuration (Brisset et Caillot, 1986) et l'existence au niveau du sédiment d'un équilibre entre apports et érosion. Les dépôts de matériel organique anthropogénique couvrent une surface d'environ  $9 \text{ km}^2$  dans la partie centrale de la grande rade; ils ont été estimés à 25-50 % des quantités rejetées (Brisset et Hoslin, 1989).

Lors de la campagne de prélèvements, le panache de l'effluent atteint la surface; le temps de remontée a été estimé à 3 mn environ. Le nuage de dispersion, repéré grâce à un marquage radio-actif de la matière en suspension des effluents, est ensuite entraîné vers le Sud-Ouest sous l'effet d'un vent de Nord-Est assez violent. Il s'étend sur une surface de 850 m de long par 650 m de large et sur une profondeur de 5 m environ (fig.7).

### **1-3 : Présentation des stations d'épuration de Morlaix et Toulon.**

#### **1-3-1 : Caractéristiques des stations**

La station d'épuration de Morlaix est située en amont de la rivière maritime (fig.4), à 350 m environ du bassin à flot et les effluents traités sont rejetés dans l'estuaire. Compte-tenu de pertes d'effluents dans le système de collecte, le nombre d'habitants réellement raccordés à la station est de l'ordre de 21 000. Des infiltrations d'eaux parasites augmentent considérablement les volumes d'eaux arrivant à la station et les débits, de l'ordre de  $300 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  sont supérieurs à la capacité de traitement. Il en

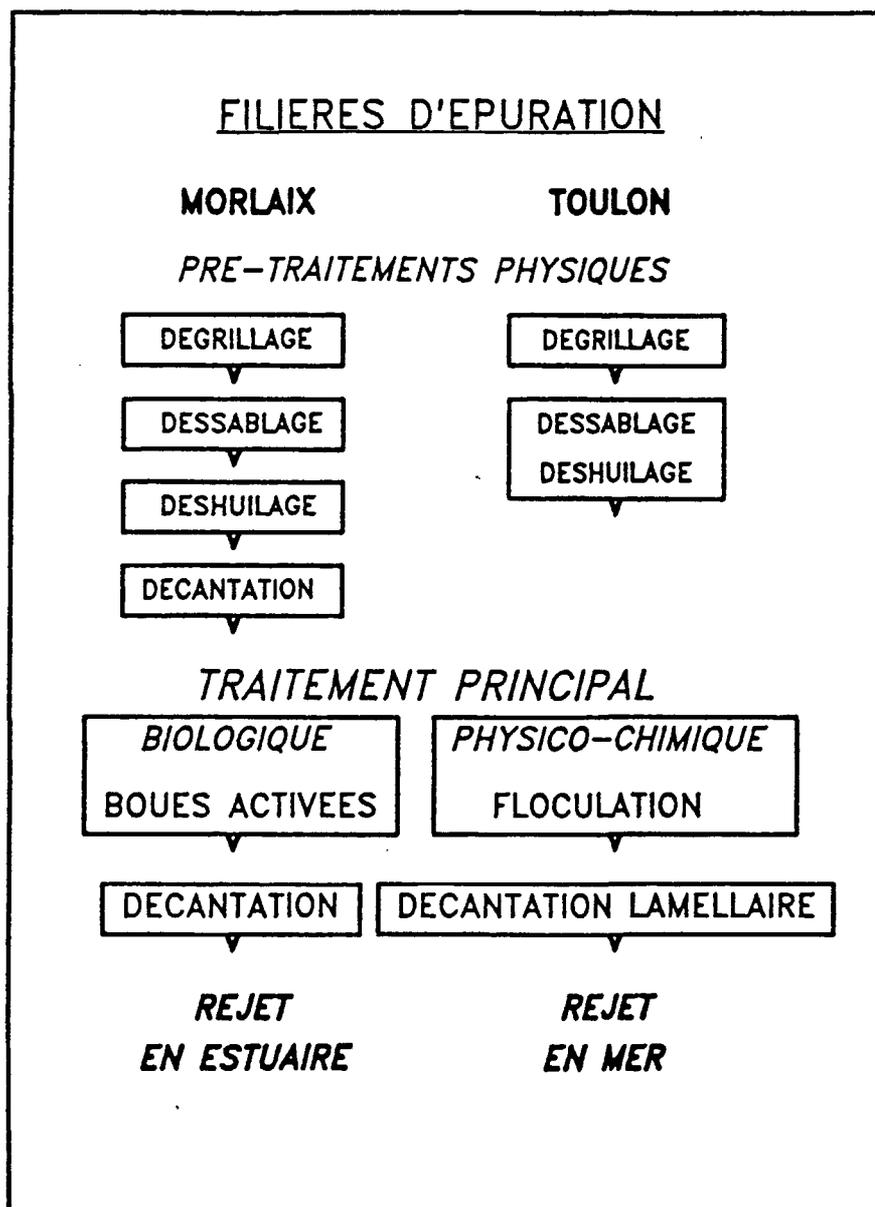


Figure 8 : Schéma de fonctionnement des stations d'épuration de Toulon et de Morlaix (d'après Aminot, 1991).

résulte que 30 à 40 % des effluents bruts sont déversés directement dans l'estuaire par un by-pass.

Les effluents de la ville de Toulon sont traités par la station d'épuration de St<sup>e</sup> Marguerite. Le nombre d'habitants raccordés au réseau est de 65 000 et le débit moyen est de  $650 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ . Lors de fortes précipitations, le débit peut atteindre  $3500 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  dépassant alors la capacité de la station. Dans ce cas, l'excès d'effluent est partiellement épuré (dégrillage, dessablage et déshuilage uniquement) et rejeté dans la rivière de l'Eygouttier.

### **1-3-2 : Les traitements.**

Après un prétraitement physique qui élimine les particules les plus grossières et les huiles flottant en surface, les effluents de la ville de Morlaix sont soumis à un traitement biologique dans des bassins de boues activées (fig.8). Il s'agit en fait d'une dégradation bactérienne par les microorganismes accumulés dans les boues. Un apport d'oxygène important est alors nécessaire. Le temps de séjour dans la station varie de 10 à 16 heures selon le débit (Aminot et al., 1991).

A la station d'épuration de Toulon, le prétraitement physique est suivi d'un traitement physico-chimique. Un ajout de sels de fer, de chaux et de polymères organiques provoque une floculation par précipitation d'hydroxyde ferrique (fig.8). Le temps de séjour de l'effluent dans la station est compris entre 2 et 8 heures (Aminot et al., 1991).

## **2 - CONDITIONS DE PRELEVEMENT**

### **2-1 : L'estuaire de la rivière de Morlaix**

Les points de prélèvement, notés P pour les échantillons d'eau et S pour les sédiments, sont indiqués figure 4. Les points S10 et P10 sont situés à environ 2 miles nautiques dans le Nord de P9; le point de prélèvement de la référence marine (M.Réf.) est situé à 5 miles dans le Nord-Ouest de P9.

Des prélèvements d'eaux superficielles ont été effectués dans l'estuaire de la Rivière de Morlaix en mars 1988, en période de morte-eaux. Les échantillons ont été collectés à basse mer et à pleine mer par plusieurs intervenants, agissant de manière synchrone sur tout l'estuaire (soit directement sur les berges soit par bateau rapide). Ils ont été recueillis dans des flacons de verre de 4 l et filtrés dans les plus brefs délais (2-3 h maximum) sur filtres Whatman GF/F. Les filtrats ont alors été acidifiés à pH 2 par ajout de HCl concentré (1ml par litre) et les lipides dissous ont été immédiatement extraits au chloroforme. Les extraits chloroformiques ainsi que les filtres ont été conservés au congélateur

Les sédiments ont été prélevés à basse mer directement sur les vasières latérales ou à l'aide de cônes Berthois dans les zones non découvertes; ils ont été conservés au congélateur dans des flacons de verre.

## **2-2 : La rade de Toulon**

Les prélèvements d'eau ont été effectués dans la rade de Toulon en octobre 1986. Les échantillons ont été prélevés, soit directement dans des bouteilles de verre pour les points situés dans le champ proche de l'émissaire (points C, fig.6 et 7), soit à l'aide de bouteilles NISKIN (ensemble de 8 bouteilles de 30 l, manoeuvré par hélicoptère) pour les points situés dans le nuage de dispersion de l'effluent (points H, fig.6 et 7). Les filtrations sur Whatman GF/F ont été effectuées dans des délais très courts après les prélèvements (2-3 h au maximum). Les composés dissous ont été immédiatement extraits au chloroforme après acidification du filtrat à pH 2 par HCl concentré. Les filtres (placés dans des tubes remplis de méthanol) et les extraits chloroformiques ont été conservés au congélateur.

Les sédiments ont été prélevés en divers points de la rade à l'aide d'une benne Schypeck. A l'ouverture de la benne, la couche superficielle du sédiment a été soigneusement raclée et déposée dans des flacons de verre, congelée puis lyophilisée. Deux campagnes de prélèvements ont eu lieu. La première campagne s'est déroulée en avril 1988 et concerne des points répartis sur l'ensemble de la rade (S1 à S9, fig.5). La seconde campagne a eu lieu en juin 1989; les échantillons ont alors été prélevés au voisinage de l'émissaire et selon deux radiales A et B, dont les directions correspondent à celles des vents dominants (points A et B, fig.5). Deux échantillons de référence, R5 et R8, ont été prélevés en dehors de la zone d'influence des rejets.

### **3) Les stations d'épuration de Morlaix et Toulon.**

les effluents ont été échantillonnés toutes les trois heures en entrée et en sortie de station, les échantillons de sortie étant collectés une heure après les échantillons d'entrée; cette procédure permettait d'effectuer la filtration d'un échantillon avant le prélèvement suivant. Les échantillons MEm et MSm correspondent au mélange, à volume égal, de huit échantillons prélevés toutes les trois heures, à l'entrée et à la sortie de la station de Morlaix. Quatre échantillons d'effluent brut ou traité (M7E, M11E, M8S et M12S), correspondant au maximum et au minimum de charge, ont également été analysés. Cinq échantillons d'effluent brut (T16E à T13E) et trois échantillons d'effluent traité (T17S, T8S et T14S) provenant de la station de Toulon ont été analysés. Le mélange, à volume égal, des cinq échantillons d'entrée et des trois échantillons de sortie constitue les échantillons TEm et TSm.

Les échantillons ont été prélevés au seau et dégrillés par passage sur un tamis de 1 mm. Dix à cent millilitres d'effluent ont ensuite été filtrés sur filtres Whatman GF/F. Les filtres ont été conservés dans des tubes remplis de méthanol. Les filtrats ont été immédiatement extraits au chloroforme après acidification à pH 2 par ajout d'HCl. Filtres et extraits chloroformiques ont été conservés au congélateur en attente des analyses.

### **3 - DEGRADATION "IN VITRO" : CONDITIONS EXPERIMENTALES**

Dès leur rejet dans les milieux naturels, les effluents urbains subissent une dilution importante et rapide. Afin de nous rapprocher des taux de dilution mesurés dans le milieu (Aminot et al., 1983), tout en conservant des concentrations de matières organiques suffisantes, les expériences ont été réalisées à partir d'un effluent dilué au 1/50<sup>ième</sup> dans de l'eau de mer. L'effluent a été prélevé à l'entrée de la station d'épuration de Morlaix, en fin de matinée, quand le débit de la station est maximum. Il est alors particulièrement chargé en matières en suspension et en composés lipidiques, notamment d'origine fécale. Un dégrillage a été effectué avec un tamis métallique de 1 mm. L'eau de mer, de salinité 34, provient de la Rade de Brest (Sainte Anne du Portzic, à la sortie de la rade); elle a été préfiltrée à 10 µm.

Le mélange eau de mer-effluent a été réparti dans des flacons de verre de 4 l et mis à incuber à l'obscurité et à une température constante de 15°C. Afin de

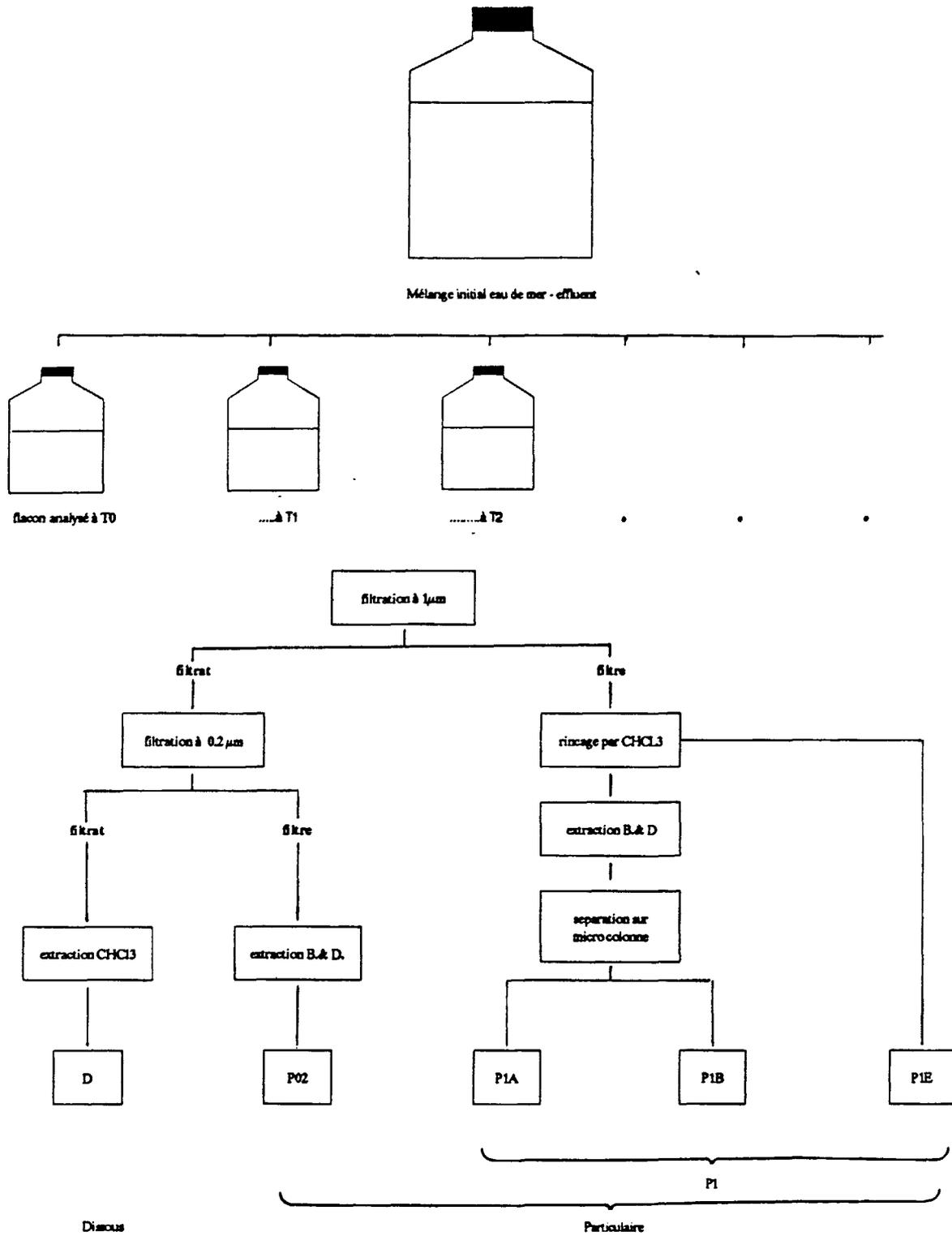


Figure 9 : Protocole d'échantillonnage et d'analyse lors de la dégradation "in vitro".

maintenir des conditions aérobies durant toute l'expérience, les flacons n'ont été remplis qu'aux 3/4 (environ 3 l de mélange) et ouverts à intervalles réguliers (une fois par semaine, puis une fois toutes les deux semaines). Ils ont également été agités de temps à autre afin d'éviter une trop grande adsorption des particules sur les parois de verre. Les flacons de verre avaient été préalablement lavés au mélange sulfochromique, rincés à l'eau permutée, puis lavés à l'acétone et séchés.

Les mesures couvrent une période de 58 jours (tableau 3). Le pas de temps de prélèvement, très serré durant les premiers jours a été progressivement élargi. Des réplicats prélevés à T0, T1, T2 et T7 ont été analysés. Les résultats présentés correspondent alors à la moyenne des deux résultats obtenus qui diffèrent de 10-15 %.

Echantillons	T0	T05	T1	T2	T3	T5	T7	T10	T17	T21	T27	T34	T41	T58
Nbre de jours d'incubation	0	0,5	1	2	3	5	7	10	17	21	27	34	41	58

Tableau 3 : Dégradation "in vitro". Grille de prélèvements

Le protocole d'échantillonnage des composés lipidiques est le suivant: Deux litres de mélange ont été filtrés sur filtres Whatman GF/F puis sur filtre nucléopore de 0,2 µm. Trois fractions ont ainsi été obtenues:

- le particulaire supérieur à 1 µm : **P1**
- le particulaire compris entre 1 et 0,2 µm : **P02**
- le dissous : **D**.

Les filtres GF/F sur lesquels la fraction P1 a été recueillie, ont été rincés par 10 ml de chloroforme. Cet extrait chloroformique constitue la fraction P1E et contient vraisemblablement des composés particulaires de structures simples ainsi que des composés dissous adsorbés sur les particules, avant ou pendant la filtration. La composition de cette fraction et son évolution au cours de la dégradation nous a conduit à la considérer comme une fraction bien individualisée. En début d'analyse, les lipides particulaires, extraits des filtres GF/F après le rincage au chloroforme, sont partagés en lipides neutres (P1A) et en lipides polaires (P1B) sur une microcolonne de silice (voir §.4-1-5). C'est donc au total cinq fractions qui ont été analysées pour chaque échantillon (fig.9).

Les filtres ont été conservés dans des tubes contenant du méthanol et stockés au congélateur. Les composés dissous ont été immédiatement extraits au

chloroforme et les extraits chloroformiques (**D** et **P1E**) ont également été stockés au congélateur.

## **4 - METHODES D'ANALYSE**

### **4-1 : Analyse des lipides**

La fraction lipidique, extraite par les solvants organiques correspond, en fait à un ensemble de molécules variées et complexes qui, par hydrolyse, produisent des composés lipidiques simples tels que les acides gras, les stérols, les alcools, les hydrocarbures. L'analyse des lipides telle que nous la menons au laboratoire comporte en général quatre étapes :

- l'extraction des lipides totaux.
- l'hydrolyse des lipides totaux et la méthylation des acides gras.
- la séparation des différentes classes de composés obtenues par hydrolyse.
- l'analyse des acides gras et des stérols en chromatographie gazeuse.

#### **4-1-1 : Extraction**

L'extraction des lipides particulières et sédimentaires a été réalisée selon la méthode de Bligh et Dyer (1959) par un mélange monophasique eau/méthanol/chloroforme (1/2/1). Après agitation, l'addition d'eau et de chloroforme conduit à un mélange diphasique (2/2/2). Les lipides se trouvent dans la phase chloroformique tandis que les composés organiques non lipidiques (protéines, sucres,...) restent dans la phase eau-méthanol. Deux extractions ont été réalisées sur chaque échantillon et la phase méthanolique a été rincée au chloroforme.

Cette méthode d'extraction est largement utilisée en océanographie car elle a un bon rendement et s'avère reproductible (Moal et al, 1985). L'efficacité de l'extraction a été testée de la façon suivante: après l'extraction, la matière organique résiduelle a été saponifiée (NaOH 0,5 N dans le méthanol, à reflux pendant une demi-heure) afin d'hydrolyser les molécules lipidiques éventuellement réfractaires à l'extraction par les solvants organiques. Les acides gras ainsi obtenus représentent moins

de 10 % des acides gras extraits par les solvants organiques et les compositions en acides gras de ces deux parties sont similaires.

Les lipides dissous ont été extraits à pH 2, par 25 ml puis 20 ml de chloroforme. Après agitation (5 mn) et décantation, la phase chloroformique a été recueillie puis rincée par 10 ml d'eau permutée, elle-même préalablement extraite au chloroforme et acidifiée à pH 2.

#### **4-1-2 : Méthylation**

Les extraits chloroformiques sont évaporés à sec sous courant d'azote. Ils sont ensuite soumis à une transméthylation par une solution de BF<sub>3</sub> (14 %) dans le méthanol (1 ml, 10 mn à reflux à 100°C) selon la méthode de Metcalfe et Schmitz (1966). Cette opération est réalisée sous atmosphère d'azote; elle provoque dans un premier temps l'hydrolyse des esters d'acides gras (glycérides, cires, phospholipides, glycolipides, esters de stérols...) puis la méthylation des acides gras libérés. Après refroidissement, les lipides (hydrocarbures, esters méthyliques d'acides gras, alcools, stérols...) sont réextraits au CS<sub>2</sub> puis repris à l'hexane (Marty, Y.,1976) pour la CLHP.

#### **4-1-3 : Séparation des classes de composés par chromatographie liquide haute performance (CLHP)**

Cette séparation est réalisée selon une méthode mise au point au laboratoire, proche de celle mise en oeuvre par Hennion et al. (1983). L'appareil utilisé est un CLHP 655A 12 Merck. Deux colonnes, Licrosorb 100 diol 5 µm et Licrosorb Si60 5 µm, ont été montées en série. La colonne diol permet une bonne séparation entre les composés polaires (stérols, alcools) et les composés moins polaires ou neutres (esters méthyliques d'acides gras, hydrocarbures...). La colonne Si60 améliore la séparation entre les hydrocarbures et les esters méthyliques d'acides gras. Une précolonne diol assure la protection des deux colonnes. La phase mobile est un mélange d'hexane et d'isopropanol, la proportion de ce dernier variant de 0 à 5 % . Le gradient de solvant est piloté par un L5000 L.C. controller Merck selon le programme indiqué tableau 4.

% d'isopropanol dans l'hexane	0	1,5	3	5	0
Durée du palier (mn)	2	10	10	8	30

Tableau 4 : Programmation de solvant utilisée pour la séparation HPLC

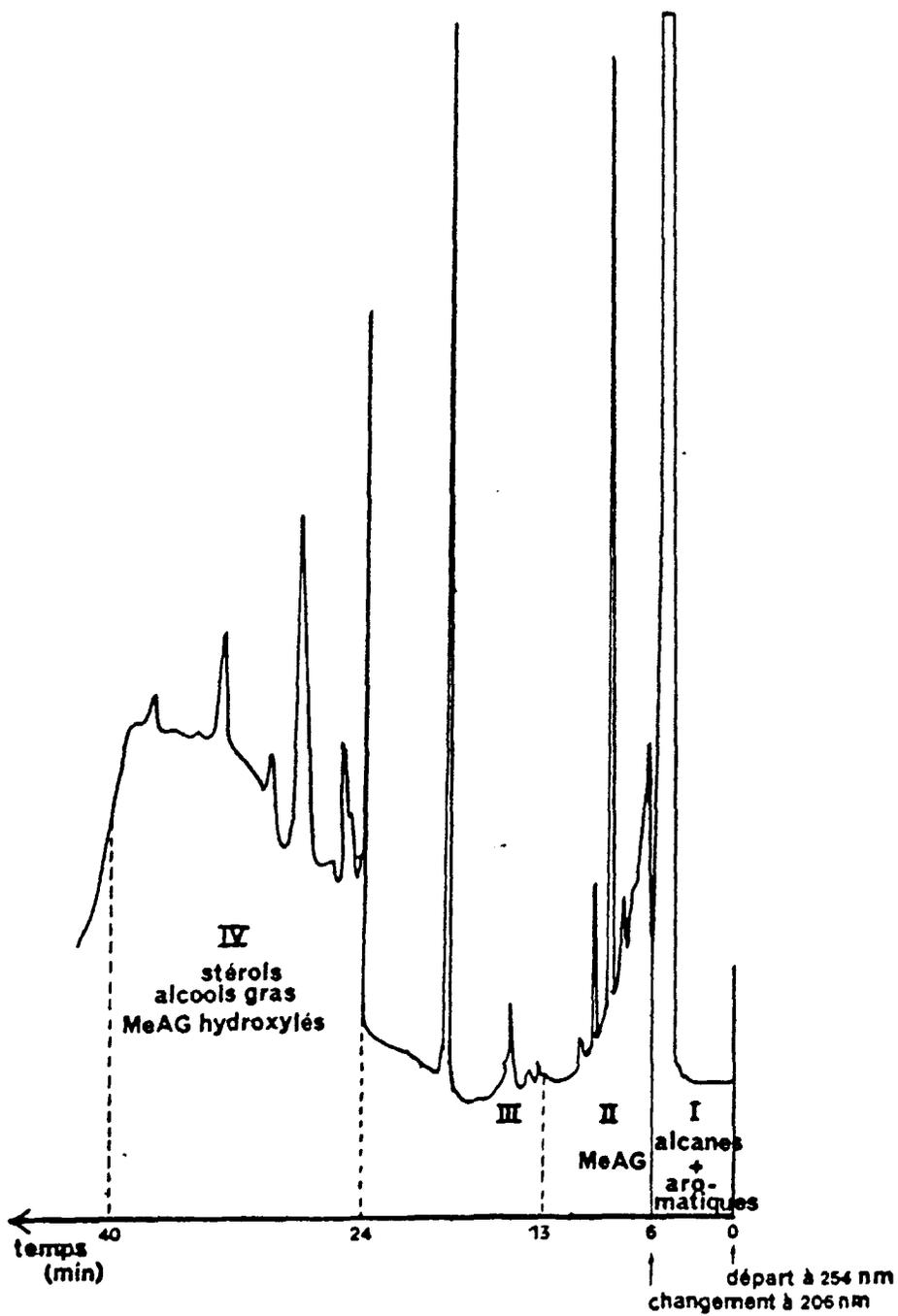


Figure 10 a : Préséparation HPLC d'une solution de produits étalon.

L'opération est conduite à débit constant soit  $1 \text{ ml mn}^{-1}$ , ce qui nécessite des pressions pouvant varier de 80 à 90 bars selon le pourcentage d'isopropanol contenu dans le mélange. Les différents composés lipidiques sont élués dans l'ordre suivant : alcanes, aromatiques, esters méthyliques d'acides gras, alcools gras, stérols. Ils sont détectés en ultra-violet à 254 nm (liaisons aromatiques) puis à 206 nm (liaisons C=C) grâce à un détecteur à longueur d'onde variable (Spectra Physic LC 871 U.V. vis.détector).

Quatre fractions sont généralement recueillies (fig.10 a):

- La fraction I, prélevée entre 0 et 6 mn, contient les hydrocarbures saturés, insaturés, aromatiques
- La fraction II, prélevée entre 6 et 13 mn, renferme les esters méthyliques d'acides gras.
- La fraction III, entre 13 et 23 mn, est une fraction intermédiaire qui peut contenir des composés de nature inconnue, produisant des pics intenses en UV. mais non détectés sur nos colonnes de chromatographie gazeuse.
- La fraction IV, recueillie entre 23 et 30 mn, est composée des produits les plus polaires, tels que les alcools et les stérols.

Une bonne maîtrise de cette méthode permet une fragmentation de la fraction 2 et de ce fait la séparation des esters méthyliques d'acides gras saturés, monoinsaturés et polyinsaturés.

#### 4-1-4 : Chromatographie en phase gazeuse

Les esters méthyliques d'acides gras et les stérols contenus dans les fractions CLHP II et IV sont séparés, identifiés et quantifiés par chromatographie en phase gazeuse. Dans les deux cas, l'appareil utilisé est un Carlo Erba de la série Fractovap (modèle 4160 pour les acides gras et modèle 2350 pour les stérols) équipé d'un injecteur "on column", d'un détecteur à ionisation de flamme, et relié à un intégrateur Hewlett Packard 3388 A. Ce dernier possède en mémoire une table de calibration permettant l'identification d'environ quarante pics.

Les esters méthyliques d'acides gras sont séparés sur une colonne capillaire en silice fondue garnie d'une phase polaire FFAP ou Carbowax 20 M. Les conditions chromatographiques et le programme de température sont présentés tableau 5. Le gaz vecteur est l'hydrogène. Les esters méthyliques d'acides gras sont identifiés par comparaison de leur temps de rétention avec ceux des standards et avec ceux qui sont indiqués dans la littérature pour des colonnes semblables, ainsi que par la méthode des longueurs équivalentes de chaîne (LEC). Une séparation est également effectuée sur une deuxième colonne, garnie d'une phase peu polaire (SE 52) et permet

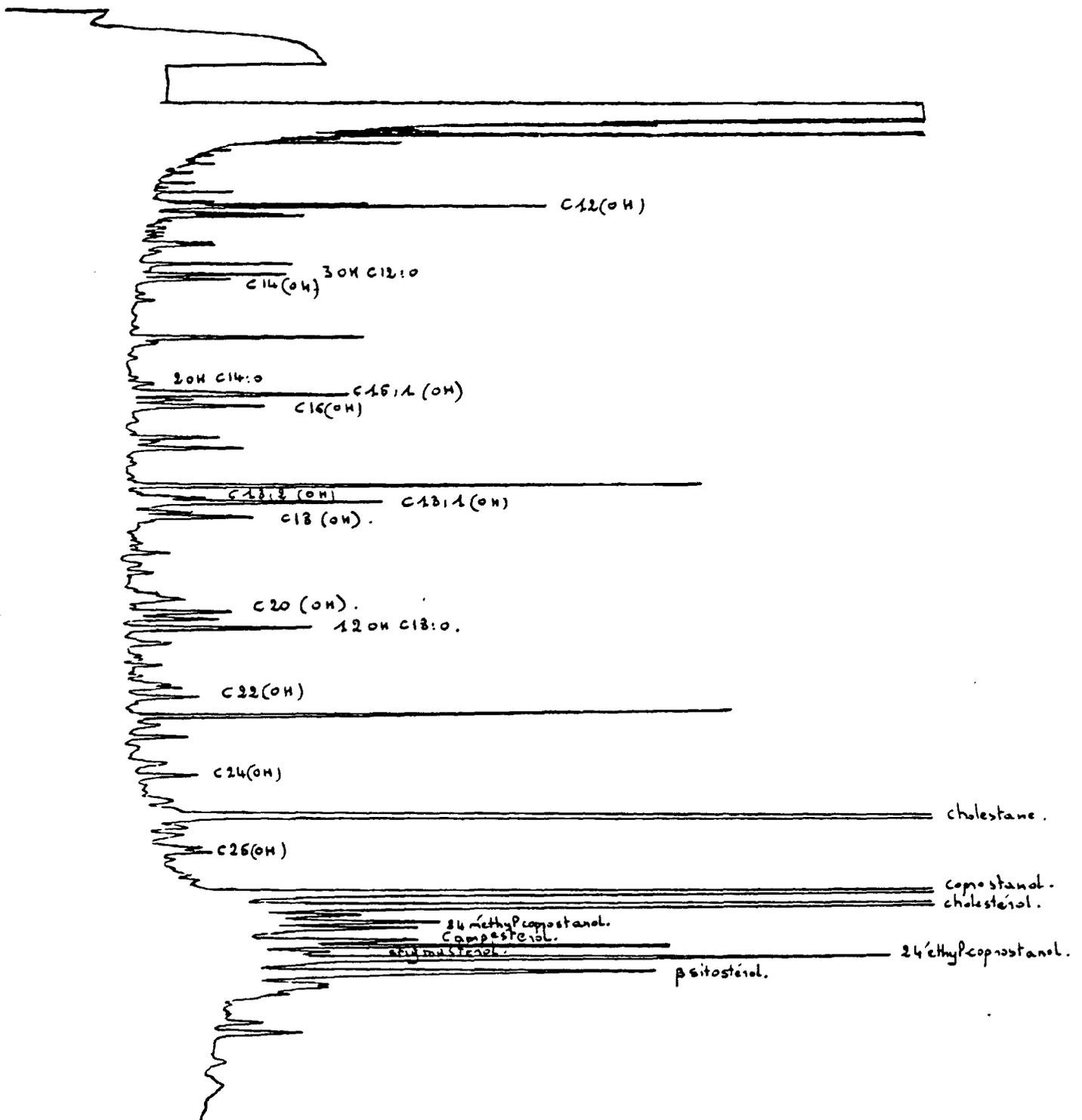


Figure 10 c : Chromatogramme de stérols provenant des lipides extraits d'un échantillon d'effluent de la station d'épuration de Morlaix

de confirmer la nature des produits. L'acide 23:0, ajouté dans le solvant d'extraction, sert d'étalon interne.

La gamme des acides gras identifiés s'étend du 14:0 au 30:0. Certains composés en très faible quantité n'ont pas été présentés dans les tableaux de résultats mais ont été pris en compte pour le calcul des acides gras totaux et des pourcentages relatifs de chaque acide gras. Les acides gras sont désignés par la formule générale C:N(n-x) où C est le nombre d'atomes de carbone, N le nombre de doubles liaisons et x la position de la dernière double liaison par rapport au groupement méthyl terminal.

#### Conditions chromatographiques

Colonne	Phase	FFAP	Carbowax 20M
	Longueur (m)	25	35
	Diamètre interne (mm)	0,32	0,32
	Débit du gaz vecteur (ml.mn-1)	2	2
Flamme	Pression d'hydrogène (bars)	0,4	0,4
	Pression d'azote (bars)	0,7	0,7
	Pression d'air (bars)	0,9	0,9
	Température (°C)	240	240

#### Programme de température

Palier N°	Température (°C)	Durée du palier (mn)	Vitesse de montée en température (°C.mn-1)
1	50 (FFAP)	0	50
	70 (Carbowax)		
2	150	2	5
3	170 (FFAP)	5	3
	180 (Carbowax)		
4	210 (FFAP)	5	
	250 (Carbowax)	15	

Tableau 5 : Analyse chromatographique des acides gras

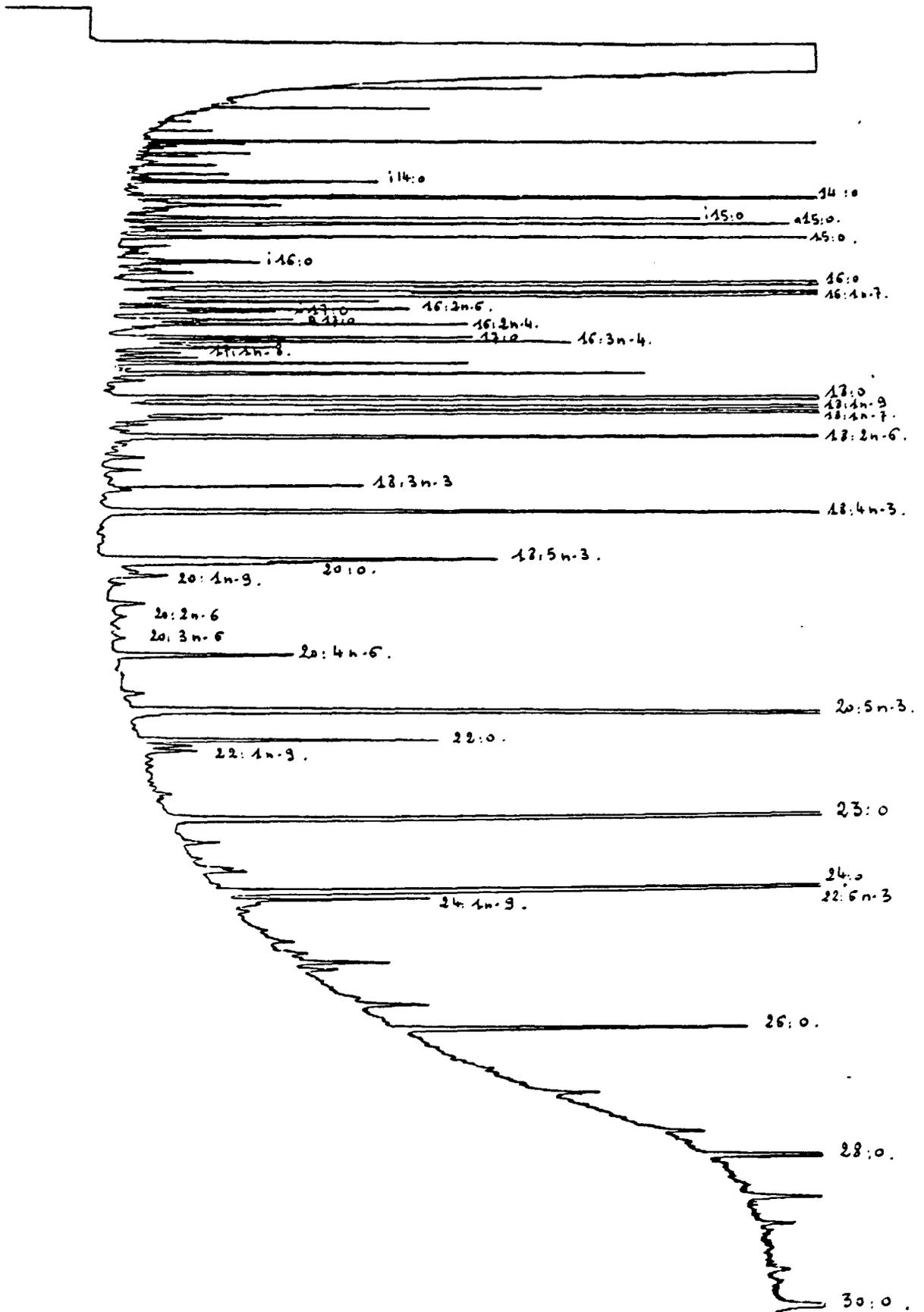


Figure 10 b : Chromatogramme d'acides gras provenant des lipides extraits d'un échantillon d'eau de l'estuaire de Morlaix.

Les stérols sont séparés sur colonne capillaire en silice fondue garnie d'une phase SE 52. Les conditions chromatographiques et le programme de température utilisé sont présentés tableau 6 . Le gaz vecteur est l'hydrogène. Les stérols sont injectés directement sans silylation préalable (à l'exception des échantillons prélevés à la station d'épuration de Toulon), et identifiés par leur temps de rétention. Le cholestane sert d'étalon interne. La structure des stérols a été confirmée par spectroscopie de masse (Hewlett Packard GC.MS 5995C).

#### Conditions chromatographiques

Colonne	Phase	SE52
	Longueur (m)	23
	Diamètre interne (mm)	0,32
	Débit du gaz vecteur (ml.mn-1)	4,6
Flamme	Pression d'hydrogène (bars)	0,4
	Pression d'air (bars)	1,1
	Température (°C)	275

#### Programme de température

Palier N°	Température (°C)	Durée du palier (mn)	Vitesse de montée en température (°C.mn-1)
1	50	0	40
2	80	3	5
3	280	30	

Tableau 6 : Analyse chromatographique des stérols

7 composés ont été systématiquement suivis (fig.9) :

- Quatre sténols : le cholestérol, le campestérol, le stigmastérol et le  $\beta$ -sitostérol. Les valeurs rapportées correspondent en fait à la somme des sténols et des  $5\alpha$ -stanols, les deux types de composés n'étant pas séparés sur notre colonne.

- Trois  $5\beta$ -stanols : le coprostanol, le 24-méthylcoprostanol et le 24-éthylcoprostanol.

Des stérols d'importance mineure (<1 %) ainsi que le brassicastérol (environ 2-3 %) dont l'analyse est perturbée par la présence d'un composé inconnu ayant le même temps de rétention, n'ont pas été pris en compte. Dans les échantillons analysés ces stérols représentent moins de 10 % des stérols totaux.

Pour plus de simplicité dans la rédaction, les stérols sont désignés par leur nom usuel qui en toute rigueur désigne l'épimère possédant la configuration 24  $\alpha$ . La configuration du carbone 24 n'ayant pas été déterminée, il est possible que les deux C-24 épimères des stérols en C-28 et C-29 soient présents dans certains échantillons, notamment dans les échantillons marins.

Les échantillons d'effluents de la station d'épuration de Toulon ont été silylés avant injection en chromatographie gazeuse. Dans ce cas, le 24-méthylcoprostanol est confondu avec le cholestérol et le 24-éthylcoprostanol avec le campestérol. Des analyses ultérieures ont démontré que le 24-méthylcoprostanol représente environ 2 % du pic commun avec le cholestérol et que le 24-éthylcoprostanol constitue environ 70 % du pic commun avec le campestérol.

Les acides gras et stérols sont quantifiés par la comparaison de la surface des pics obtenus avec celle du pic correspondant à une quantité connue de standard interne. Le rendement d'extraction est estimé à 90 % ou plus et le rendement de l'ensemble des manipulations (estérification, séparations HPLC ou sur minicolonne, analyses chromatographiques) est voisin de 90 %. Les concentrations en acides gras et en stérols sont donc mesurées avec une précision voisine de 20 %.

#### **4-1-5 : Séparation des lipides neutres et des lipides polaires.**

Les lipides sont un ensemble de molécules possédant des structures et des fonctions chimiques ou biochimiques diverses. Ils peuvent être séparés en deux catégories. Les lipides neutres sont constitués d'esters de stérols, d'hydrocarbures, d'acides gras libres, de cires et surtout de glycérides, ces dernières servant essentiellement de réserve énergétique. Les lipides polaires constitués de phospholipides, de glycolipides, de sphingolipides... sont plus directement associés aux structures cellulaires et donc à la matière vivante.

Lors des études de dégradation "in vitro", la séparation lipides neutres-lipides polaires a été réalisée sur des mini-colonnes (5 cm x 0,5 cm Di), remplies de gel de silice 60 Merck, désactivé par 3 % d'H<sub>2</sub>O. L'extrait chloroformique est amené à sec sous azote puis repris par 500  $\mu$ l d'un mélange CHCl<sub>3</sub>/MeOH (98:2) qui sont déposés en tête de colonne. Le tube contenant l'extrait est rincé deux fois avec 500  $\mu$ l de solvant. La fraction contenant les lipides neutres (fraction P1A) est éluée par 10 ml de

---

Composants	Méthodes utilisées
Matières en suspension (MES)	Filtration sur GF/F; Gravimétrie
Matière organique particulaire (MOP)	Perte au feu mesurée sur filtres de MES
Matière organique extractible par les solvants (MOES ou MOPES)	Pesée du résidu sec obtenu par extraction de 1,5 l d'eau non filtrée ou des MES contenues dans 1,5 l d'eau par 75 ml de chloroforme puis par 75 ml de dichlorométhane
Carbone organique particulaire (COP)	Analyseur CHN Perkins Elmer modèle 240. Décarbonatation préalable par vapeurs d'HCl
Carbone organique dissous (COD)	Oxydation du COD par le persulfate en présence d'U.V. dosage colorimétrique du CO <sub>2</sub> formé (Aminot et Kérouel, 1990)

---

Tableau 7 : Méthodes d'analyse de la matière en suspension et du carbone organique (analyses pratiquées par A.Aminot, G.Bodennec, R.Kérouel et A.M.Le Guellec, laboratoire de chimie des cycles naturels, DRO/EL, IFREMER Brest.)

chloroforme/MeOH (98/2) et la fraction contenant les lipides polaires (fraction P1B) est éluée par 10 ml de MeOH. L'éluion est réalisée sous pression d'azote pour obtenir un débit régulier et suffisant de solvant ( $1\text{ml mn}^{-1}$ ). les deux fractions sont ensuite méthylées et analysées selon les techniques exposées précédemment.

## **2) Analyse de la matière en suspension et du carbone organique**

Les méthodes d'analyses utilisées pour quantifier la matière en suspension et le carbone organique sont des méthodes classique, couramment utilisées en océanographie; elles sont présentée brièvement dans le tableau 7. Des détails supplémentaires concernant notamment le dosage du carbone organique particulaire et dissous peuvent être trouvés dans la thèse de Thoumelin (1988).

N.B. les matières organiques extractibles par les solvants (MOES ou MOPES) peuvent être assimilées aux lipides totaux.

### chapitre III

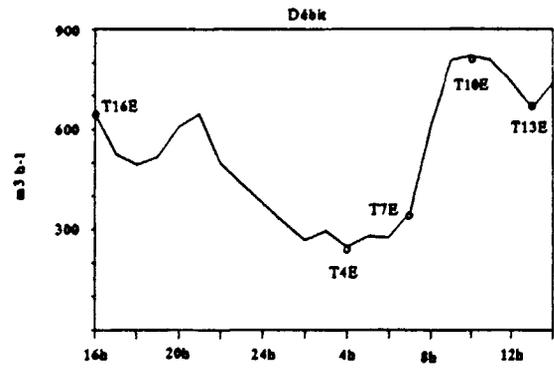
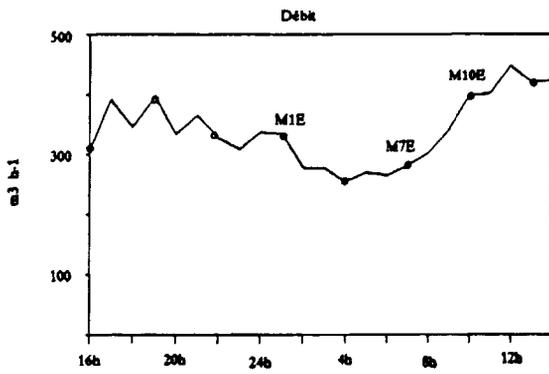
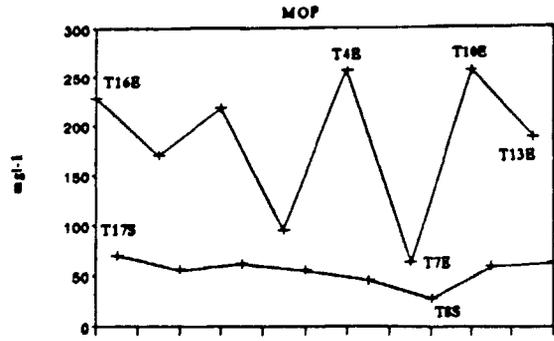
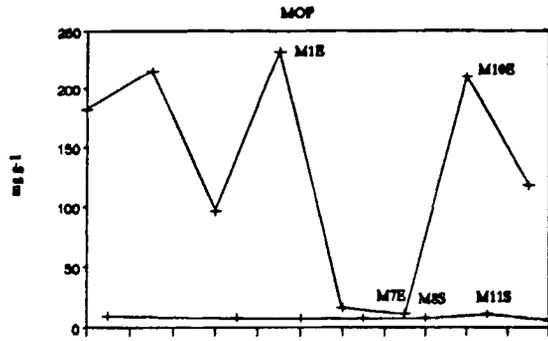
## LES ACIDES GRAS ET LES STEROLS DANS LES EFFLUENTS URBAINS DOMESTIQUES

Les travaux consacrés aux acides gras dans les effluents urbains domestiques ont été, jusqu'à présent, limités à quelques acides gras (Walker, 1961; Viswanathan, 1962; Farrington et Quinn, 1973b; Pierson, 1976). De même, les études sur les stérols ont été le plus souvent restreintes au cholestérol et au coprostanol (Murtaugh et bunch, 1967; Kirchmer, 1971; Taback et al., 1972; etc...). L'ensemble des données ainsi rassemblées donne une connaissance partielle de la composition en acides gras et en stérols de la matière organique anthropogénique. Il nous a donc paru indispensable de commencer notre étude sur le devenir de cette matière organique en étudiant de façon détaillée la composition en acides gras et en stérols des effluents domestiques provenant de différentes stations d'épuration. Les variations journalières de la concentration et de la composition en acides gras et en stérols ont été suivies, en entrée et en sortie de stations, au cours de cycles de 24 h.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus dans les stations de Morlaix et de Toulon. Ces stations traitent les effluents de villes de moyenne importance et peu industrialisées. Les différences induites par les traitements utilisés (composition de l'effluent épuré, taux d'abattement entre l'entrée et la sortie) sont discutées. Une estimation des flux de composés lipidiques rejetés dans l'estuaire de Morlaix et la rade de Toulon est aussi présentée. Quelques résultats concernant la station d'épuration de Brest-ZUP dont les caractéristiques sont identiques à celles de Morlaix (tableau 8) sont également rapportés.

Morlaix

Toulon



o : Echantillons constituant l'échantillon moyen ME<sub>m</sub>

o : Echantillons utilisés pour l'échantillon moyen TE<sub>m</sub>

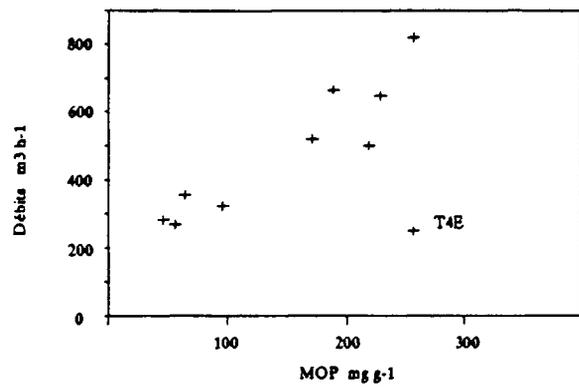
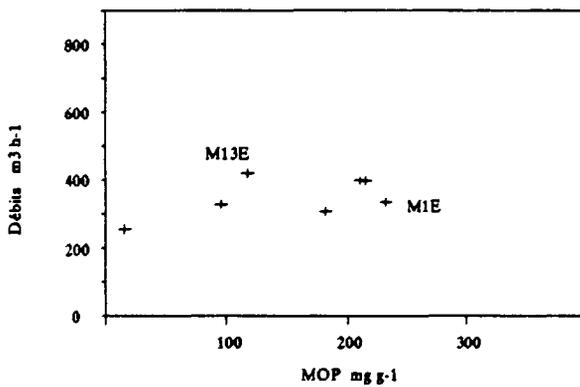
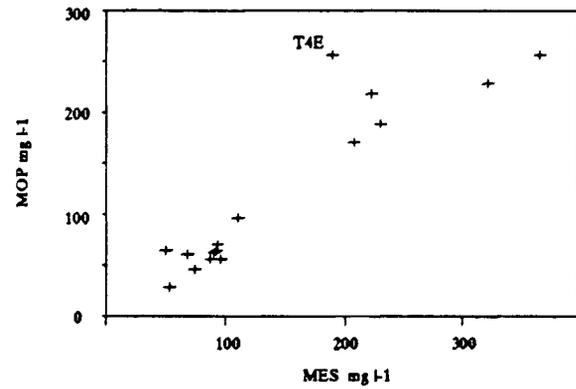
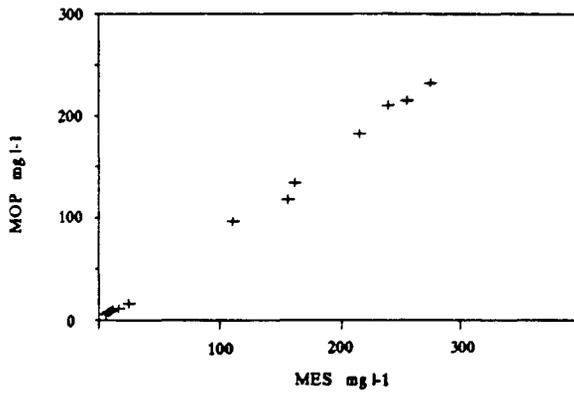


figure 11 : Cycle journalier de la matière organique particulaire (MOP) et du débit d'entrée. Corrélations MOP / Débit et MOP / MES (matières en suspension) dans les stations de Morlaix et Toulon (MOP et MES d'après Aminot et al, 1986 et 1989)

## 1 - VARIATIONS JOURNALIERES DU DEBIT ET DE LA CHARGE PARTICULAIRE DES EFFLUENTS BRUTS.

le tableau 8 rappelle, de façon schématique, les principales caractéristiques des stations d'épuration de Morlaix et Toulon décrites chapitre II; il présente également la station d'épuration de Brest où quelques échantillons ont été prélevés.

	TOULON	MORLAIX	BREST
Mode de traitement	chimique floculation	biologique Boues activées	biologique Boues activées
Situation de l'émissaire	Sous-marin	Estuaire amont	Estuaire amont
Nombre d'habitants raccordés	65000	21000	33000
Débit moyen (m <sup>3</sup> /h)	550	350 (205 + 145 by-passés)	200
Temps de résidence moyen	3h (2-8)	11h (10-16)	12h

Tableau 8 : Caractéristiques des stations d'épuration

Les effluents domestiques connaissent des variations de débit qui sont fonction des activités humaines. Un cycle journalier type montre des valeurs fortes durant la journée, avec un maximum en fin de matinée (10-12h) et en soirée (20-22h), et des valeurs faibles durant la nuit. Les variations de la matière en suspension (MES), de la matière organique (MOP) et des lipides totaux (MOES) sont en général similaires aux variations de débit (Aminot et al, 1986; Metcalf and Eddy, 1979)).

### 1-1 : La station de Morlaix.

Le débit de l'effluent brut arrivant à la station de Morlaix varie de 260 à 450 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>. Il présente un minimum à 4h du matin et deux maxima, l'un à 13h, l'autre à 19h (fig.11). Les variations des MES, de la MOP et des MOES sont similaires mais présentent deux anomalies par rapport aux débits (tableau 9, fig.11). La première anomalie, à 1h du matin, se traduit par un maximum de charge particulière et correspond vraisemblablement au passage dans la station des eaux usées d'un abattoir. Entre 10h et 14h, l'augmentation du débit est associée à une diminution de la charge organique particulière qui est sans doute diluée par une quantité importante d'eau de pluie (fig.11).

MORLAIX							TOULON						
M.E.S *	M.O.P *	M.O.P.E.S *	DEBIT **	% A.Gras	% stérols		M.E.S *	M.O.P *	MOES *	DEBIT **	% A.Gras	% Stérols	
<b>ENTREE</b>							<b>ENTREE</b>						
M16E	215	182	127	306	-	-	T16E	322	228	91	647	7.0	0.6
M19E	255	215	153	396	-	-	T19E	207	170	28	518	-	-
M22E	111	96	25	327	-	-	T22E	222	218	61	499	-	-
M1E	275	232	69	334	-	-	T1E	110	96	26	322	-	-
M4E	25	16	4	254	-	-	T4E	189	256	87	248	26.8	0.9
M7E	17	11	4	281	12.7	1.4	T7E	50	64	13	355	11.0	0.8
M10E	239	210	49	397	10.0	1.4	T10E	367	256	63	820	16.0	1.7
M13E	156	118	48	419	-	-	T13E	230	188	54	664	13.0	0.8
ME <sub>m</sub>	162	134	60	340	12.2	1.0	TE <sub>m</sub>	212	185	53	509	17.0	1.1
<b>SORTIE</b>							<b>SORTIE</b>						
M17S	10.4	9.3	3	390	-	-	T17S	93	70	21	525	15.7	0.8
M20S	-	-	19	333	-	-	T20S	87	56	22	608	-	-
M23S	8.0	7.8	2	308	-	-	T23S	90	62	21	437	-	-
M2S	8.6	7.4	31	277	-	-	T2S	96	56	21	268	-	-
M5S	8.1	7.6	16	269	-	-	T5S	74	46	19	280	-	-
M8S	8.0	7.8	9	302	6.0	1.3	T8S	53	28	13	613	21.4	0.8
M11S	11.6	10.8	11	401	6.5	0.7	T11S	68	60	17	808	-	-
M14S	6.2	5.8	3	421	-	-	T14S	92	64	27	739	20.3	0.8
MS <sub>m</sub>	8.7	8.1	9	340	7.4	1.1	TS <sub>m</sub>	82	55	20	534	18.2	0.8

Tableau 9 : Variations journalières de quelques paramètres dans les stations d'épuration de Morlaix et de Toulon ( MES : matières en suspension, MOP : matière organique particulaire, MOPES : matière organique particulaire extractible par les solvants, MOES : matière organique totale extractible par les solvants (\* : exprimés en mg l<sup>-1</sup>; \*\* : exprimés en m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>; % par rapport à la MOP ; les données de MES, MOP, MOES et MOPES ont été fournies par A. Aminot et G. Bodennec , IFREMER, Brest)

	TOULON						MORLAIX			BREST-ZUP	
	T16E	T4E	T7E	T10E	T13E	Moyenne	M7E	M10E	Mim	B8E	B11E
14:0	2.8	2.1	3.6	3.3	5.0	3.4	3.4	4.3	3.3	4.4	3.9
15:0	0.7	0.3	0.6	0.8	0.9	0.7	0.7	0.9	0.7	0.8	1.0
16:0	24.0	22.2	18.7	26.0	19.9	22.2	26.3	24.4	27.3	23.1	22.4
17:0	1.1	0.4	0.6	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.9
18:0	15.1	9.7	14.3	17.1	12.0	13.6	15.5	19.0	17.7	16.8	19.5
20:0	2.2	0.6	1.1	1.4	1.5	1.4	0.6	0.9	0.6	1.0	0.9
22:0	2.3	0.8	1.0	1.0	1.3	1.3	0.8	0.6	0.6	0.7	0.8
24:0	1.0	0.4	0.5	0.4	0.6	0.6	0.5	0.5	0.4	0.5	0.5
iso + antéiso	1.7	0.9	1.5	2.3	1.9	1.7	1.3	2.0	1.3	1.3	2.8
16:1(n-9)	0.4	0.3	0.7	0.6	0.8	0.6	0.8	0.7	0.6	0.9	1.1
16:1(n-7)	1.4	2.2	3.3	2.5	2.8	2.4	3.4	2.4	2.4	2.4	3.4
18:1(n-9)	28.6	26.8	24.6	21.3	24.2	25.1	23.6	24.3	28.7	26.3	22.3
18:1(n-7)	3.5	4.1	5.7	5.0	4.2	4.5	3.2	5.0	4.4	4.8	5.6
18:2(n-6)	10.9	26.6	18.7	15.1	18.4	17.9	12.0	9.0	10.6	14.5	13.9
18:3(n-3)	0.1	0.7	0.6	0.2	1.5	0.6	0.5	0.9	0.8	0.8	0.7
20:4(n-6)	tr	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	tr	0.1	0.2
20:5(n-3)	tr	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	tr	tr	tr	0.1
22:6(n-3)	tr	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	tr	tr	tr	0.1
Saturés	49.3	36.6	40.3	50.7	42.0	43.8	48.5	51.4	51.2	48.0	49.9
Ramifiés	1.7	0.9	1.5	2.3	1.9	1.7	1.3	2.0	1.3	1.3	2.8
Monoinsaturés	33.9	33.3	34.3	29.4	32.0	32.6	31.0	32.5	36.1	35.1	32.4
Polyinsaturés	11.0	27.5	19.4	15.8	20.3	18.8	12.7	10.1	11.4	15.6	14.9
Total acides gras (mg l-1)	16	68	7	42	25	32	1.4	21	16.4	19.0	33.0
Total acides gras (mg g-1 MES)	50	360	140	114	109	151	82	88	101		

Tableau 10 : Acides gras particulières dans les effluents urbains non traités  
(exprimés en % du total des acides gras ; tr < 0,1 %)

	TOULON						MORLAIX			BREST	
	T16E	T4E	T7E	T10E	T13E	Moyenne	M7E	M10E	MEem	B8E	B11E
Cholestérol	30.2	23.4	30.0	23.4	26.0	25.0	26.5	25.1	38.0	21.5	27.0
Campestérol	**	**	**	**	**	**	4.6	3.1	3.5	2.5	3.6
Stigmastérol	2.3	11.5	4.0	3.6	1.4	4.8	2.6	1.4	1.3	tr	1.1
βSitostérol	8.5	9.6	8.0	8.3	7.5	8.5	11.3	9.2	7.8	7.3	7.0
Coprostanol	45.0	43.1	44.0	50.0	43.2	46.5	39.7	45.4	35.8	48.4	45.0
24-Méthylcoprostanol	*	*	*	*	*	*	3.3	2.7	2.8	3.8	3.2
24-Ethylcoprostanol	14.0	12.4	14.0	14.7	21.9	15.14	11.9	13.2	10.6	16.6	12.6
5β-Stanols	59.0	55.5	58.0	64.7	65.1	61.6	54.9	61.4	49.2	68.8	60.8
COPR/CHOL	1.5	1.8	1.5	2.1	1.7	1.8	1.5	1.8	0.9	2.3	1.7
24ET/βSITO	1.2	0.9	1.2	1.2	2.0	1.2	1.1	1.4	1.4	2.3	1.8
Total stérols (mg l <sup>-1</sup> )	1.29	2.18	0.50	4.48	1.46	1.98	0.15	2.95	1.33	2.36	6.18
Total stérols (mg g <sup>-1</sup> MES)	4.01	12.11	10.00	12.21	6.34	9.34	8.82	12.34	8.21		

Tableau 11 : Composition relative en stérols particuliers des effluents urbains non traités (exprimée en % par rapport au total des stérols particuliers)

(tr : < 1 %; \* : inclus dans les valeurs de cholestérol; \*\* : inclus dans les valeurs de 24-ET coprostanol)

	NON TRAITE			TRAITE	
	T10E	M7E	ME <sub>m</sub>	T11S	MS <sub>m</sub>
14:0	2.2	4.4	3.8	3.1	6.8
15:0	0.5	1.4	0.7	0.6	2.7
16:0	16.4	22.3	22.3	16.1	32.6
17:0	0.4	0.3	0.5	0.5	1.4
18:0	8.1	14.3	12.7	7.8	19.0
20:0	0.7	0.6	0.5	0.7	1.4
22:0	1.2	0.8	0.6	0.7	1.4
24:0	0.3	0.8	0.5	0.3	1.4
iso+antéiso	1.0	1.9	1.6	1.3	2.7
16:1(n-9)	0.9	2.8	1.5	1.1	2.7
16:1(n-7)	1.7	1.4	2.3	1.8	2.7
18:1(n-9)	30.5	24.8	32.0	29.5	16.3
18:1(n-7)	2.0	1.7	2.6	2.0	1.4
18:2(n-6)	29.2	18.5	17.4	28.4	6.8
18:3(n-3)	1.0	0.8	1.2	1.0	0.6
20:4(n-6)	0.1	tr	0.4	0.1	0.1
20:5(n-3)	0.2	tr	0.1	0.1	0.1
22:6(n-3)	tr	tr	tr	0.2	tr
Saturés	29.8	44.9	41.5	29.7	66.5
Ramifiés	1.0	1.9	1.1	1.3	2.7
Monoinsaturés	35.2	30.6	38.3	34.5	23.1
Polyinsaturés	30.7	19.3	19.1	29.9	7.7
Total acides gras (mg l-1)	7.7	0.36	2.5	7.0	0.07

Tableau 12 : Composition relative en acides gras dissous des effluents urbains traités et non traités  
(exprimée en % par rapport au total des acides gras dissous, T : Toulon; M : Morlaix  
tr : < 0,1 % )

	EFFLUENT NON TRAITE				EFFLUENT TRAITE		
	TOULON		MORLAIX		TOULON		MORLAIX
	T16E	T10E	M7E	ME <sub>m</sub>	T17S	T11S	MS <sub>m</sub>
Cholestérol	48.8	42.3	52.2	62.0	40.5	36.9	44.0
Campestérol	**	**	6.7	1.3	**	**	2.0
Stigmastérol	14.6	5.8	4.4	1.9	6.3	10.8	10.0
βSitosolérol	7.3	9.6	23.3	8.9	12.7	9.2	22.0
Coprostanol	29.3	30.8	13.3	21.5	30.4	33.8	10.0
24-Méthylcoprostanol	*	*	tr	tr	*	*	1.0
24-Ethylcoprostanol	9.8	11.5	tr	3.8	10.1	9.2	10.0
5β-Stanois	39.1	42.3	13.3	25.3	40.5	44.0	20.0
COPR / CHO	0.6	0.7	0.3	0.4	0.8	0.9	0.2
24ET./βSITO.	1.3	1.2	-	0.4	0.8	1.0	0.5
Total stérols (mg l <sup>-1</sup> )	0.410	0.520	0.018	0.079	0.395	0.325	0.005

Tableau 13 : Composition relative en stérols dissous des effluents traités et non traités (exprimée en % par rapport au total des stérols dissous)  
(tr : < 1 % ; \* : inclus dans les valeurs de cholestérol; \*\* : inclus dans les valeurs de 24-éthyl coprostanol)

### **1-2 : Toulon.**

Les 21 et 22 juin, le débit de l'effluent de Toulon-Est varie de 250 à 820 m<sup>3</sup> (tableau 9). Ces variations sont typiques des effluents urbains mais le maximum de 20h est peu marqué. Une forte anomalie de charge organique particulaire est observée à 4h du matin (fig.11).

## **2 - COMPOSITION LIPIDIQUE DES EFFLUENTS BRUTS.**

### **2-1 : Caractéristiques des effluents bruts.**

Les résultats présentés dans les tableaux 10 à 13 montrent que, dans les effluents bruts, les concentrations en acides gras et stérols particuliers et dissous peuvent être extrêmement variables: de 1,4 à 21 mg l<sup>-1</sup> à Morlaix et de 7 à 68 mg l<sup>-1</sup> à Toulon pour les acides gras particuliers; de 0,1 à 3 mg l<sup>-1</sup> à Morlaix et de 0,5 à 4,5 mg l<sup>-1</sup> à Toulon en ce qui concerne les stérols particuliers. La grande variabilité des concentrations est liée, comme celle de la charge organique, à la variabilité des débits et donc à l'activité ménagère; elle peut aussi être renforcée par des activités industrielles locales. Quand les résultats sont exprimés en mg g<sup>-1</sup> de MES, (tableau 10), le facteur de variation n'est plus que de l'ordre de trois à Toulon et de 1,2 à Morlaix. Sur l'ensemble d'un cycle journalier, les acides gras représentent 10 % de la matière organique particulaire (MOP) dans l'effluent de Morlaix, 17 % de la MOP dans l'effluent de Toulon. A Morlaix comme à Toulon, les stérols particuliers constituent en moyenne 1 % de la MOP, avec un intervalle de variations qui est compris entre 0,6 et 1,7 % (SD = 0,31).

La composition en acides gras et en stérols des trois effluents bruts étudiés présente des caractéristiques très marquées. Trois points importants peuvent être soulignés:

a) **La prédominance de la fraction particulaire.** Les composés lipidiques se trouvent essentiellement dans la phase particulaire qui contient environ 80 % des acides gras et stérols totaux. Ce résultat est lié au caractère hydrophobe des molécules lipidiques.

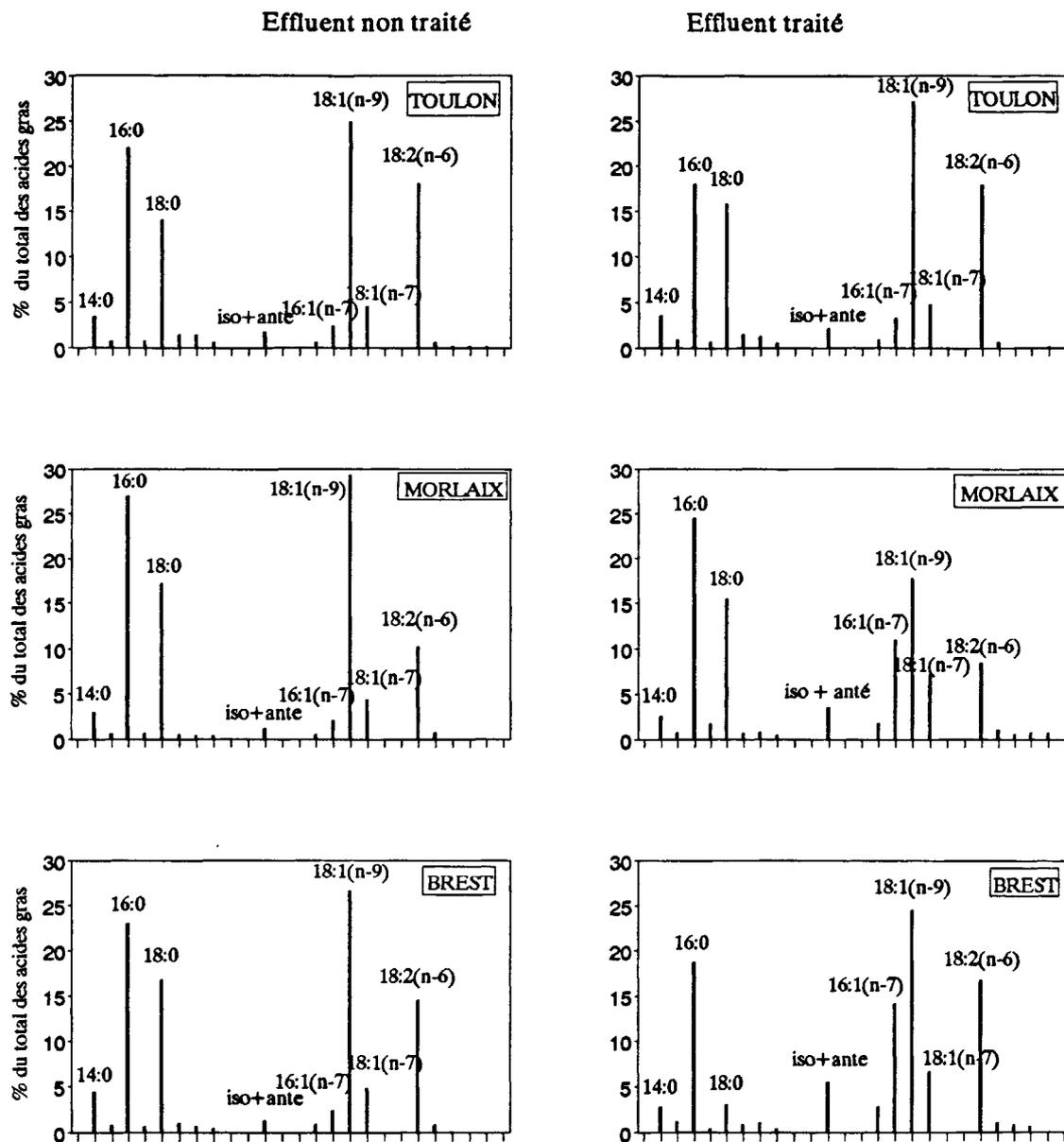


Figure 12 : Acides gras particulières dans les effluents traités et non traités des stations d'épuration de Morlaix, Toulon et Brest

**b) La prédominance de quatre acides gras.** La fraction acides gras particulières (tableau 10, fig.12) est dominée par quatre composés. Il s'agit du 16:0, du 18:0, du 18:1(n-9) et du 18:2(n-6) qui constituent à eux quatre, 75 à 85 % des acides gras totaux. Ces acides gras sont les composants essentiels des huiles végétales ou des graisses animales (Gunstone, 1967; Wolff, 1968; Ségura, 1988) ainsi que des lipides fécaux (William, 1960). De nombreux autres composés sont présents dans la fraction acides gras. Dans la plupart des cas, ils représentent individuellement moins de 2 % des acides gras totaux (tableau 10). Cependant les concentrations en 14:0, 16:1(n-7) et 18:1(n-7) sont sensiblement plus élevées (entre 2 et 5 %; tableau 10). Ces acides gras témoignent de l'importance de la biomasse bactérienne dans laquelle ils sont en général présents en forte concentration (Boon et al., 1977; Volkman et al., 1980; Gillian et Hogg, 1984).

**c) La prédominance de deux stérols.** Le coprostanol et le cholestérol qui sont les principaux stérols fécaux (Eneroth et al., 1964), dominent largement la fraction stérols (fig.13) et peuvent constituer à eux deux plus de 80 % des stérols totaux (tableau 12). Les 5 $\beta$ -stanols (c.à d. le coprostanol, le 24-méthylcoprostanol et le 24-éthylcoprostanol, cf fig.3), d'origine spécifiquement fécale, représentent 40 à 60 % des stérols totaux. Le pourcentage de  $\beta$ sitostérol est en général compris entre 7 et 10 % tandis que le campestérol (3-4 %) et le stigmastérol (1-5 %) sont peu importants.

## **2-2 : Variations entre les phases particulaire et dissoute.**

La composition particulière en acides gras et stérols décrite au paragraphe précédent est commune aux phases dissoute et particulaire avec cependant quelques différences (fig.12 et 14). Le caractère anthropogénique, lié notamment aux taux de 5 $\beta$ -stanols et de 18:0 plus spécifiques des matières fécales, est plus affirmé en phase particulaire (40 % de 5 $\beta$ -stanols en phase dissoute et 50-60 % en phase particulaire). Par contre, les composés insaturés tels que le 18:1(n-9), le 18:2(n-6) ou le cholestérol sont relativement plus importants en phase dissoute (tableaux 12 et 13).

En phase particulaire, le rapport coprostanol/cholestérol (COPR/CHO) est nettement supérieur à 1 (1,5-1,8). Il en est de même pour le rapport 24-éthylcoprostanol/ $\beta$ -sitostérol (24ET/BSITO). Ce dernier est en général inférieur au rapport COPR/CHO mais connaît les mêmes variations. Dans la matière organique "naturelle", ces rapports sont très faibles puisque les 5 $\beta$ -stanols sont quasi-inexistants (Walker et al., 1982). On peut donc dire que des rapports 5 $\beta$ -stanol/stérol supérieurs à 1

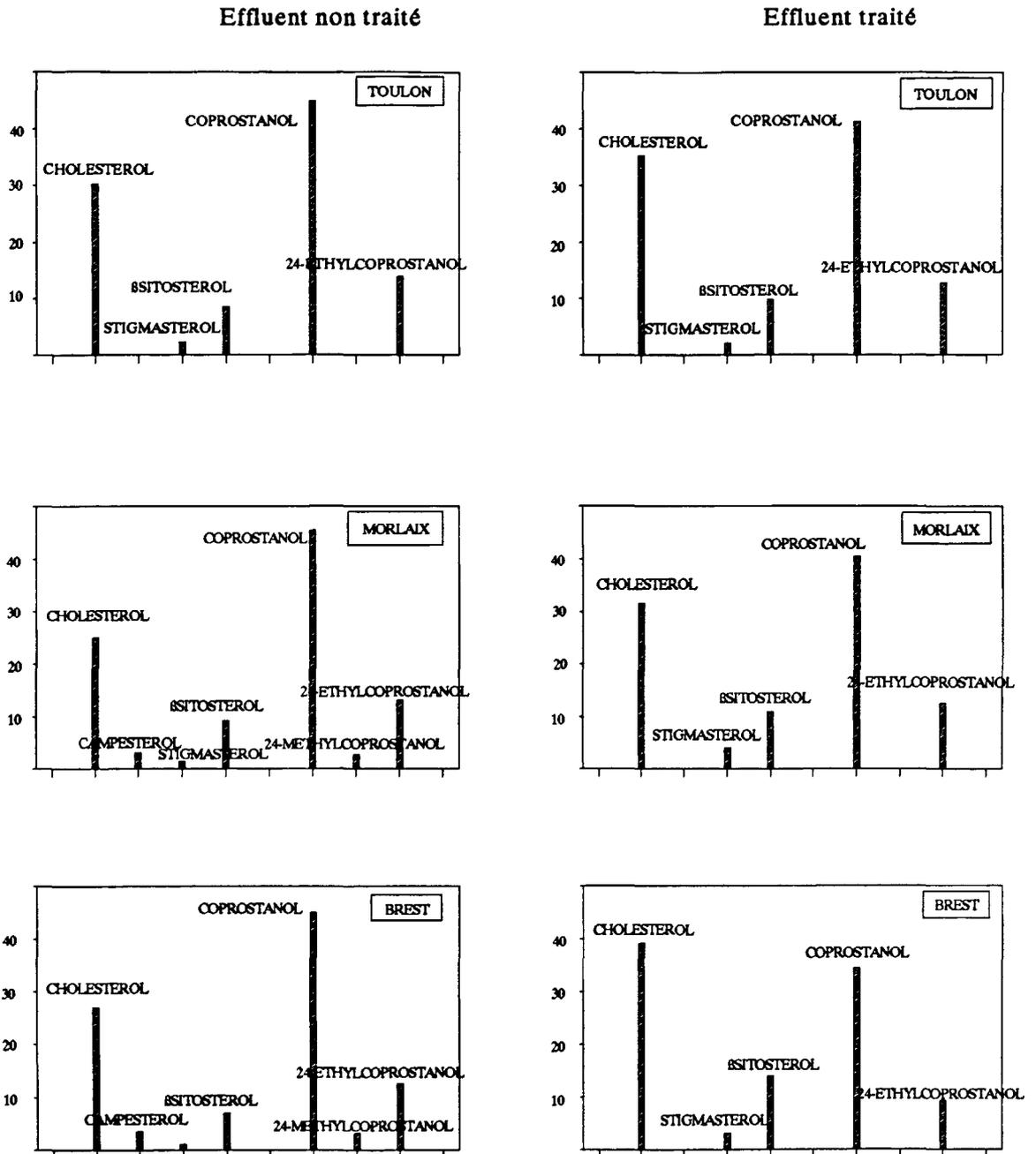


Figure 13 : Stérols particuliers dans les effluents traités et non traités des stations d'épuration de Morlaix, Toulon et Brest (exprimés en % du total des stérols)

ou voisins de 1, sont une particularité de la MOP des effluents urbains, et plus généralement un indice de pollution fécale.

**2-3 : Variations liées à l'introduction d'eaux usées non domestiques dans les réseaux de collecte.**

Quelques différences mineures existent d'un effluent à l'autre, et pour un même effluent, d'un moment à l'autre du cycle journalier. Elles tiennent essentiellement aux quantités relatives d'huiles végétales, graisses animales ou matières fécales transportées par l'effluent. Il apparaît ainsi que les pourcentages de coprostanol et de 18:0, plus représentatifs des fécès, sont plus importants lors du maximum du matin (T10E, M10E, B11E, tableaux 10 et 12). Certains échantillons présentent une composition en acides gras ou en stérols nettement différentes de la composition moyenne et permettent de déceler l'arrivée, à la station, d'eaux usées particulières provenant sans doute d'une entreprise locale. C'est le cas de l'échantillon T4E (tableau 10), spécialement riche en acide linoléique et en stigmastérol. Le rapport COPR/CHO de 0,9 obtenu dans l'échantillon moyen MEm s'explique également par le passage dans la station de Morlaix et au moment du prélèvement de 1h du matin (M1E), d'effluents d'abattoir, riches en graisses animales et donc en cholestérol. Le passage dans les stations de ces eaux usées aux caractéristiques particulières est en général détecté par une augmentation de la concentration en MOP (ou MES) alors que le débit reste faible (fig.11). La composition en stérols des boues de la station de Morlaix ainsi que celle des sédiments collectés à proximité des émissaires de Morlaix et de Toulon montrent que ces eaux usées particulières n'ont qu'une influence limitée sur la composition générale des effluents (tableau 14).

	BOUES (a)	S1 (b)	S B10 (c)	E1 (d)	E2 (e)
Cholestérol	31	26	24	22	31
Campestérol	3	5	2	3	3
Stigmastérol	2	3	2	2	1
βsitostérol	9	24	8	7	9
Coprostanol	45	30	50	51	44
24-Méthylcoprostanol		2	3	3	3
24-Ethylcoprostanol	10	10	12	12	10
COPR / CHO	1.5	1.2	2.1	2.6	1.4

Tableau 14 : Stérols particuliers dans les boues de la station de Morlaix (a), dans des sédiments proches des émissaires de Morlaix (b) et de Toulon (c), dans les effluents de Morlaix (d) et de Toulon (e); exprimés en % du total des stérols particuliers.

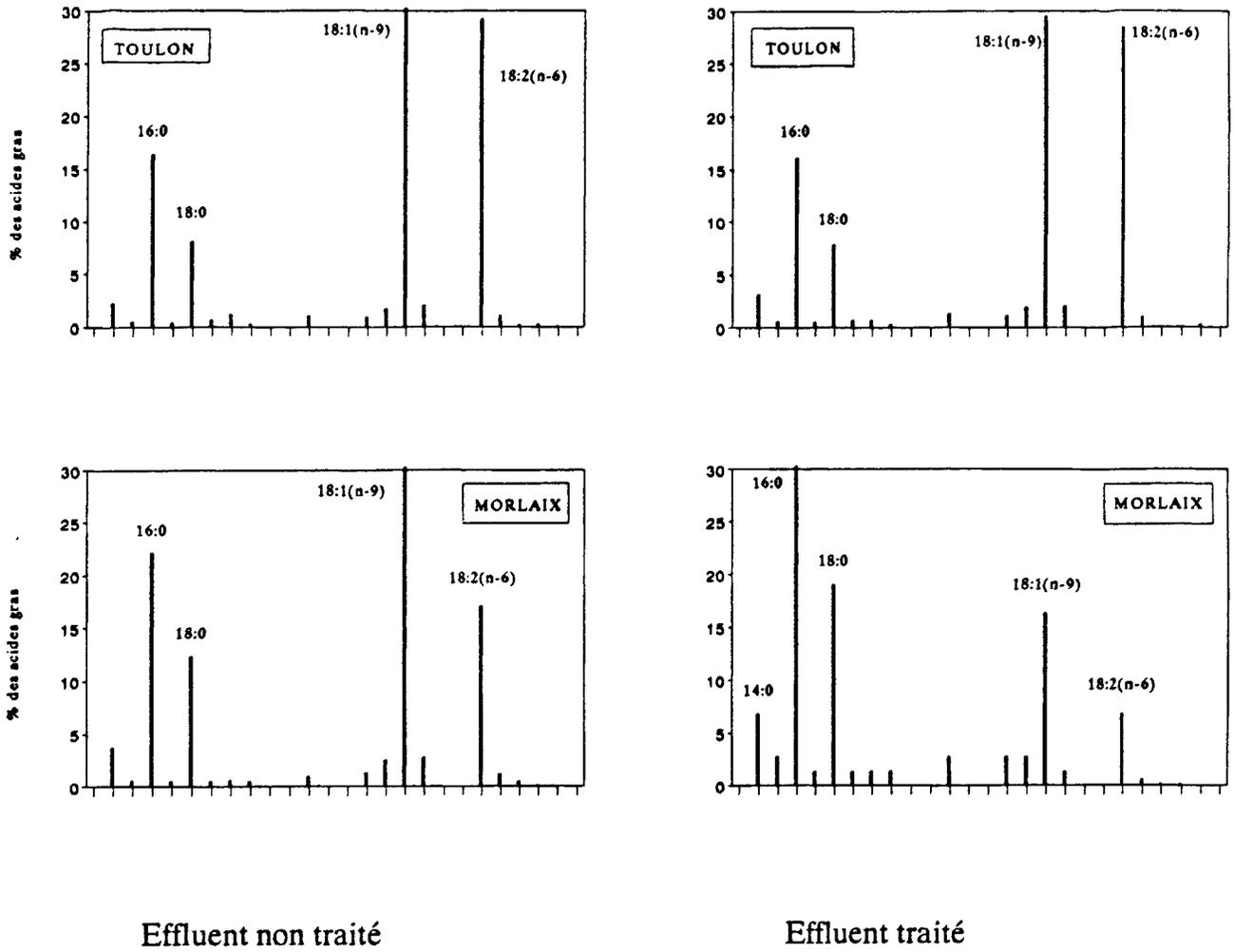


Figure 14 : Acides gras dissous dans les effluents traités et non traités des stations d'épuration de Toulon et Morlaix.

### **3 - EFFETS DU TRAITEMENT SUR LES COMPOSES LIPIDIQUES DES EFFLUENTS URBAINS.**

#### **3-1 : Effets du traitement sur les concentrations en acides gras et stérols; efficacité de la station.**

En sortie de station, les concentrations en acides gras et en stérols, exprimées en mg l-1 sont nettement moins élevées qu'en entrée et varient peu durant le cycle journalier (tableaux 15 et 16). Exprimées en mg g-1 MES, les concentrations de sortie sont du même ordre de grandeur que les concentrations d'entrée.

Les taux d'abattement des composés lipidiques ont été calculés selon la formule  $T = 100 - [(As/Ae) \times 100]$  où As est la concentration moyenne de sortie et Ae la concentration moyenne d'entrée de chaque paramètre. L'examen des résultats (tableau 17) fait ressortir deux points :

- Le traitement biologique s'avère globalement plus efficace que le traitement physico-chimique pour l'élimination des composés lipidiques. A Morlaix, le taux d'abattement est de 91 % pour les acides gras totaux et de 93 % pour les stérols totaux. A Toulon, il n'est que de 57 % pour les acides gras totaux et de 70 % pour les stérols totaux.

- Le traitement physico-chimique affecte peu les concentrations en composés dissous. Les taux d'abattement ne sont que de 10 % pour les acides gras dissous et 30 % pour les stérols dissous alors qu'ils atteignent 70 % pour les acides gras particuliers et 80 % pour les stérols particuliers. Le traitement physico-chimique consiste, rappelons-le, en une élimination du matériel particulaire par floculation. Les composés dissous seraient susceptibles de s'adsorber sur les floculats, mais ce phénomène est, semble-t-il, limité. Dans le cas du traitement biologique, les taux d'abattement sont équivalents dans les deux phases: 91 et 93 % pour les acides gras et stérols particuliers, 97 et 96 % pour les acides gras et stérols dissous. La dégradation bactérienne sur boues activées permet une très bonne élimination des composés dissous et elle est plus performante que la floculation pour le traitement des composés particuliers. Des résultats analogues, concernant le carbone organique ont été établis par Aminot et al. (1986a et 1989).

D'une manière générale, le pourcentage de stérols particuliers dans la matière organique n'est pas modifiée par le traitement, qu'il soit biologique ou physico-chimique, et reste voisin de 1 %. Le pourcentage d'acides gras dans la MOP est

	TOULCN				MORLAIX			BREST-ZUP	
	T17S	T8S	T14S	Moyenne	M8S	M11S	MSm	B9S	B12S
14:0	4.8	2.5	3.3	3.5	2.6	3.0	2.7	3.2	2.8
15:0	1.1	0.5	0.9	0.8	0.9	0.9	0.8	1.1	1.2
16:0	17.6	15.4	20.9	18.0	19.8	22.8	24.3	15.3	18.7
17:0	0.9	0.4	0.7	0.6	0.4	1.2	1.5	0.5	0.4
18:0	19.6	9.7	18.1	15.8	12.0	15.4	15.4	3.6	3.1
20:0	1.7	1.0	1.7	1.4	0.4	1.3	0.8	1.1	0.9
22:0	1.3	0.8	1.6	1.3	1.3	0.6	0.9	0.3	1.1
24:0	0.6	0.3	0.6	0.5	0.7	0.6	0.6	0.2	0.4
iso + ant éiso	2.3	2.0	2.0	2.1	5.7	3.3	3.9	6.0	5.5
16:1(n-9)	0.9	0.5	1.2	0.9	2.4	1.3	1.9	3.0	2.8
16:1(n-7)	2.4	4.6	2.8	3.3	13.0	8.1	11.2	11.4	13.8
18:1(n-9)	32.9	25.8	22.7	27.1	13.0	17.2	17.5	26.6	23.6
18:1(n-7)	5.3	4.9	4.2	4.8	6.7	4.8	7.0	5.5	6.4
18:2(n-6)	8.4	28.5	16.8	17.9	8.7	8.2	8.7	18.1	16.7
18:3(n-3)	0.3	0.7	0.9	0.6	tr	1.8	1.0	1.7	1.0
20:4(n-6)	tr	0.1	0.1	0.1	tr	0.6	0.5	1.1	0.8
20:5(n-3)	tr	0.1	0.1	0.1	tr	0.7	0.7	0.8	0.7
22:6(n-3)	tr	0.1	0.2	0.1	0.2	0.7	0.7	0.4	0.1
Saturés	47.6	30.7	47.7	42.0	38.0	45.8	46.9	25.2	28.6
Ramifiés	2.3	2.0	2.0	2.1	5.7	3.3	3.9	6.0	5.5
Monoinsaturés	41.4	35.8	30.8	36.0	35.2	31.3	37.5	46.9	46.4
Polyinsaturés	8.7	29.5	18.0	18.7	8.9	12.1	11.7	21.9	19.4
Total acides gras (mg l-1)	11	6	13	10	0.5	0.7	1.6	1.3	1.1
Total acides gras (mg g-1 MES)	118	113	141	122	62	60	184		

Tableau 15 : Composition relative en acides gras particulières des effluents urbains traités (exprimée en % par rapport au total des acides gras particulières ( tr : < 0,1 %))

					MORLAIX			BREST	
	T17S	T8S	T14S	Moyenne	M8S	M11S	MSm	B9S	B12S
Cholestérol	34.5	33.3	35.3	34.4	37.3	31.6	36.6	39.1	24.4
Campestérol	**	**	**	**	2.9	tr	1.7	tr	3.9
Stigmastérol	3.4	4.8	2.1	3.4	4.2	4.0	4.1	3.1	6.3
BSitostérol	12.1	14.3	9.8	12.1	14.2	11.0	13.7	14.1	37.8
Coprostanol	37.9	38.1	41.2	39.1	29.7	40.5	34.7	34.4	14.2
24-Méthylcoprostanol	*	*	*	*	tr	tr	tr	tr	tr
24-Ethylcoprostanol	12.1	9.5	12.8	11.1	11.4	12.6	9.2	9.3	13.4
5B-Stanols	50.0	48.0	54.0	50.0	41.0	53.0	44.0	44.0	27.0
COPR / CHOL	1.1	1.1	1.2	1.1	0.8	1.3	1.0	0.9	0.6
24ET / BSITO	1.0	0.7	1.3	0.9	0.8	1.1	0.7	0.7	0.4
Total stérols (mg l-1)	0.6	0.21	0.51	0.44	0.10	0.08	0.09	0.06	0.13
Total stérols (mg g-1 MES)	6.24	3.96	5.54	5.36	12.50	6.89	10.34		

Tableau 16 : Composition relative en stérols particuliers des effluents urbains traités. (exprimée en % par rapport au total des stérols particuliers)

(tr : < 1 % ; \* : inclus dans les valeurs de cholestérol; \*\* : inclus dans les valeurs de 24-éthyl coprostanol)

nettement réduit lors du traitement par boues activées puisqu'il décroît de 12 à 7 %; il n'est pas modifié de manière significative lors du traitement physico-chimique (tableau 9).

### **3-2 : Effets du traitement sur la composition relative en acides gras et stérols.**

#### **3-2-1 : le traitement biologique.**

Le traitement biologique génère des modifications dans la composition des fractions acides gras et stérols. Les pourcentages de 16:1(n-7), de 18:1(n-7) et d'acides gras ramifiés en iso et antéiso montrent une nette augmentation en phase particulaire (+9, +2,6, +2,6 % respectivement, tableaux 10 et 15). Une baisse sensible des pourcentages de composés insaturés dissous (18:1(n-9) et 18:2(n-6), tableau 11) est également observée. Ces modifications sont liées aux processus de dégradation des composés lipidiques, qui compte-tenu des temps de séjours relativement longs, peuvent se dérouler dans les bassins de boues activées. La baisse des pourcentages de 5 $\beta$ -stanols et des rapports COPR/CHO et 24ET/ $\beta$ SITO (tableaux 12 et 16) peut s'expliquer par l'élimination sélective de certaines particules anthropogéniques mais aussi par la formation de cholestérol et de  $\beta$ -sitostérol pendant la dégradation (cf chapitre IV). Globalement, l'empreinte caractéristique des effluents bruts est sensiblement atténuée, surtout dans la fraction acides gras.

#### **3-2-2 : le traitement physico-chimique.**

Le traitement physico-chimique ne modifie pas de manière significative la composition relative des fractions acides gras (tableaux 10 et 15). Le temps de transit du matériel anthropogénique dans la station (3 heures environ) étant relativement court, la décroissance du rapport COPR/CHO en phase particulaire (tableau 12 et 16) peut être attribuée à une meilleure élimination de certaines particules, vecteurs des matières fécales, plutôt qu'à une production de cholestérol au cours des processus de dégradation (cf. chap.IV). Globalement l'effluent épuré conserve les mêmes caractéristiques que l'effluent brut.

		CONCENTRATIONS MOYENNES (mg l-1)						EFFICACITE DU TRAITEMENT (%)			FLUX (kg j-1) *		
		EFFLUENT BRUT											
		PARTIC.	DISSOUS	TOTAL	PARTIC.	DISSOUS	TOTAL	PARTIC.	DISSOUS	TOTAL	PARTIC.	DISSOUS	TOTAL
<b>ACIDES GRAS</b>											** ( 57	8.7	66)
	MORLAIX	16.4	2.5	18.9	1.6	0.07	1.7	90	97	91	7.9	0.3	8.2
	TOULON	31.5	7.7	39.2	9.9	7.0	16.9	69	9	57	131	92	223
	BREST	26.0	-	-	1.2	-	-	95	-	-	6	-	-
<b>STEROLS</b>											** ( 4.6	0.3	4.8)
	MORLAIX	1.3	0.08	1.4	0.09	0.005	0.1	93	94	93	0.4	0.02	0.4
	TOULON	2.0	0.46	2.5	0.44	0.36	0.8	78	22	68	5.8	4.8	10.6
	BREST	4.3	-	-	0.10	-	-	98	-	-	0.5	-	-

Tableau 17 : Concentrations, taux d'abattement et flux de composés lipidiques dans les stations de Morlaix, Toulon et Brest. (\* les flux sont calculés selon la formule :  $F = Q * C$  ; Q = flux journalier, C = concentration moyenne des effluents; \*\*: flux calculés en tenant compte du by-pass)

#### 4 - RELATION ENTRE 5 $\beta$ -STANOLS ET MATIERE ORGANIQUE DANS LES EFFLUENTS URBAINS.

Si  $C_{MOAP}$  est la concentration en MOAP,  $C_{5\beta}$  la concentration en 5 $\beta$ -stanols,  $k_1$  le pourcentage de 5 $\beta$ -stanols par rapport aux stérols particuliers et  $k_2$  le pourcentage de stérols par rapport à la matière organique particulaire

$$C_{MOAP} = C_{5\beta} \times 100/k_1 \times 100/k_2$$

L'ensemble des analyses pratiquées sur les effluents domestiques, traités ou non traités, montrent que les stérols représentent en moyenne 1 % (1,7 - 0,6 % , tableau 9) de la matière organique anthropogénique particulaire (MOAP). Les 5 $\beta$ -stanols, spécifiques des rejets, constituent 50 à 60 % des stérols anthropogéniques particuliers des effluents bruts, ce pourcentage étant légèrement inférieur dans les effluents traités: 40 à 50 %. Ainsi, pour l'effluent brut de Morlaix ou pour l'effluent traité de Toulon la relation précédente s'écrit:

$$C_{MOAP} = C_{5\beta} \times 100/50 \times 100/1$$

$$C_{MOAP} = C_{5\beta} \times 200$$

Cette relation pourra être utilisée, dans certaines conditions, pour déterminer l'importance de la matière organique anthropogénique au sein de la matière organique particulaire ou sédimentaire et apprécier ainsi l'impact des effluents sur les milieux naturels.

#### 5 - FLUX DE COMPOSES LIPIDIQUES REJETES PAR LES STATIONS D'EPURATION DE MORLAIX ET TOULON.

Une évaluation des quantités d'acides gras et de stérols rejetées quotidiennement par les stations est obtenue en utilisant la relation:  $F = C_m \times Q$  ou  $F$  est le flux sortant journalier,  $C_m$  est la concentration moyenne de l'effluent épuré et  $Q$  le débit journalier ( $m^3 j^{-1}$ ).

A Morlaix, le débit de l'effluent brut est en permanence supérieur à la capacité de traitement de la station (intrusion d'eau parasite dans le réseau de collecte). De ce fait, 30 à 50 % de l'effluent brut sont évacués sans traitement dans l'estuaire. Lors du cycle de 24h, sur les 8210  $m^3$  parvenus à la station, 4880  $m^3$  ont été admis dans le circuit de traitement. Le calcul des flux a donc été effectué en tenant compte du fait que 40 % environ de l'effluent brut n'a pas été traité. Le flux sortant d'acides gras totaux a ainsi été évalué à 66  $kg j^{-1}$  dont 86 % se trouvent sous forme particulaire. Le flux sortant

de stérols totaux s'élève à  $4,8 \text{ kg j}^{-1}$  pour la plupart particulaire (96 %). Si tout l'effluent brut était traité, le flux sortant journalier serait abaissé à 8,9 kg pour les acides gras et 0,4 kg pour les stérols (tableau 15). Le mauvais état du réseau de collecte des eaux usées réduit donc considérablement l'efficacité de la station d'épuration de Morlaix (tout au moins les jours de pluies).

A Toulon, le débit moyen durant l'expérience était de  $550 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ . Les valeurs maximales sont toujours restées largement inférieures à la capacité de la station et les effluents ont été traités dans leur totalité. Un total de 223 kg d'acides gras et 10,6 kg de stérols sortent quotidiennement de la station de Toulon-Est, 60 % environ de ces produits se trouvant sous forme particulaire (tableau 15).

Nos résultats montrent que les effluents urbains non traités constituent un apport qui peut varier de 4 à 8 g d'acides gras et de 0,5 à 0,6 g de stérols par jour et par habitant. Dans le cas d'un effluent traité, ces valeurs fluctuent entre 0,2 et 4 g/jour/habitant pour les acides gras et entre 0,01 et 0,2 g/jour/habitant pour les stérols.

## 6 - CONCLUSION

En entrée de station, la composition des fractions acides gras et stérols, particulières ou dissous, présente des caractéristiques que l'on retrouve durant tout le cycle journalier et quelque soit l'effluent considéré. Quatre acides gras, le 16:0, le 18:0, le 18:1(n-9) et le 18:2(n-6) constituent 60 à 80 % des acides gras totaux. La fraction stérols est dominée par le coprostanol et le cholestérol. En phase particulaire, les 5 $\beta$ -stanols représentent 50 à 60 % des stérols totaux et les rapports COPR/CHO et 24ET/ $\beta$ SITO sont en général supérieurs à 1 ou voisins de 1. Cette composition peut être considérée comme la composition "type" des effluents non traités d'une petite ou moyenne agglomération peu industrialisée. Les effluents traités dans une station de type physico-chimique conservent cette composition particulière en acides gras et stérols. En cas de traitement biologique l'empreinte anthropogénique est sensiblement atténuée dans la fraction acides gras mais reste très nette dans la fraction stérols.

Quelque soit le traitement, plus de 50 % des composés lipidiques, particulières ou dissous sont éliminés. Le traitement biologique s'avère plus efficace que le traitement physico-chimique en permettant, notamment, une élimination plus complète des composés dissous. Les quantités d'acides gras et de stérols totaux rejetés dans le milieu restent néanmoins, dans l'un et l'autre cas, importantes. La composition particulière en acides gras et stérols des apports anthropogéniques permet de penser que ces composés peuvent être utilisés, notamment en phase particulaire, comme

traceurs des effluents urbains dans les milieux naturels. Toutefois, il reste à vérifier que leur représentativité vis à vis de la matière organique anthropogénique persiste tout au long des processus de dégradation de la matière organique. Une réponse a été recherchée par la mise en place des études "in vitro" de dégradation des effluents urbains.

## chapitre IV

# DEGRADATION "IN VITRO" DES ACIDES GRAS ET STEROLS ISSUS D'UN EFFLUENT URBAIN

Les effluents urbains déversés dans les milieux naturels, qu'ils aient été traités par les stations d'épuration ou qu'ils proviennent de rejets directs, sont soumis aux processus de biodégradation liés à l'activité hétérotrophe. La dilution des effluents, l'interférence d'autres matières organiques, entre autres, rendent délicate l'étude "in situ" de ces processus. Les expériences menées "in vitro" permettent de s'affranchir de ces contraintes et, de ce fait, ont été souvent utilisées pour étudier la dégradation de la matière organique (Chap.1). Les travaux consacrés à la dégradation "in vitro" des composés lipidiques issus des rejets urbains sont peu nombreux. Ils sont en général limités à l'étude de quelques acides gras (Novack et Carlson, 1969; Hsu, 1981) ou des principaux stérols i.e. le coprostanol et le cholestérol (Switzer-Howse et Dukta, 1978; Bartlett, 1987). Des travaux plus complets, consacrés à la dégradation des acides gras, des alcanes et des stérols, d'origine naturelle ou anthropogénique, ont été réalisés par Thoumelin (1988 et 1990). Cet auteur a montré que la dégradation des composés lipidiques anthropogéniques est complexe et relativement rapide: plus de 90 % des acides gras sont dégradés durant la première semaine.

En se basant sur ces premiers résultats, une nouvelle série d'expériences a été entreprise. L'accent a été mis sur la phase de dégradation rapide et un pas de mesure très serré a été choisi pour la première semaine d'incubation. Par ailleurs, afin de mieux cerner les transformations subies par la matière organique, les effluents ont été partagés en une fraction dissoute, et quatre fractions particulières distinctes (pages 40 et 41). Les variations des acides gras et des stérols ont été examinées simultanément dans chacune de ces fractions au cours de la dégradation.

	P1A	P1B	P1E	PO2	AGP	D
14:0	5.0	3.7	4.8	3.5	4.3	9.8
15:0	1.1	2.0	1.0	2.1	1.1	1.7
16:0	32.1	22.9	24.8	28.9	29.7	12.9
17:0	1.0	0.6	0.7	1.8	0.4	0.5
18:0	24.6	5.7	11.1	25.7	19.9	5.6
20:0	1.3	0.4	0.8	1.1	1.1	0.5
22:0	1.2	tr	0.7	1.1	1.0	0.4
24:0	0.6	tr	0.5	0.0	0.5	0.3
26-30:0	tr	tr	tr	tr	tr	0.1
i14:0	tr	tr	0.1	tr	0.1	0.4
i15:0	0.2	2.7	0.3	0.7	0.4	0.9
a15:0	0.3	4.8	0.4	0.7	0.7	1.3
i17:0	0.4	0.3	tr	tr	0.3	0.2
a17:0	0.4	0.5	0.5	tr	0.8	0.4
16:1(n-9)	0.6	1.9	2.1	2.5	1.0	4.3
16:1(n-7)	1.2	17.1	1.3	3.2	2.3	3.8
17:1(n-8)	0.2	0.8	0.3	tr	0.2	0.9
18:1(n-9)	19.8	11.4	31.7	21.5	23.2	22.2
18:1(n-7)	3.7	10.0	2.9	2.8	4.0	1.5
18:2(n-6)	3.2	5.5	9.7	4.6	5.4	11.1
18:3(n-3)	0.3	0.8	0.9	tr	0.5	1.2
18:4(n-3)	0.1	0.7	0.3	tr	0.2	0.5
20:4(n-6)	tr	0.3	0.1	tr	0.0	0.1
20:5(n-3)	tr	0.9	0.2	tr	0.2	0.5
22:6(n-3)	tr	0.6	0.2	tr	0.1	0.3
Saturés	68.6	36.7	45.8	64.1	56.5	44.8
iso + antéiso	1.3	9.4	1.5	1.4	2.3	3.9
Monoinsaturés	26.4	41.6	41.1	29.9	32.6	37.2
Polyinsaturés	3.7	8.9	11.2	4.6	6.5	13.7
Total A.Gras ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	236.2	20.9	111.9	3.7	378.3	50.2

Tableau 18 : Dégradation "in vitro" : Composition en acides gras des différentes fractions à T0 (exprimée en % du total des acides gras; tr : < 0,1 % ; P1A, P1B et P1E : lipides neutres, polaires ou facilement extractibles associés au particulaire > 1 $\mu\text{m}$  ; PO2 : lipides associés au particulaire compris entre 0,2 et 1  $\mu\text{m}$ ; AGP : P1A + P1B + P1E + PO2; D: lipides dissous )

## **1 - RESULTATS**

### **1-1 : Composition initiale du mélange eau de mer-effluent.**

#### **1-1-1 : Le carbone organique.**

La teneur initiale en carbone organique total (COT) est de  $3,61 \text{ mg l}^{-1}$ . Les fractions particulaire et dissoute sont approximativement équivalentes et représentent respectivement 47 et 53 % du COT. La majeure partie du COP (90 %) provient de l'effluent qui intervient aussi pour environ 50 % du COD.

#### **1-1-2 : Les acides gras particulaires.**

Au moment du mélange eau de mer-effluent, au départ de l'expérience (noté T0), 88 % des acides gras totaux (AGT) soit  $380 \mu\text{g l}^{-1}$ , sont sous forme particulaire. Les acides gras particulaires représentent alors 11 % de la matière organique particulaire. 94 % de ces acides gras proviennent de l'effluent. Les acides gras de la fraction particulaire supérieure à  $1 \mu\text{m}$  sont largement prépondérants et se répartissent de la manière suivante: 26 % des AGT dans la fraction P1E, 56 % des AGT dans la fraction P1A et 5 % des AGT dans la fraction P1B. La fraction P02, est minoritaire avec seulement 1 % des AGT.

Au moment du mélange (tableau 18), la fraction majoritaire P1A contient essentiellement du 16:0 (32 %), du 18:0 (25 %), du 18:1(n-9) (20 %). Les autres acides gras représentent chacun environ 0,5-1,5 % du total des acides gras particulaires (AGP) à l'exception du 14:0, du 18:1(n-7) et du 18:2(n-6) sensiblement plus importants (3-5 %). La composition des fractions P1E et P1B est sensiblement différente: le 18:1(n-9) et le 18:2(n-6) sont plus importants dans la fraction P1E (32 et 10 % respectivement); la fraction P1B est particulièrement riche en 16:1(n-7), en 18:1(n-7) et en acides gras ramifiés en iso et antéiso (17 %, 10 % et 9 % respectivement).

#### **1-1-3 : Les acides gras dissous.**

La concentration initiale en acides gras dissous (AGD) est de  $50 \mu\text{g l}^{-1}$  ce qui correspond à 12 % des acides gras totaux. La plus grande partie (70 %) de ces acides

gras proviennent de l'effluent. La composition en acides gras dissous est caractérisée par des pourcentages importants de 14:0; 10 %, de 16:0; 13 %, de 18:1(n-9); 22 % et de 18:2(n-6); 11 %.

#### 1-1-4 : Les stérols particuliers.

Au moment du mélange, 99 % des stérols soit 56 µg l<sup>-1</sup> sont sous forme particulaire. Ils représentent 1,6 % de la matière organique particulaire (tableau 18) et ont pour la quasi-totalité (99 %) une origine anthropogénique. La fraction P1E qui contient 84 % des stérols totaux est largement majoritaire. Le reste des stérols particuliers (SP) se trouve pour l'essentiel dans la fraction P1A, la quantité de stérols contenue dans les fractions P1B et P02 étant négligeable.

La composition en stérols particuliers est dominée par le coprostanol et le cholestérol (tableau 19). La fraction P1E présente un caractère anthropogénique plus

	P1E	P1A	SP	D
Cholestérol	19.2	35.3	21.7	30.5
Campestérol	3.2	2.9	3.1	2.9
Stigmastérol	1.5	1.2	1.5	9.0
βsitostérol	6.2	9.3	6.7	14.7
Coprostanol	53.3	41.2	51.4	37.6
24-méthylcoprostanol	3.5	2.4	3.3	0.1
24-éthylcoprostanol	13.1	7.7	12.3	5.4
5B-stanols	69.9	51.3	67.0	43.1
Total des stérols (µg l-1)	48	9	56	0.6
COPR/CHO	2.8	1.2	2.4	1.2
24ET/BSITO	2.1	0.8	1.8	0.4

Tableau 19 : Dégradation "in vitro" : Composition en stérols des différentes fractions à T0 ; exprimée en % du total des stérols (P1E et P1A : lipides facilement extractibles et neutres associés au particulaire > 1 µm; SP : P1E + P1A; D : lipides dissous)

accentué (70 % de 5 $\beta$ -stanols, COPR/CHO voisin de 3) que celui de la fraction P1A (51 % de 5 $\beta$ -stanols, COPR/CHO voisin de 1,2).

**1-1-5 : Les stérols dissous.**

Les stérols dissous (SD) sont en faible concentration: 0,56  $\mu\text{g l}^{-1}$ . Ils représentent environ 1 % des stérols totaux et proviennent à 80 % de l'effluent. Les stérols dissous présentent un caractère anthropogénique très net (43 % de 5 $\beta$ -stanols et un rapport COPR/CHO de 1,2; tableau 19) mais moins accentué que celui des stérols particuliers. Le pourcentage relatif de  $\beta$ sitostérol est sensiblement plus important (15 %) que dans la phase particulaire (7 % pour l'ensemble de la fraction P1).

**1-2 : Variations, au cours de l'incubation, dans le mélange eau de mer-effluent.**

**1-2-1: Variations du carbone organique**

	COP	MOP**	COD	COT	AGPT *	SPT *	R
T0	1.69	3.38	1.92	3.61	11.2	1.7	6.8
T05	1.54	3.08	1.93	3.47	12.4	2.2	5.7
T1	1.81	3.62	1.40	3.21	6.4	0.8	7.7
T2	1.75	3.50	1.26	3.01	6.2	0.8	7.6
T3	1.56	3.12	1.37	2.93	3.6	1.5	2.6
T5	0.78	1.56	1.46	2.24	4.3	1.0	4.0
T7	0.73	1.46	1.44	2.17	2.7	1.0	2.9
T10	0.71	1.42	1.49	2.20	2.5	0.8	3.6
T13	0.56	1.12	1.41	1.97	3.4	1.0	3.8
T17	0.43	0.86	1.31	1.74	3.1	0.6	5.3
T21	0.43	0.86	1.57	2.00	2.4	0.4	7.0
T27	0.53	1.06	1.26	1.79	1.8	0.4	6.2
T34	0.38	0.76	1.21	1.59	2.5	0.4	6.2
T41	0.44	0.88	1.24	1.68	2.7	0.3	11.9
T58	0.46	0.92	1.09	1.55	1.2	0.1	20.0

Tableau 20 : Variations du carbone organique

(\* : en % de la MOP; \*\* : MOP = COP x 2 d'après Aminot; 1986a; AGP : Acides gras particuliers ; SP : Stérols particuliers ; R : AGP : SP Les données de COP et COD ont été fournies par A Aminot et R. Kérouel, IFREMER, BREST)

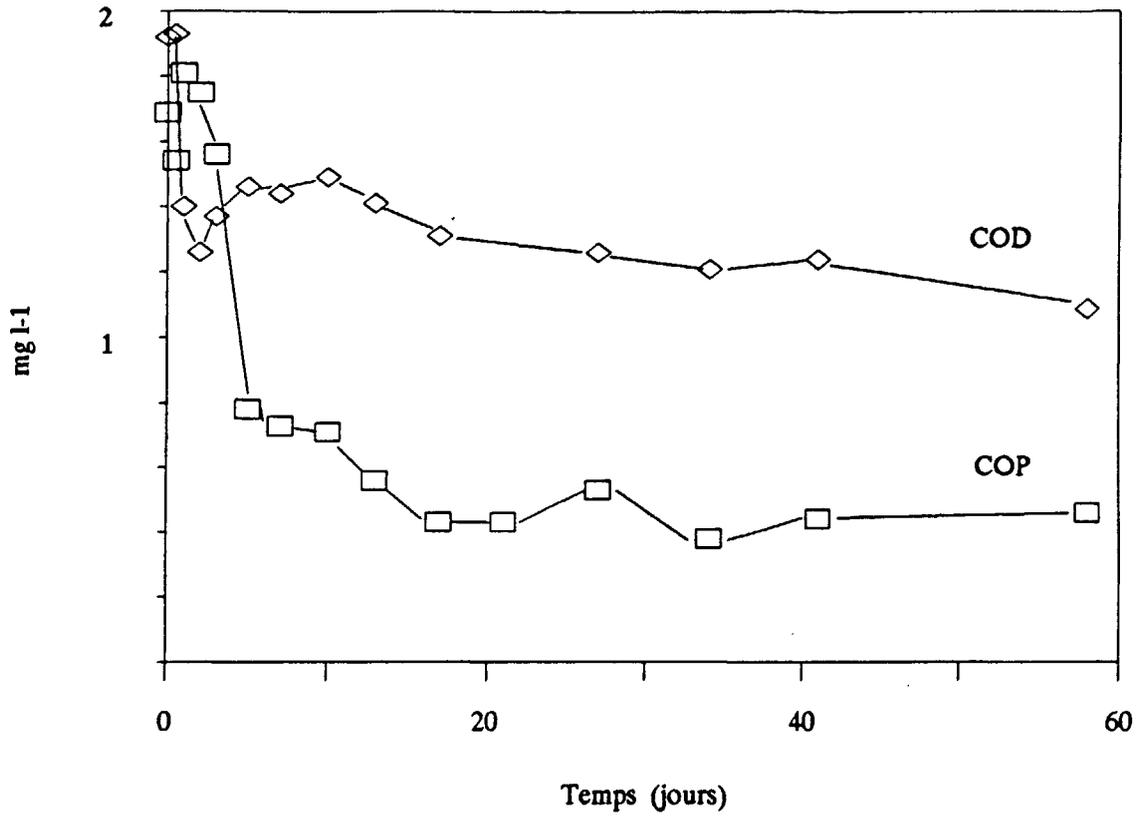


Figure 15 : Dégradation "in vitro" : Variations du carbone particulaire et dissous

Les variations de COP et COD durant l'incubation, sont illustrées par la figure 15. La faible augmentation de COP ( $0,12 \text{ mg l}^{-1}$ ) observée le premier jour est suivie, dès T2, d'une baisse des concentrations qui est particulièrement marquée entre T3 et T5. Une baisse très sensible de la concentration en COD (34 %) est observée les deux premiers jours. La teneur en COD augmente ensuite pour atteindre la valeur maximale de  $1,49 \text{ mg l}^{-1}$  à T10, puis diminue lentement. Après 17 jours d'incubation, le carbone organique varie peu. En fin d'expérience, il reste  $1,55 \text{ mg l}^{-1}$  de COT dont 30 % sont sous forme particulaire et 70 % sous forme dissoute (tableau 20).

Après 58 jours d'incubation, 73 % du COP mais seulement 43 % du COD sont dégradés (tableau 21). La fraction particulaire apparaît donc nettement plus dégradable que la fraction dissoute. Si l'on considère que la dégradation de la matière organique présente dans une eau de mer non perturbée par des rejets anthropogéniques, se traduit au bout de 60 jours par une perte de 40 % du COP et de 10 % du COD (d'après Thoumelin, 1988), il reste à la fin de notre expérience,  $0,084 \text{ mg l}^{-1}$  de COP naturel et  $0,73 \text{ mg l}^{-1}$  de COD naturel. Ceci nous permet d'évaluer la valeur résiduelle du COP anthropogénique à  $0,38 \text{ mg l}^{-1}$  et celle du COD anthropogénique à  $0,36 \text{ mg l}^{-1}$ . Les pourcentages de dégradation du COP et du COD anthropogénique calculés sont alors de 76 % et 70 % respectivement (tableau 21).

Matière organique globale

Temps d'incubation	COT	COP	COD
7j	40	57	25
58j	57	73	43

Matière organique anthropogénique

Temps d'incubation	COT	COP	COD
7j	52	60	40
58j	72	76	70

Tableau 21 : Pourcentages de dégradation du carbone organique

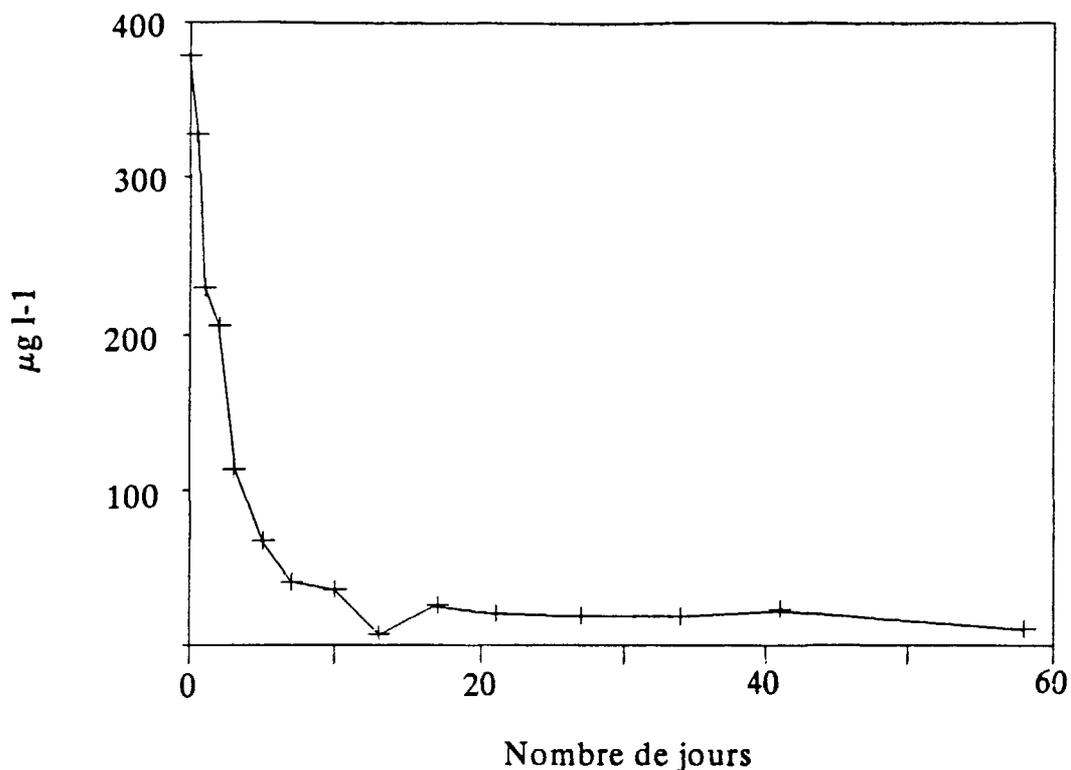


Figure 16 : Dégradation "in vitro" : Variations des acides gras particulaires (P1E + P1A + P1B + P02)

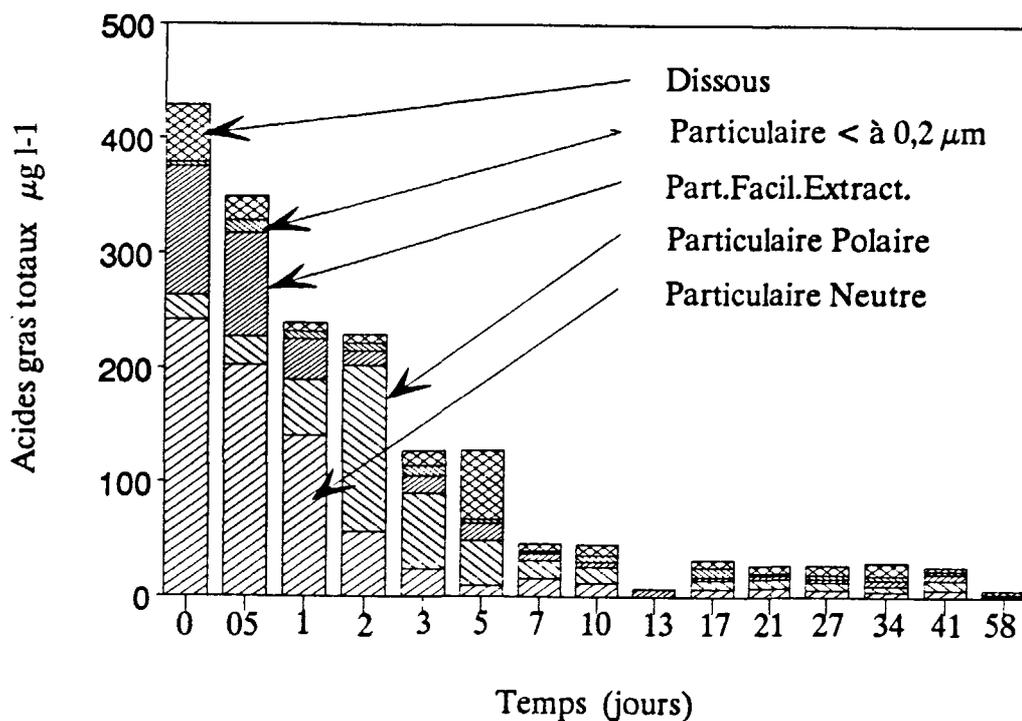


Figure 17 : Dégradation "in vitro" : Variations des acides gras, exprimés en µg l-1, dans les fractions dissoute (D) et particulaires (P02: entre 0,2 et 1 µm; P1E, P1A, P1B : facilement extractibles, neutres, polaires > 1 µm)

Ces résultats semblent indiquer que les matières organiques particulaire et dissoute d'origine anthropogénique sont particulièrement dégradables.

### **1-2-2 : Variations des acides gras particuliers.**

#### **1-2-2-1 : Variations du total des acides gras particuliers .**

La concentration totale en acides gras particuliers (AGP) diminue rapidement les trois premiers jours (40 % durant les premières 24 heures, 70 % en trois jours), puis plus lentement jusqu'à T7 où elle ne représente plus que 10 % de sa valeur initiale. Par la suite, elle continue de décroître très lentement pour atteindre, au bout de 58 jours d'incubation, 2,8 % de la concentration initiale (fig.16). L'importance relative des AGP dans la MOP diminue rapidement en début d'expérience pour se fixer, dès le troisième jour, à une valeur comprise entre 2 et 4 % (tableau 20).

La variation des concentrations en acides gras dans les différentes fractions particulières sont illustrées par la figure 17. La concentration en acides gras dans la fraction P1E diminue de 90 % de sa valeur initiale entre T0 et T2. Une disparition presque totale des acides gras de la fraction P1A est également observée, mais elle est répartie entre T0 et T5 (la concentration en acides gras particuliers diminue de 78 % entre T0 et T2, et de 96 % entre T0 et T5). Contrairement à ce qui se passe dans les deux fractions précédentes, la concentration en acides gras de la fraction P1B augmente en début d'expérience et notamment entre T1 et T2, puis décroît entre T3 et T5. A partir de T7, les concentrations dans les trois fractions P1 décroissent très lentement.

L'importance relative des différentes fractions est profondément modifiée durant la dégradation. La fraction P1B, minoritaire au départ, devient prépondérante entre T2 et T5 (50 à 60 % des AGT) et les fractions P1E et P1A ne représentent plus que 12 % et 8 % des AGT à T5 (tableau 20; fig.20). A partir de T7 les fractions P1A et P1B sont équivalentes et sont supérieures à la fraction P1E. La fraction P02 qui est négligeable en début d'incubation, contient alors plus de 10 % des AGT (tableau 22).

#### **1-2-2-2 : Variations des différents acides gras particuliers.**

Dans la fraction P1E, les acides gras 16:0, 18:0, 18:1(n-9) et 18:2(n-6), largement majoritaires à T0, présentent un schéma d'évolution simple, avec une décroissance très importante entre T0 et T2. Les acides gras 16:1(n-7), 18:1(n-7) ainsi que les acides gras ramifiés en iso et antéiso, qui sont en faibles teneurs dans cette fraction, suivent sensiblement le même schéma. Les acides gras polyinsaturés 20:5(n-3)

	P1A	P1B	P1E	PO2	D
TO	56.4	5.0	26.1	0.9	11.7
T05	57.9	7.2	25.8	3.2	5.9
T1	58.7	20.6	14.8	3.0	3.0
T2	24.4	62.9	6.1	3.3	3.3
T3	19.1	51.8	11.8	7.1	10.2
T5	7.7	30.7	11.8	2.7	47.1
T7	34.4	34.4	12.9	5.4	12.9
T10	26.0	30.0	9.8	12.0	21.7
T13	-	-	19.6	-	19.6
T17	21.2	24.9	8.0	26.2	19.7
T21	28.0	30.2	11.3	6.2	24.4
T27	22.5	44.6	9.8	12.0	31.2
T34	15.6	17.6	15.6	13.3	37.9
T41	24.4	32.4	18.9	12.1	12.1
T58	-	-	9.6	11.6	24.0

Tableau 22 : Dégradation "in vitro" : Répartition des acides gras, exprimés en % du total des acides gras, entre les fractions dissoute (D) et particulaires (PO2: entre 0,2 et 1 µm; P1E, P1A, P1B : facilement extractibles, neutres, polaires > 1 µm)

et 22:6(n-3), en quantités très faibles au départ, présentent un maximum de concentration assez prononcé à T5 (fig.18).

L'ensemble des acides gras de la fraction P1A subissent une importante diminution entre T0 et T5. Seule la formation de 16:1(n-7) entre T1 et T2 est à signaler (fig.19).

Dans la fraction P1B, d'importantes productions de 16:0 et de marqueurs bactériens (fig.20) sont observées entre T1 et T2. On remarque ainsi que 90 % du 16:1(n-7) formé entre T1 et T2 se trouve dans la fraction P1B (fig.21). Les acides gras polyinsaturés en faibles concentrations en début d'expérience, présentent un maximum très marqué à T5. 68 % des acides gras polyinsaturés formés en phase particulière entre T3 et T5 se trouvent dans la fraction P1B (fig.21).

A l'issue de la première semaine d'incubation, les concentrations des différents acides gras sont relativement faibles ( $AGP < 10 \mu\text{g l}^{-1}$ ) et les variations qui se produisent par la suite sont peu marquées. La formation de faibles quantités d'acides gras en (n-7) ou d'acides gras polyinsaturés est néanmoins observées ponctuellement (fig.22). En fin d'expérience, les acides gras en (n-7) sont, avec le 16:0 et le 18:0, les principaux acides gras de la fractions P1B tandis que le 16:0 et le 18:0 dominent largement les fractions P1E, P1A et P02 (tableaux 23, 24, 25).

### **1-2-3 : Variations des acides gras dissous**

#### **1-2-3-1 : Variations du total des acides gras dissous**

Les acides gras dissous (tableau 26; fig.23) diminuent de 88 % de leur valeur initiale durant le premier jour d'incubation. Ils augmentent ensuite surtout entre T3 et T5 avec un maximum de  $60 \mu\text{g l}^{-1}$ , puis décroissent jusqu'à  $5 \mu\text{g l}^{-1}$  à T7. En fin d'expérience, la concentration en AGD représente 7 % de sa concentration initiale ( $3 \mu\text{g l}^{-1}$ ). La fraction dissoute dont l'importance relative est très faible durant les premiers jours d'incubation (tableau 22), devient prédominante à T5. Au delà de T7, elle représente en moyenne 20 % des AGT.

#### **1-2-3-2: Variations des différents acides gras dissous**

Chacun des différents acides gras dissous diminue entre T0 et T1 (fig.23). L'augmentation des AGD qui se produit entre T3 et T5 correspond essentiellement à la formation de 16:0 et de 18:0 (respectivement 34 et 54 % des AGDT produits soit 15 et  $21 \mu\text{g l}^{-1}$ ). La formation de 22:6(n-3), en faible concentration à T0, est, elle aussi, relativement importante ( $5 \mu\text{g l}^{-1}$ ). Ces variations entraînent une modification de la

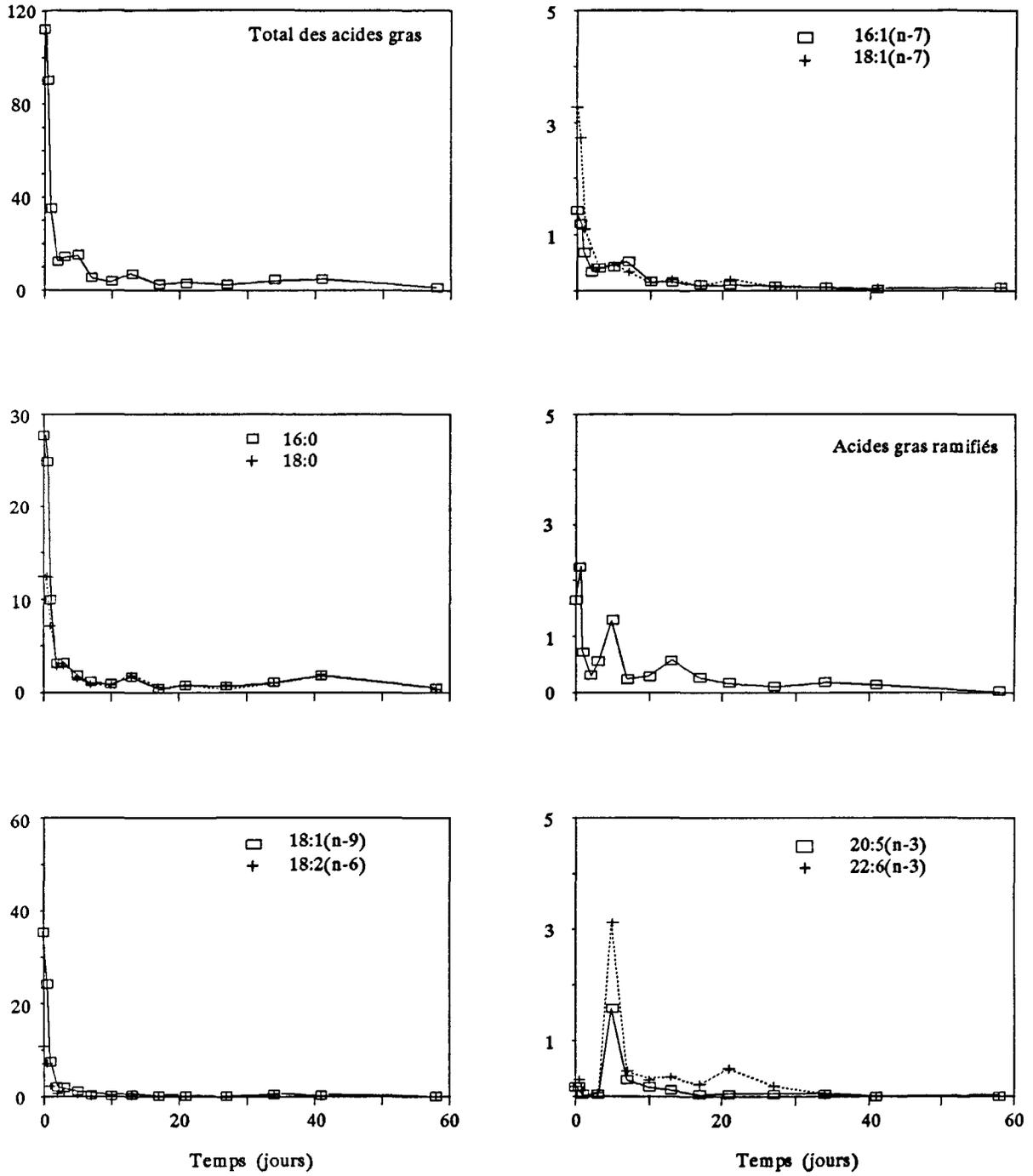


Figure 18 : Dégradation "in vitro" : Variations des acides gras associés aux lipides facilement extractibles de la fraction P1E

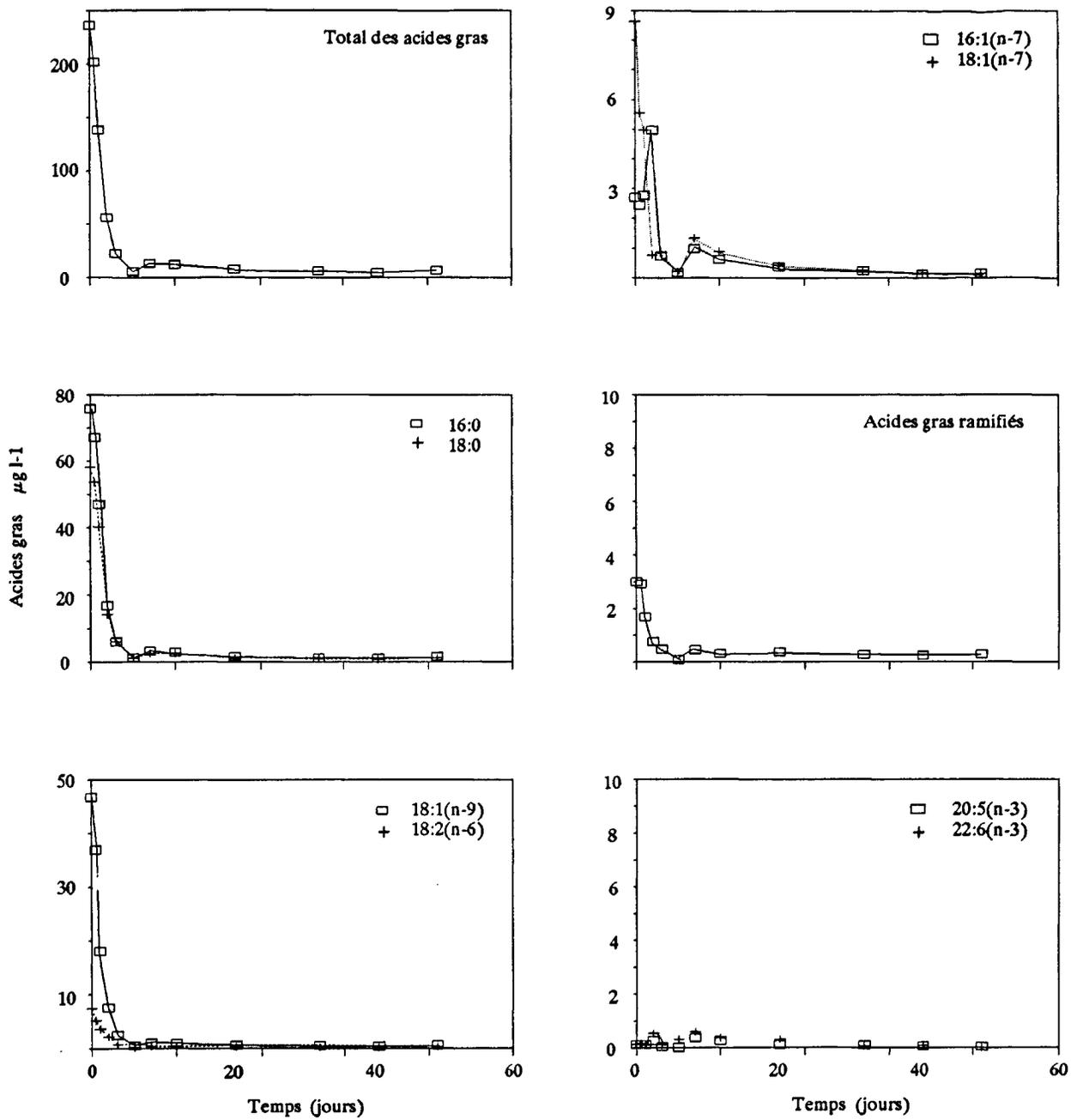


Figure 19 : Dégradation "in vitro"; Variations des acides gras associés aux lipides neutres de la fraction P1A

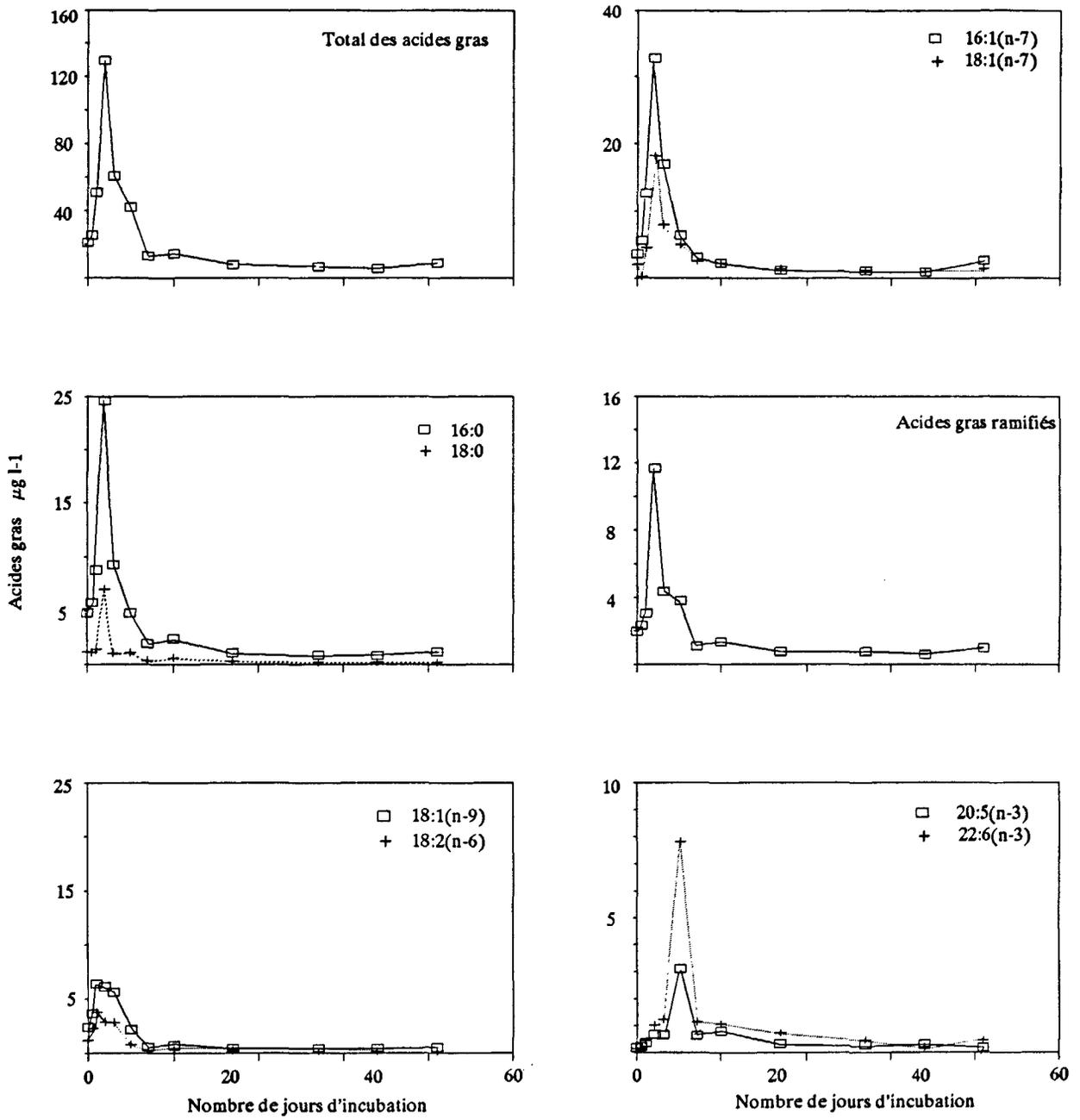


Figure 20 : Dégradation "in vitro"; Variations des acides gras associés aux lipides polaires de la fraction P1B

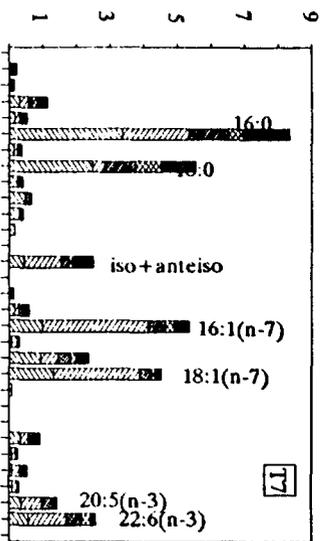
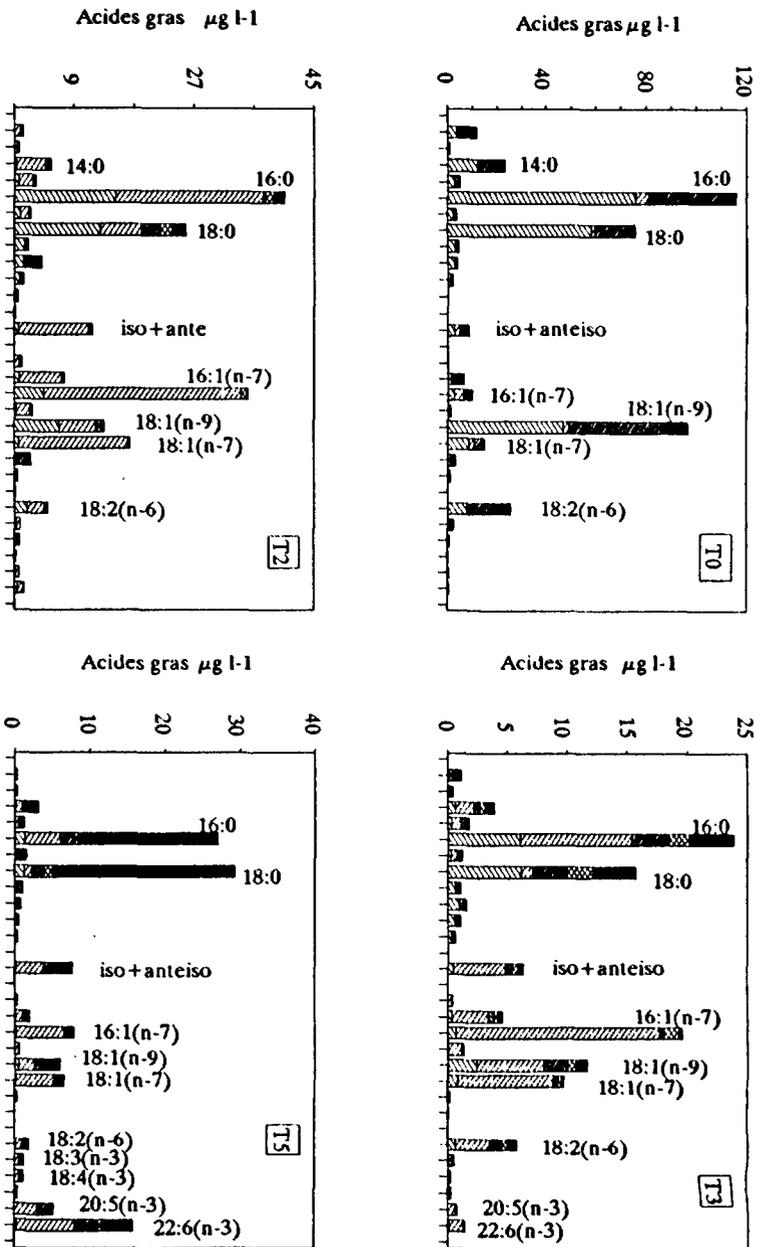


Figure 21 : Dégradation "in vitro" : Répartition des acides gras dans les différentes fractions durant la première semaine ( P1A; P1B; P1E; PO2; D )

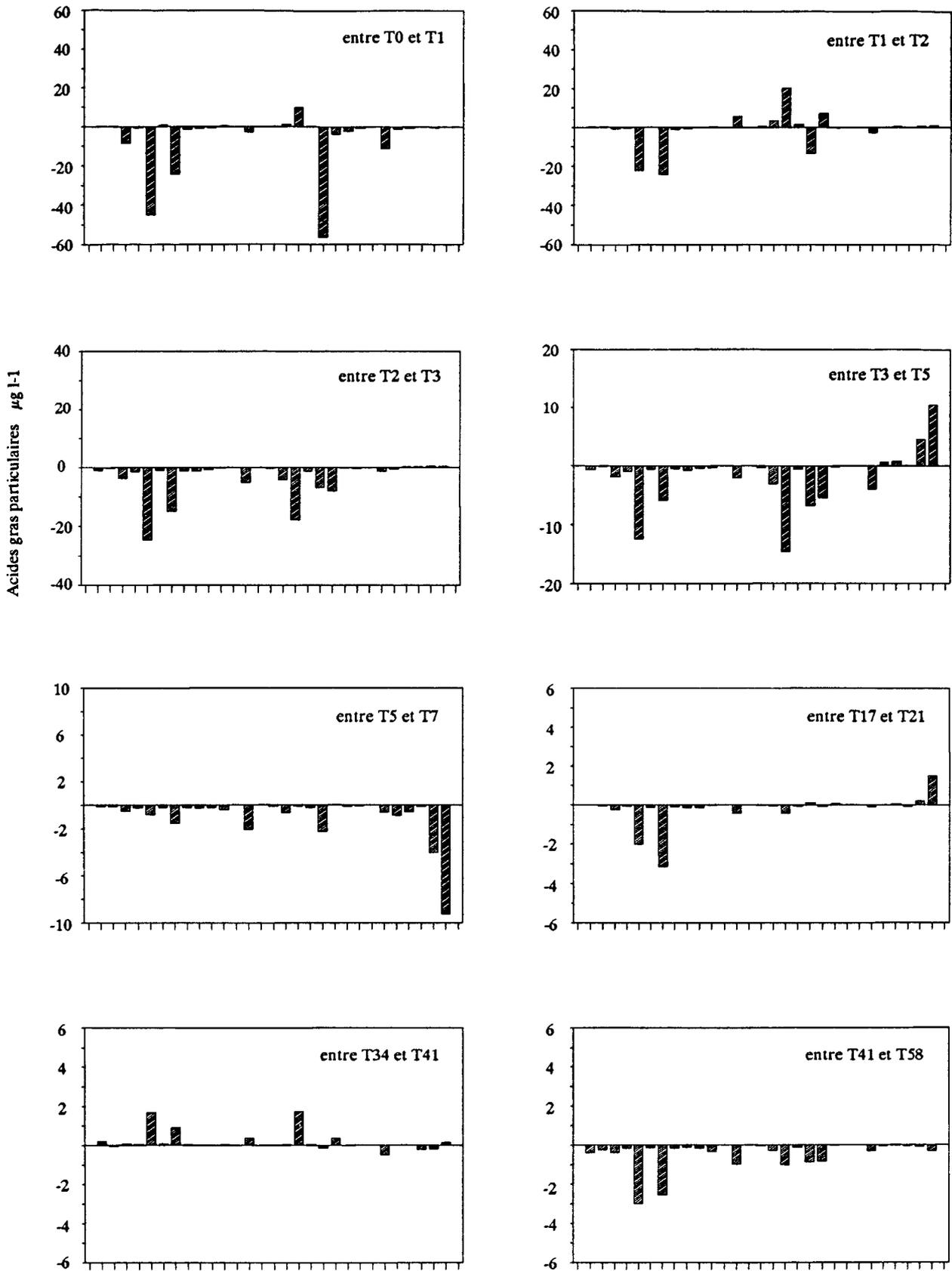


Figure 22 : Dégradation "in vitro" : Acides gras associés au particulaire  $> 1 \mu\text{m}$  (P1A + P1B + P1E). Evolutions des concentrations entre deux mesures

	T0	T05	T1	T2	T3	T5	T7	T10	T13	T17	T21	T27	T34	T41	T58
12:0	1.2	0.2	0.5	1.3	1.8	0.9	0.2	1.0	1.0	0.8	0.6	0.4	2.5	1.0	0.0
13:0	0.2	tr	0.4	1.1	0.5	0.6	0.5	0.2	3.3	1.5	0.0	0.0	2.1	1.4	0.0
14:0	4.8	2.6	3.4	3.4	3.5	2.3	2.0	3.6	3.9	2.7	2.9	3.7	4.9	3.7	7.9
15:0	1.0	0.8	1.1	1.3	1.6	1.1	1.3	1.7	1.9	1.5	1.9	1.9	2.1	1.6	4.3
16:0	24.8	27.6	28.3	24.6	21.7	12.1	21.5	23.1	23.3	19.4	25.5	25.5	23.3	36.1	36.7
17:0	0.7	1.0	1.3	1.1	1.2	0.9	1.1	9.6	1.3	1.1	1.6	1.5	1.3	1.6	2.2
18:0	11.1	13.7	20.3	21.7	19.7	10.2	16.5	20.9	24.9	24.0	21.6	30.0	22.6	37.1	24.5
20:0	0.8	1.0	1.7	2.1	2.1	0.9	1.1	1.2	1.7	1.1	1.0	1.5	1.5	1.6	0.0
22:0	0.7	1.1	1.5	2.9	3.4	1.3	1.6	1.4	2.2	1.9	1.3	1.5	0.8	1.0	1.4
24:0	0.5	0.7	0.9	1.9	2.5	0.9	1.3	1.2	1.0	1.9	1.0	1.5	1.1	0.8	2.8
26-30:0	tr	1.5	tr	1.2	1.7	0.0	0.0	0.0	1.6	2.7	tr	1.9	0.6	0.8	tr
i14:0	0.1	tr	tr	0.2	0.2	0.2	tr	0.2	tr	tr	tr	0.4	tr	tr	tr
i15:0	0.3	0.2	0.3	0.5	0.8	3.7	1.6	1.7	0.7	1.1	2.3	1.1	1.1	0.6	0.1
a15:0	0.4	0.4	0.4	0.7	0.9	1.4	0.5	1.2	0.8	0.8	1.0	0.7	1.1	0.6	1.4
i17:0	0.0	1.2	0.6	0.3	0.4	0.9	0.9	2.2	2.4	4.9	0.3	0.4	0.4	0.4	tr
a17:0	tr	0.6	0.6	0.3	0.4	0.9	0.9	1.7	0.6	0.8	1.0	0.8	0.6	0.6	tr
16:1(n-9)	2.1	2.5	2.2	2.9	3.2	2.1	1.8	2.6	2.9	1.5	1.9	1.9	4.0	1.6	3.6
16:1(n-7)	1.3	1.3	2.0	2.7	2.9	2.8	9.5	4.1	2.2	4.2	3.5	3.0	1.3	0.6	4.3
17:1(n-8)	0.3	0.3	0.4	0.2	0.3	0.3	0.7	0.5	0.3	0.4	tr	0.4	0.6	0.2	0.0
18:1(n-9)	31.7	26.9	21.2	17.2	13.8	7.8	6.6	7.7	5.8	4.6	4.5	5.2	10.8	5.1	5.8
18:1(n-7)	2.9	3.0	3.1	3.3	2.9	3.0	6.1	3.9	2.9	3.4	6.5	2.6	1.5	1.0	4.3
18:2(n-6)	9.7	7.9	6.6	5.9	7.1	2.2	2.3	4.3	2.9	4.2	2.3	3.3	8.9	1.0	tr
18:3(n-3)	0.9	0.6	0.6	0.5	0.6	2.5	0.9	0.7	tr	tr	tr	tr	0.6	tr	tr
18:4(n-3)	0.3	tr	tr	tr	0.2	2.5	1.6	0.7	tr						
20:4(n-6)	0.1	0.1	tr	0.2	0.2	0.6	1.3	0.7	tr	0.8	tr	0.7	0.8	tr	tr
20:5(n-3)	0.2	0.2	0.1	tr	0.3	10.3	5.4	4.1	1.7	1.5	1.3	1.5	0.8	tr	tr
22:6(n-3)	0.2	0.3	0.3	tr	0.4	20.4	8.2	7.0	3.1	8.4	16.1	7.0	0.6	tr	tr
Saturés	45.8	50.4	59.3	62.8	59.6	31.2	46.9	55.3	66.0	58.6	57.4	69.2	62.8	86.6	80.0
Monoinsaturés	40.6	36.7	30.8	28.3	26.2	18.0	27.2	19.2	15.4	15.6	17.1	13.7	20.7	9.2	18.0
Polyinsaturés	11.6	9.6	7.8	6.5	9.3	39.4	19.7	17.5	9.4	14.8	19.7	12.6	11.8	1.0	tr
Iso + antéiso	1.5	2.5	2.1	2.5	3.8	8.5	4.3	7.0	7.9	10.3	5.8	4.1	4.0	2.8	2.2
Total acides gras ( $\mu\text{g/l-1}$ )	112	90	35	13	15	15	6	4	7	3	3	3	5	5	1

Tableau 23 : Dégradation "in vitro" : Acides gras associés aux lipides facilement extractibles de la fraction P1E; exprimés en % du total des acides gras

tr : traces, < 0,1 %

	T0	T05	T1	T2	T3	T5	T7	T10	T17	T21	T27	T34	T41
12:0	1.6	1.1	0.7	tr	0.7	1.1	0.4	0.2	1.5	0.9	1.0	1.0	5.4
13:0	0.1	tr	0.1	tr	0.7	0.8	0.5	tr	1.1	1.4	0.3	1.7	1.4
14:0	5.0	3.9	3.3	0.5	2.9	3.0	2.4	2.4	3.5	2.5	3.1	4.0	4.8
15:0	1.1	1.1	1.1	1.3	1.4	1.4	1.2	1.6	1.7	1.4	1.6	2.1	2.4
16:0	32.1	33.2	34.0	29.9	26.9	24.1	25.7	23.9	21.3	19.3	20.1	23.2	24.3
17:0	1.0	1.1	1.2	2.0	1.2	1.4	1.1	1.3	1.2	1.1	1.3	1.3	1.5
18:0	24.6	26.6	29.2	25.4	27.2	22.7	18.9	22.1	16.6	16.8	17.3	18.0	18.6
20:0	1.3	1.5	2.1	3.0	2.8	3.0	1.9	1.9	1.9	1.7	3.3	1.9	1.5
22:0	1.2	1.3	2.0	2.7	4.4	5.4	3.6	3.7	4.0	3.2	4.8	3.3	2.4
24:0	0.6	0.6	1.0	1.5	2.6	4.1	2.3	3.3	4.0	2.4	6.1	3.8	3.8
26-30:0	tr	0.3	0.6	0.2	1.5	3.2	1.2	2.1	3.5	3.8	9.7	6.3	4.4
i14	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0.2	0.1	0.3	0.4	0.5	0.4	0.3
i15	0.2	0.2	0.1	0.2	0.4	0.8	1.4	0.7	0.8	1.1	1.5	1.3	1.2
a15	0.3	0.3	0.2	0.2	0.6	0.8	0.7	0.7	0.9	0.7	1.0	1.0	1.1
i17	0.4	0.5	0.4	0.4	0.3	tr	0.5	0.4	0.7	0.4	0.2	1.0	0.5
a17	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3	tr	0.3	0.6	0.4	0.5	0.8	0.8	0.6
i18	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0.1	tr	tr	0.0	0.2	tr	0.2
16:1(n-9)	0.6	0.5	0.7	1.5	1.8	1.8	1.3	2.1	1.6	1.8	2.5	3.3	3.5
16:1(n-7)	1.2	1.2	2.0	8.8	3.3	3.3	7.5	5.2	4.8	5.9	3.8	2.7	2.6
17:1(n-8)	0.2	0.2	0.2	0.6	0.3	tr	0.6	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.6
18:1(n-9)	19.8	18.3	13.1	13.3	10.6	9.0	7.1	7.1	7.4	6.8	6.9	8.1	8.7
18:1(n-7)	3.7	2.7	3.6	1.4	3.9	3.8	10.3	7.2	5.6	8.4	4.3	3.5	2.4
18:2(n-6)	3.2	2.6	2.5	3.7	3.0	3.4	2.6	2.5	3.5	2.7	2.8	3.3	3.3
18:3(n-3)	0.3	0.3	0.3	0.5	0.3	0.8	0.5	0.4	0.4	0.2	0.3	0.2	0.3
18:4(n-3)	0.1	tr	tr	tr	tr	0.6	0.6	0.3	0.1	0.2	0.3	0.2	tr
20:4(n-6)	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0.7	0.6	1.1	0.8	0.3	0.8	0.3
20:5(n-3)	tr	0.1	0.1	0.4	0.2	tr	2.7	2.1	1.6	3.0	1.5	1.3	0.6
22:6(n-3)	tr	0.1	0.1	0.9	0.5	5.3	4.4	3.0	4.0	7.7	1.0	1.5	tr
Saturés	68.6	70.7	75.3	66.5	72.4	70.1	54.3	62.4	60.4	54.6	68.6	66.4	70.4
iso + ant éiso	1.3	1.4	1.2	1.4	2.1	1.6	3.5	2.5	5.0	3.7	4.6	5.2	4.4
Monoinsaturés	26.1	24.3	20.4	26.5	21.0	17.8	28.7	23.2	21.5	25.6	19.9	20.7	19.8
Polyinsaturés	3.9	3.2	3.1	5.6	4.0	10.1	11.6	9.1	11.3	14.7	6.3	7.3	4.5
Total acides gras ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	236	202	138	56	23	5.6	13.1	12.2	7.5	8.4	6.1	4.8	6.7

tableau 24 : Dégradation "in vitro" : Acides gras associés aux lipides neutres de la fraction P1A, exprimés en % du total des acides gras  
tr = traces ; < 0,1 %

	T0	T05	T1	T2	T3	T5	T7	T10	T13	T17	T27	T34	T41
12:0	0.8	0.8	0.9	0.8	0.4	0.3	0.3	0.5	0.6	0.8	0.3	0.2	0.2
13:0	0.7	0.0	0.2	0.4	0.2	0.4	tr	0.4	1.4	0.5	0.6	0.5	0.6
14:0	3.7	4.2	3.8	3.8	2.6	2.1	2.0	3.1	3.1	2.2	2.5	2.7	2.3
15:0	2.0	2.1	1.5	1.9	1.4	1.1	1.1	1.9	1.4	1.2	1.2	1.6	1.2
16:0	22.9	22.8	17.3	19.0	15.3	11.4	14.8	16.8	13.4	12.1	13.0	15.0	13.5
17:0	0.6	0.6	0.5	1.0	0.9	0.7	0.7	0.9	0.8	0.5	0.7	0.9	0.7
18:0	5.7	4.5	2.8	5.4	1.7	2.6	2.8	4.3	3.9	4.9	2.8	3.5	2.3
20:0	0.4	tr	0.2	0.3	tr	0.1	0.2	0.3	0.3	0.1	0.4	0.4	0.4
22:0	tr	tr	0.1	0.2	tr	0.1	0.4	0.5	1.1	0.3	0.4	0.4	0.1
24:0	tr	tr	0.1	0.2	0.1	tr	tr	tr	tr	0.1	0.4	1.3	0.1
26-30:0	tr	tr	0.1	tr	0.6	tr	0.3						
i14	tr	0.4	0.3	0.5	0.4	0.2	0.2	0.3	1.0	0.8	1.3	0.9	0.9
i15	2.7	2.5	1.4	2.3	2.0	3.9	3.6	3.6	3.6	3.9	3.3	4.0	4.5
a15	4.8	4.3	2.4	2.9	2.0	1.8	1.5	2.2	2.9	1.8	2.5	2.6	2.3
i17	0.3	tr	0.3	0.3	0.3	0.4	0.6	0.1	0.9	0.9	0.9	1.1	1.3
a17	0.5	1.5	0.4	0.4	0.3	1.2	0.5	1.1	0.6	0.1	0.6	0.7	0.4
i18	tr	tr	0.4	tr	tr	0.2	tr	tr	0.9	tr	0.9	tr	tr
16:1(n-9)	1.9	5.0	6.1	5.5	4.9	2.3	0.9	3.1	2.6	1.9	3.7	3.1	2.8
16:1(n-7)	17.1	22.2	24.9	25.3	27.9	15.3	23.8	15.2	14.0	9.0	16.1	17.0	29.0
17:1(n-8)	0.8	1.1	1.1	1.7	1.8	1.2	1.3	1.3	1.0	0.6	0.7	0.5	0.7
18:1(n-9)	11.4	14.4	12.6	4.7	9.3	5.1	3.9	4.8	4.9	8.9	6.0	6.9	5.2
18:1(n-7)	10.0	0.9	8.8	14.0	13.1	11.9	19.4	15.1	17.7	13.0	17.2	18.4	15.8
18:2(n-6)	5.5	9.0	7.3	2.2	4.6	1.8	1.7	2.1	3.0	3.0	2.2	2.2	1.5
18:3(n-3)	0.8	1.0	0.6	0.5	0.4	1.5	0.8	0.6	tr	0.1	0.3	tr	0.2
18:4(n-3)	0.7	0.5	0.2	0.2	0.3	1.5	1.7	1.0	tr	0.6	0.3	tr	0.2
20:4(n-6)	0.3	0.0	0.3	0.2	0.4	0.8	1.1	1.2	1.6	0.9	2.2	4.6	1.2
20:5(n-3)	0.9	0.9	0.7	0.5	1.0	7.4	4.7	5.5	4.0	5.2	4.0	5.3	2.0
22:6(n-3)	0.6	0.6	0.9	0.8	2.0	18.7	8.6	7.3	9.1	20.1	6.9	3.6	5.0
Saturés	36.7	35.0	27.7	32.9	22.5	18.8	20.3	28.7	25.9	22.7	23.2	26.5	21.9
iso+antiiso	9.4	9.2	6.0	9.0	7.2	9.1	8.3	9.4	9.5	10.3	11.4	10.9	11.0
Monoinsaturés	42.0	43.8	56.1	53.6	60.0	37.8	50.7	42.1	42.2	35.4	46.3	46.9	55.7
Polyinsaturés	9.0	12.0	10.2	4.5	8.9	31.8	18.8	18.1	17.8	30.1	17.2	15.7	10.2
Totals acides gras ( $\mu\text{g l-l}$ )	21	25	51	130	61	42	13	14	8.0	7.8	6.7	5.5	9.0

Tableau 25 : Dégradation "in vitro" : Acides gras associés aux lipides polaires de la fraction P1B; exprimés en % du total des acides gras  
tr = traces < 0,1 %

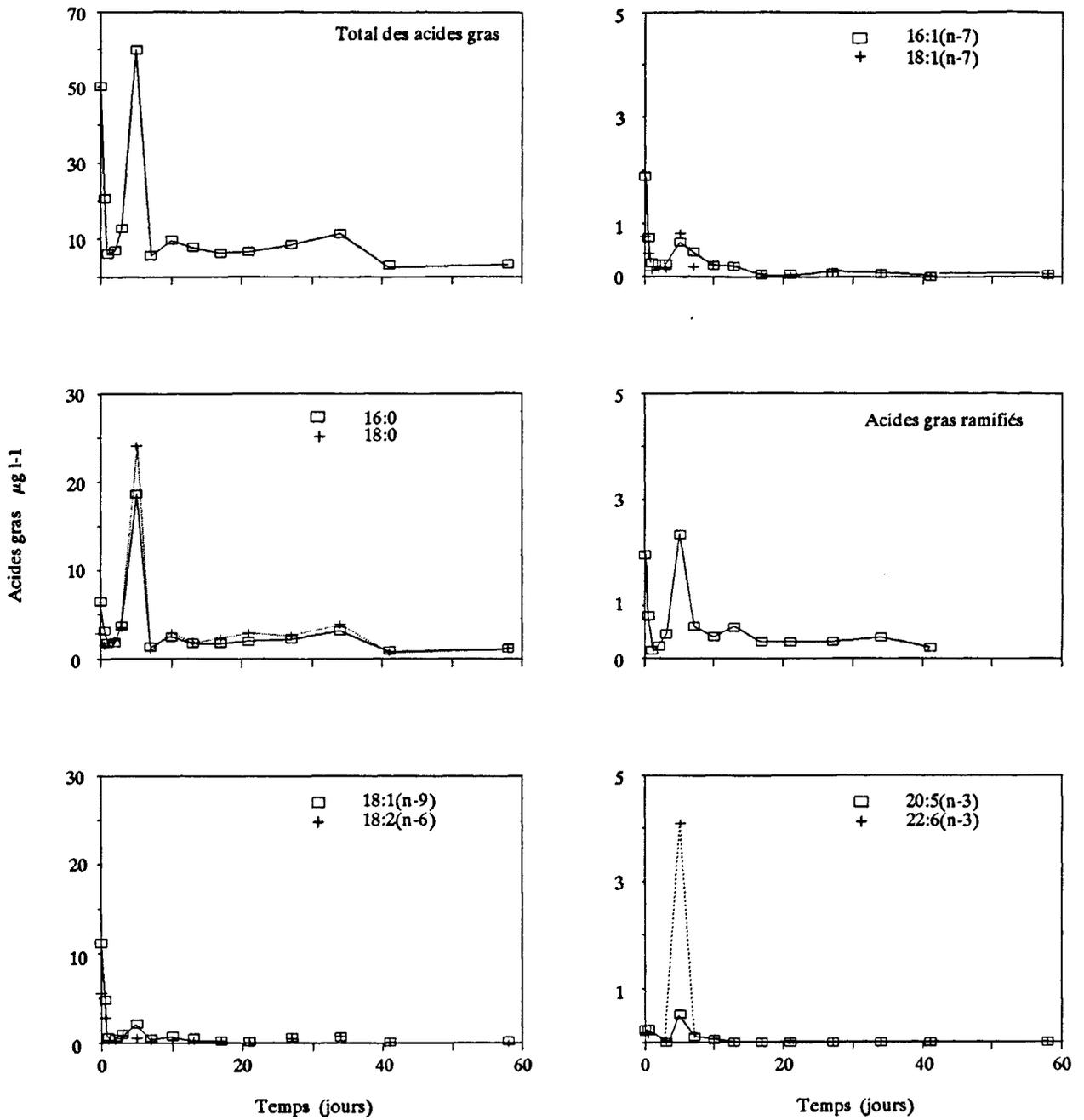


Figure 23 : Dégradation "in vitro" : Variations des acides gras dissous

	T0	T05	T1	T2	T3	T5	T7	T10	T13	T17	T21	T27	T34	T41	T58
12:0	12.4	0.9	3.7	4.4	2.8	tr	1.9	1.4	6.2	3.5	1.5	5.0	4.8	5.1	0.0
13:0	0.8	1.8	1.8	1.4	0.5	tr	1.0	tr	tr	1.4	1.2	0.7	0.6	3.2	0.0
14:0	9.8	5.9	5.0	5.4	6.1	2.8	5.2	3.8	8.9	4.4	6.9	6.2	6.9	8.5	7.2
15:0	1.7	1.3	2.4	2.1	2.4	0.9	2.1	1.5	2.3	2.0	2.2	2.4	2.0	4.1	2.8
16:0	12.9	15.3	28.5	26.9	29.0	31.1	23.7	25.4	22.8	28.7	30.1	26.6	27.6	29.4	34.0
17:0	0.5	0.5	1.4	1.3	1.4	1.7	1.2	1.3	1.3	1.7	1.6	1.0	1.4	1.6	1.7
18:0	5.6	7.6	28.5	30.4	28.0	40.2	17.7	29.6	24.1	36.9	43.3	30.9	34.0	23.4	34.9
20:0	0.5	1.4	1.4	1.6	1.0	1.2	1.4	1.7	1.9	1.3	0.7	2.0	0.7	1.3	0.0
22:0	0.4	0.8	tr	1.1	0.6	0.5	1.0	10.2	1.7	0.6	0.4	0.8	0.4	1.0	0.0
24:0	0.3	0.3	tr	1.1	0.7	0.3	0.9	0.7	1.4	0.6	0.3	1.0	0.3	0.6	0.0
26-30:0	0.1	tr	tr	1.0	0.3	0.2	tr	tr	1.3	0.3	tr	tr	0.1	1.3	0.0
iso + ant éiso	3.9	3.9	2.6	3.4	3.7	3.9	10.6	4.2	7.5	5.0	4.7	3.7	3.5	6.7	
16:1(n-9)	4.3	4.6	4.3	2.4	3.0	0.9	3.1	2.0	3.6	2.2	0.6	3.5	2.4	3.5	4.1
16:1(n-7)	3.8	3.6	4.3	3.6	1.9	1.1	8.2	2.2	2.5	0.6	0.7	0.8	0.5	0.3	1.2
17:1(n-8)	0.9	2.1	tr	0.3	tr	0.1	0.3	tr	0.4	0.3	tr	0.8	0.3	0.6	0.0
18:1(n-9)	22.2	23.5	9.5	7.1	7.6	3.6	6.8	8.0	6.5	3.9	2.2	7.2	5.8	4.1	5.8
18:1(n-7)	1.5	2.1	1.8	2.0	1.1	1.4	3.1	2.3	2.5	0.8	0.6	1.0	0.7	0.6	1.4
18:2(n-6)	11.1	13.7	4.8	3.1	5.9	0.9	2.6	3.1	2.8	2.7	0.6	5.6	6.0	1.3	0.0
18:3(n-3)	1.2	2.0	tr	tr	0.5	0.3	0.7	0.4	tr	0.3	tr	tr	tr	tr	0.0
18:4(n-3)	0.5	1.2	tr	tr	tr	0.1	1.7	0.2	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0.0
20:4(n-6)	0.1	0.3	tr	0.0											
20:5(n-3)	0.5	1.2	tr	tr	tr	0.9	1.7	0.5	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0.0
22:6(n-3)	0.3	0.7	tr	tr	0.2	6.8	2.6	0.7	3.1	tr	0.4	tr	tr	tr	0.0
Saturés	44.8	35.8	72.8	76.9	72.8	78.9	56.2	75.7	71.8	81.5	88.5	76.7	78.8	79.4	81.0
Iso + ant éiso	3.9	3.9	2.6	3.4	3.7	3.9	10.6	4.2	7.5	5.0	4.7	3.7	3.5	6.7	5.2
Monoinsaturés	34.4	39.3	19.9	15.7	13.6	7.5	22.1	14.6	16.2	8.6	4.3	14.0	10.2	9.8	12.7
Polyinsaturés	13.7	19.1	4.8	3.1	6.7	9.0	9.4	4.9	2.8	3.0	1.0	5.6	6.0	1.3	0.0
Total acides gras ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	50.2	20.7	6.2	7.0	12.7	60.0	5.8	9.8	7.1	6.4	6.7	8.6	19.4	3.2	3.5

Tableau 26 : Dégradation "in vitro": Acides gras dissous. (exprimés en % du total des acides gras)  
(tr : < 0,1 % )

composition relative de la fraction dissoute dans laquelle le 16:0 et le 18:0 deviennent prépondérants (tableau 26). En fin d'expérience, ces deux acides gras constituent 70 % des AGD.

#### 1-2-4 : Variations des stérols particuliers.

##### 1-2-4-1 : Variations des stérols particuliers totaux.

Après une baisse de 60 % durant les deux premiers jours d'incubation, la concentration en SP augmente de façon conséquente entre T2 et T3 (fig.24). En fin d'expérience, elle ne représente plus que 1 % de sa valeur initiale soit  $0,43 \mu\text{g l}^{-1}$ . Le pourcentage de SP par rapport à la MOP reste voisin de 1 % entre T1 et T13 (à l'exception de T3 où il est sensiblement plus élevé; tableau 20). Il diminue ensuite progressivement pour atteindre 0,1 % en fin d'expérience.

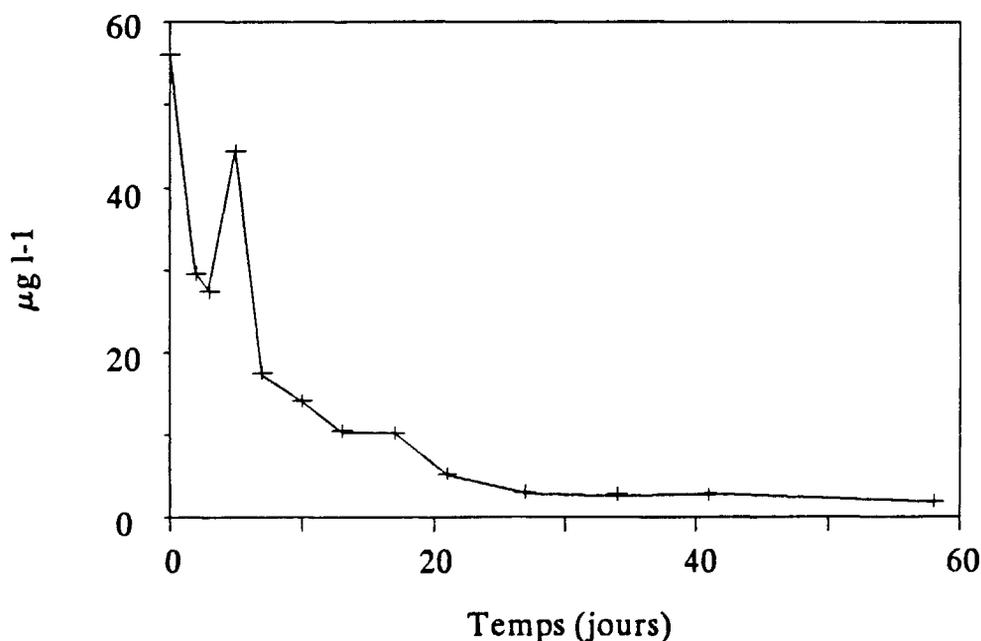


Figure 24 : Variations du total des stérols particuliers

L'évolution des concentrations en stérols dans la fraction P1E est identique à celle des SP (fig.25). Les stérols de la fraction P1A qui sont en quantités plus faibles en début d'incubation, connaissent également un maximum très marqué à T3. L'importance relative de la fraction P1A augmente régulièrement tout au long de

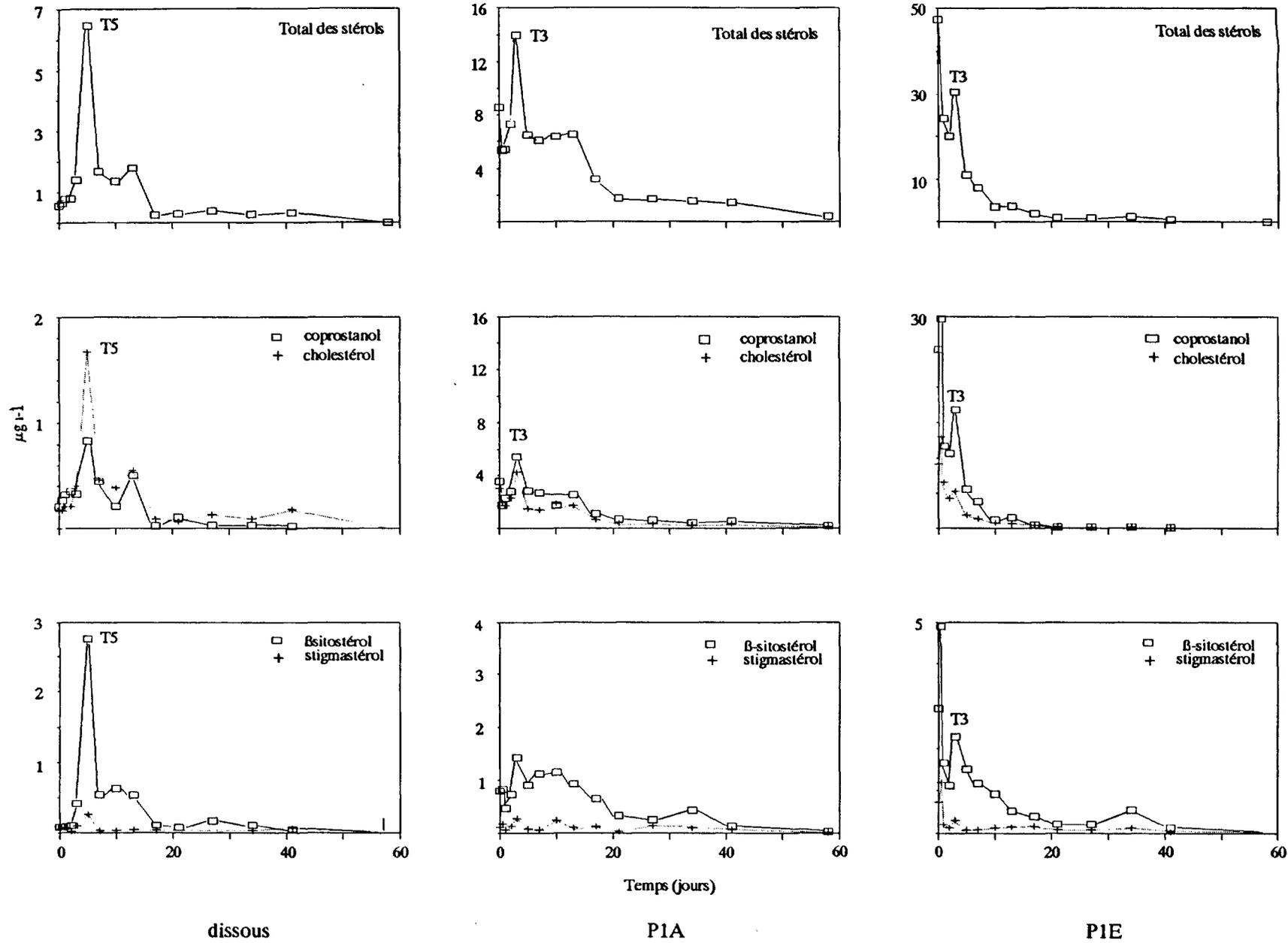


Figure 25 : Dégradation "in vitro" : Variations des stérols dans les fractions dissoutes (D) et particulaires > 1 μm ( P1A: neutres; P1E: facilement extractibles)

l'expérience (tableau 27). A partir de T10, elle devient majoritaire et après 58 jours d'incubation, la totalité des stérols particuliers appartiennent à cette fraction.

	P1E*	P1A*	D*	ST *	P1E**	P1A**	D**
0	47.5	8.6	0.6	56.6	84	15	1
T05	61.8	5.3	0.6	67.8	91	8	1
T1	24.2	5.4	0.8	30.4	80	18	3
T2	20.1	7.3	0.8	28.2	71	26	3
T3	30.5	13.9	1.4	45.8	67	30	3
T5	11.0	6.5	6.5	23.9	46	27	27
T7	8.0	6.1	1.7	15.7	51	39	11
T10	3.6	6.4	1.4	11.8	30	54	12
T13	3.7	6.5	1.8	12.0	31	54	15
T17	1.9	3.2	0.3	5.4	36	59	5
T21	1.0	1.8	0.3	3.3	31	54	9
T27	0.8	1.7	0.4	3.1	27	56	12
T34	1.2	1.6	0.3	3.0	39	51	9
T41	0.4	1.5	0.3	2.2	19	66	15
T58	0.0	0.4	0.0	0.4	0	100	0

Tableau 27 : Répartition des stérols dans les fractions dissoute (D) et particulières > 1  $\mu\text{m}$  (P1A lipides neutres, P1E : lipides facilement extractiles, \* : en  $\mu\text{g l}^{-1}$ ; \*\* : en % du total des stérols)

#### 1-2-4-2 : Variations des différents stérols particuliers.

Dans la fraction P1E, l'augmentation de la concentration entre T2 et T3 est due essentiellement à une production de coprostanol et de  $\beta$ sitostérol (fig.25). Dans la fraction P1A, l'augmentation constatée à T3 concerne tous les stérols. Une formation de  $\beta$ sitostérol est observée après T5.

La composition relative des fractions P1E et P1A évolue peu entre T0 et T5 (tableaux 28 et 29), mais à partir de T5, le pourcentage relatif de  $\beta$ sitostérol augmente de manière significative dans les deux fractions.

#### 1-2-5 : Variations des stérols dissous

##### 1-2-5-1 : Variations du total des stérols dissous

La concentration en SD, très faible en début d'expérience, augmente de manière importante entre T3 et T5 où elle atteint un maximum de  $6,56 \mu\text{g l}^{-1}$  (fig.25). A T58, les SD n'existent plus qu'à l'état de traces (tableau 30).

	T0	T1	T2	T3	T5	T7	T10	T13	T17	T21	T27	T34	T41
cholestérol	19.2	27.1	21.3	17.3	17.3	17.2	21.9	18.3	23.2	19.4	20.8	20.6	19.6
campestérol	3.2	2.2	2.3	2.2	2.7	2.8	3.1	2.9	5.6	15.4	7.3	4.1	4.3
stigmastérol	1.5	0.8	0.6	1.0	0.7	1.0	3.7	4.1	8.7	8.4	9.8	10.5	8.2
βsitostérol	6.2	6.9	5.6	7.5	13.6	14.5	25.5	14.3	20.7	20.9	25.9	46.2	32.6
coprostanol	53.3	48.6	53.1	55.4	50.4	48.0	33.3	42.1	25.2	16.5	24.0	16.5	25.6
24-méthyl coprostanol	3.5	2.8	3.5	3.0	3.2	2.9	2.2	4.2	5.5	6.5	2.6	tr	tr
24-éthyl coprostanol	13.1	11.7	13.6	12.0	12.2	13.6	10.3	14.1	11.1	12.9	9.6	2.2	9.7
5β-stanoles	69.8	63.0	70.2	70.4	65.7	64.5	45.8	60.4	41.8	35.9	36.2	18.6	35.3
Total stérols (μg l-1)	47.5	24.2	20.1	30.0	11.1	8.2	3.6	3.6	1.9	1.1	0.9	1.2	0.4
COPR / CHO	2.8	1.8	2.5	3.2	2.9	2.8	1.5	2.3	1.1	0.9	1.1	0.8	1.3
24-ET / BSITO	2.1	1.7	2.5	1.8	0.9	0.9	0.4	1.0	0.5	0.6	0.5	0.1	0.9

Tableau 28 : Dégradation "in vitro" : Stérols associés aux lipides facilement extractibles de la fraction P1E  
Exprimés en % du total des stérols (tr : < 0,5 %)

	T0	T1	T2	T3	T5	T7	T10	T13	T17	T21	T27	T34	T41	T58
cholestérol	35.3	32.0	31.5	31	23.0	23.1	29.9	26.7	20.9	22.6	20.6	17.8	26.2	30.2
campestérol	2.9	2.6	3.8	5	5.0	0.3	7.9	6.2	4.8	2.1	5.2	5.2	1.2	2.3
stigmastérol	1.2	1.1	1.8	2	1.2	1.0	3.8	1.6	3.9	2.0	7.9	6.1	4.3	2.3
βsitostérol	9.3	8.7	10.0	10	14.1	18.5	18.1	14.1	20.3	18.5	14.5	27.8	9.1	7.0
coprostanol	41.2	42.7	38.4	39	43.9	44.6	27.3	38.9	34.7	39.6	36.4	27.0	39.8	48.8
24-méthyl coprostanol	2.4	3.1	4.4	3	2.9	2.6	3.9	2.8	4.0	2.5	0.9	3.9	5.4	2.3
24-éthyl coprostanol	7.7	9.8	10.1	10	9.8	9.9	9.1	9.7	11.3	12.7	14.5	12.2	14.1	7.0
5β-stanoles	51.4	55.6	52.9	52.3	56.6	57.1	40.4	51.4	50.0	54.8	51.8	43.1	59.3	58.1
Total stérols (μg l-1)	9	5.4	7.3	13.9	6.4	6.1	6.4	6.5	3.2	1.8	1.7	1.6	1.5	0.4
COPR / CHO	1.2	1.3	1.2	1.3	1.9	1.9	0.9	1.5	1.7	1.8	1.8	1.5	1.5	1.6
24-ET / BSITO	0.8	1.1	1.0	1.0	0.7	0.5	0.5	0.7	0.6	0.7	1.0	0.4	1.5	1.0

Tableau 29 : Dégradation "in vitro" : Stérols associés aux lipides neutres de la fraction P1A  
Exprimés en % du total des stérols

	T0	T1	T2	T3	T5	T7	T10	T13	T17	T21	T27	T34	T41
cholestérol	30.5	26.6	26.6	28.3	25.8	27.5	28.1	30.7	35.4	21.7	34.0	33.7	56.1
campestérol	2.9	tr	1.3	5.0	8.4	5.4	6.7	6.1	tr	tr	13.1	6.9	tr
stigmastérol	9.0	9.2	2.5	7.1	4.0	1.8	2.2	2.2	14.0	tr	tr	10.5	20.9
βsitostérol	14.7	10.9	12.7	29.4	42.7	32.3	45.8	29.7	40.5	25.0	44.5	38.0	15.9
coprostanol	37.6	40.8	44.3	23.2	12.9	26.9	15.3	27.9	10.1	35.0	8.4	10.9	7.2
24-méthyl coprostanol	tr	0.1	2.5	tr									
24-éthyl coprostanol	5.4	tr	10.1	7.1	6.2	6.0	2.0	3.3	tr	18.3	tr	tr	tr
5β-stanols	43.0	40.9	57.0	30.2	19.1	32.9	17.3	31.3	10.1	53.3	8.4	10.9	7.2
Total stérols (μg l-1)	0.56	0.78	0.79	1.41	6.46	1.67	1.36	1.79	0.26	0.30	0.38	0.28	0.32
COPR / CHO	1.2	1.5	1.7	0.8	0.5	1.0	0.5	0.9	0.3	1.6	0.2	0.3	0.1
24-ET / BSITO	0.4	-	0.8	0.2	0.1	0.2	-	0.1	-	0.7	ERR	ERR	ERR

Tableau 30 : Dégradation "in vitro" : Stérols dissous  
 Exprimés en % du total des stérols (tr : < 1 %)

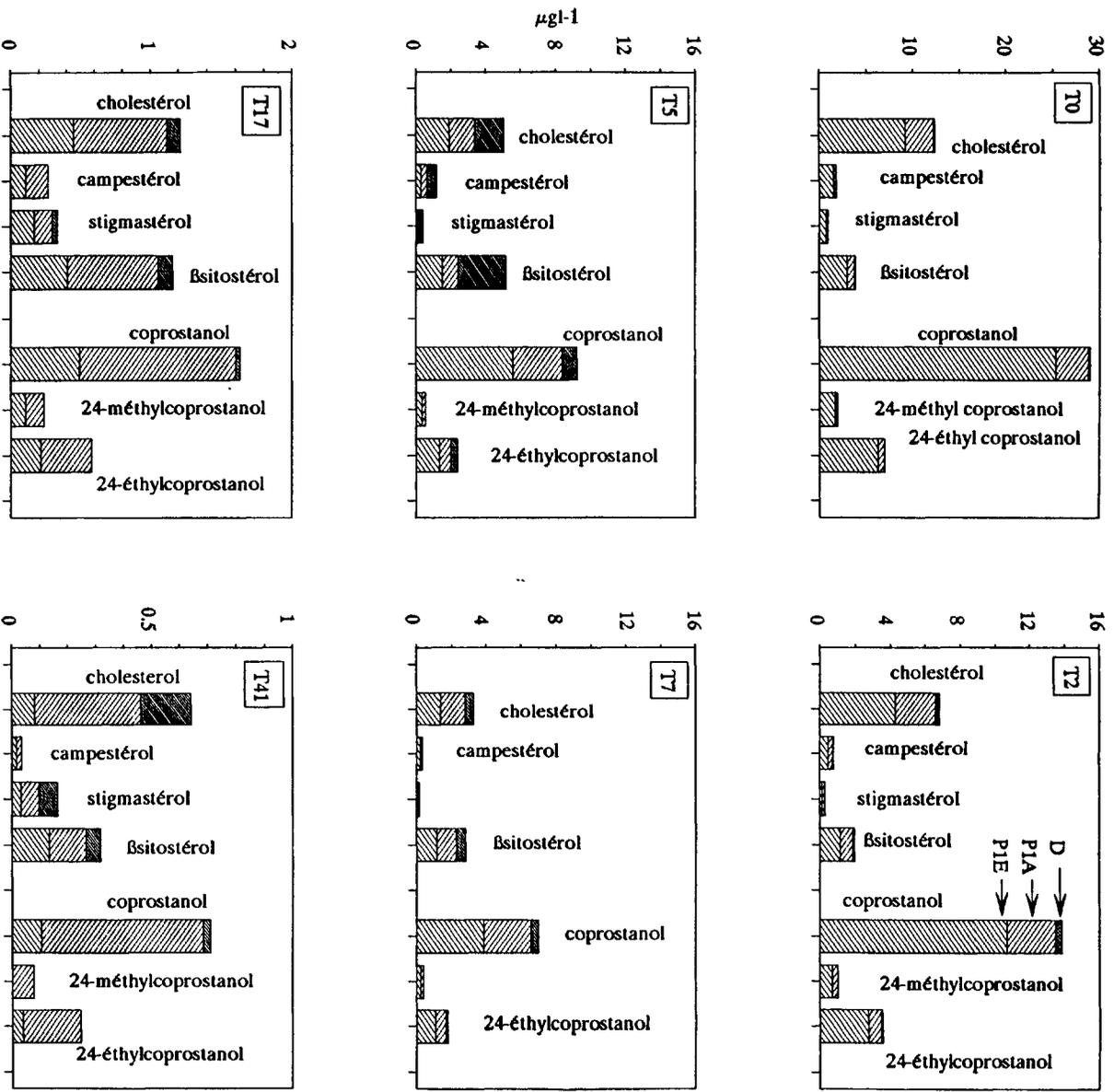


Figure 26 : Dégénération "in vitro" : Répartition des stérols dans les fractions dissoute (D) et particulaires > 1 µm (P1A : neutres; P1E : facilement extracibles)

### 1-2-5-2 : Variations des différents stérols dissous.

L'augmentation de la concentration en SD entre T0 et T5 correspond principalement à une formation de cholestérol et surtout de  $\beta$ -sitostérol ( $1,5 \mu\text{g l}^{-1}$  et  $2,3 \mu\text{g l}^{-1}$  respectivement; fig.26). Ceci modifie la composition relative de la fraction dissoute (tableau 30, fig.27). Le  $\beta$ sitostérol qui représente plus de 40 % des SDT à T5, devient majoritaire. En fin d'expérience, seules quelques traces de cholestérol ont pu être détectées.

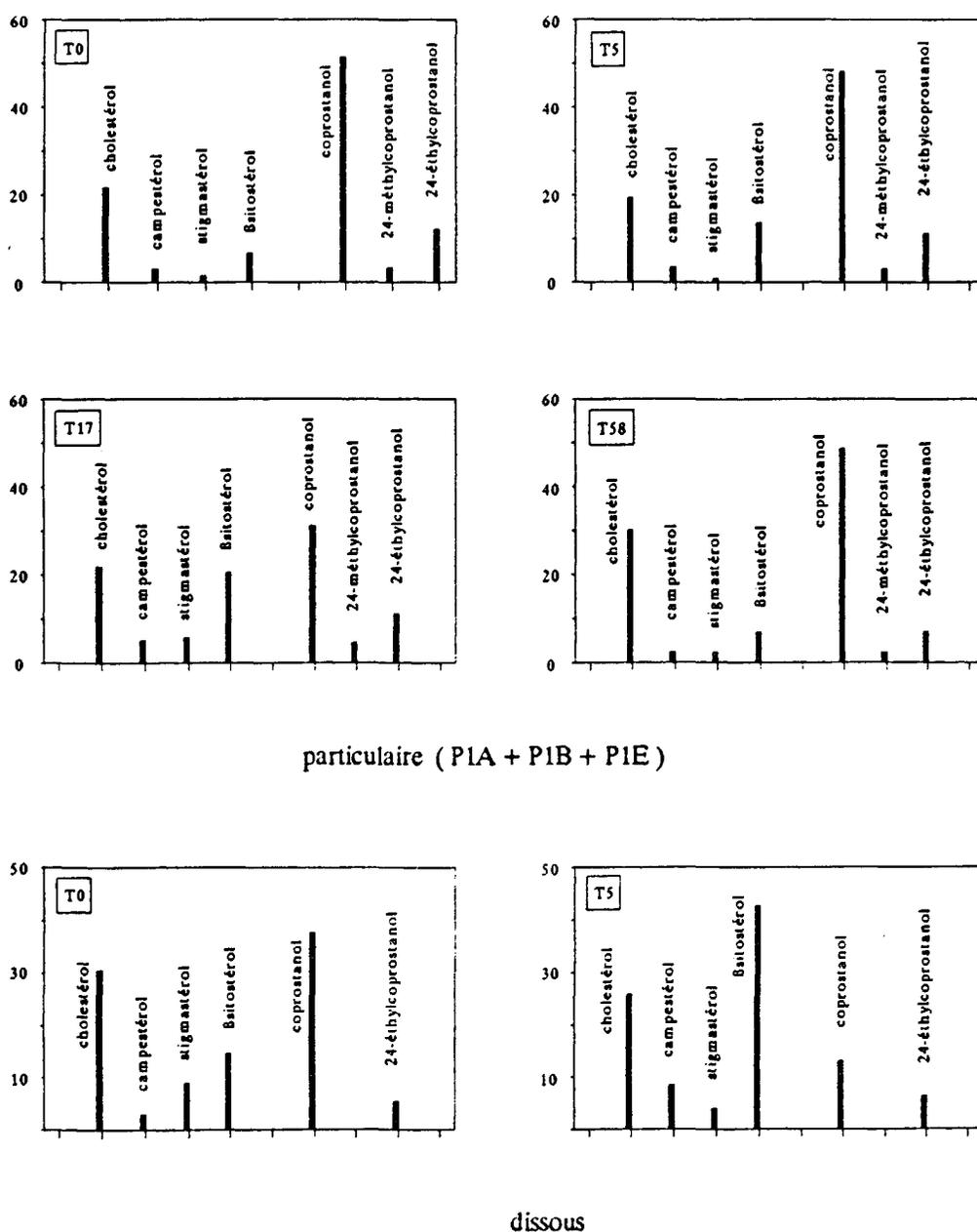


Figure 27 : Dégradation "in vitro" : Composition relative en stérols dans les fractions particulaire > 1  $\mu\text{m}$  et dissoute)

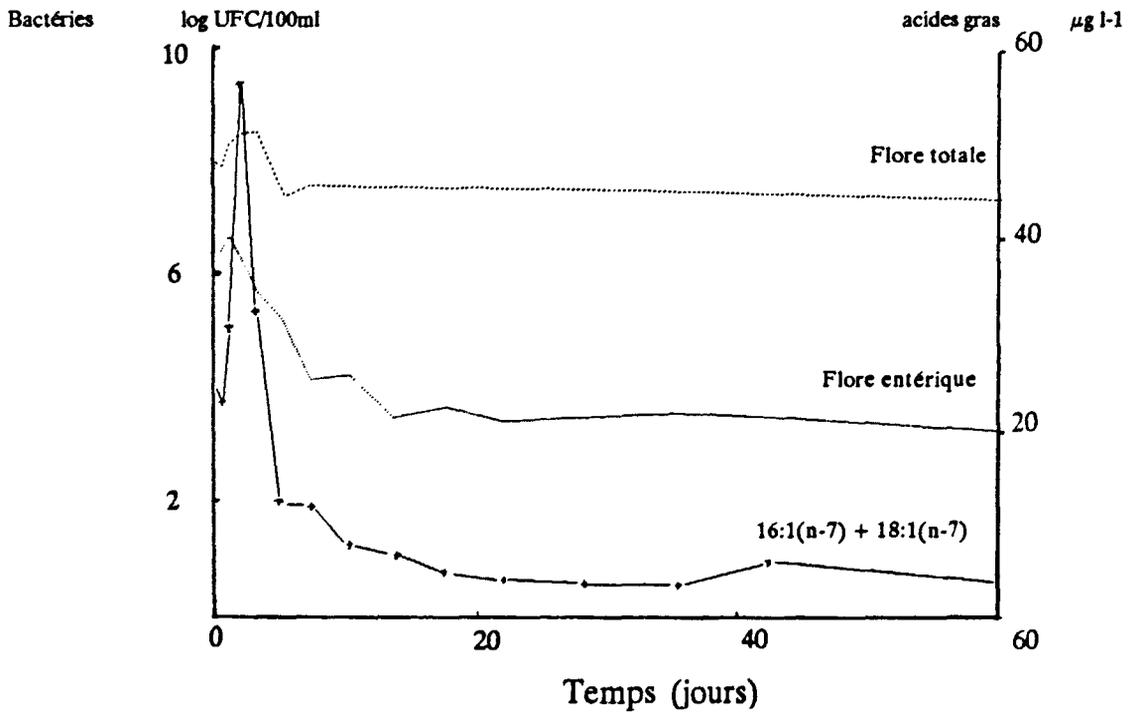
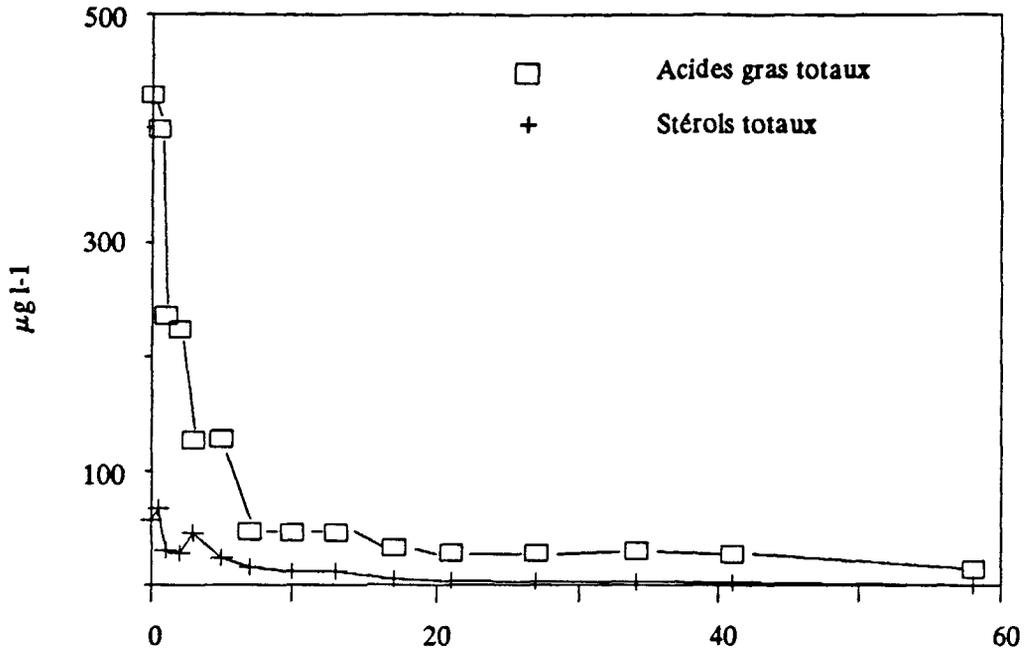


Figure 28 : Variations des acides gras et des stérols totaux, des acides gras monoinsaturés en (n-7) et des bactéries totales et fécales. (les numérations bactériennes ont été effectuées par E. Dupray, IFREMER, Brest ).

## II-DISCUSSION

La dégradation des acides gras totaux (fig.28) s'avère particulièrement rapide, près de 90 % d'entre eux étant dégradés au cours de la première semaine d'incubation (tableau 31). La dégradation des stérols totaux est plus lente (70 % en 7 jours). Les taux de dégradation obtenus après 58 jours d'incubation avoisinent les 95 %. Ils sont nettement supérieurs à ceux de la matière organique anthropogénique considérée dans son ensemble et qui sont de 73 % pour les composés particuliers et de 43 % pour les composés dissous. Ils montrent que les acides gras et les stérols anthropogéniques sont des composés organiques particulièrement dégradables, notamment en phase dissoute. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus, dans des conditions voisines, par Matsumoto (1983) et Thoumelin (1988 et 1990).

	D	P1E	P1A	P1B
<u>1er jour</u>				
Acides gras	88	69	42	-
Stérols	-	49	37	-
Matière organique	27	-	-	-
<u>1ere semaine</u>				
Acides gras	88	95	93	20
Stérols	-	83	29	-
Matière organique	25		57*	
<u>Fin d'expérience</u>				
Acides gras	93	99	98	78
Stérols	100	100	95	-
Matière organique	43		73*	

Tableau 31 : Taux de dégradation dans les fractions dissoute (D) et particulières > 1µm (P1E : lipides facilement extractibles; P1A : lipides neutres; P1B : lipides polaires; \* : sur l'ensemble des fractions particulières)

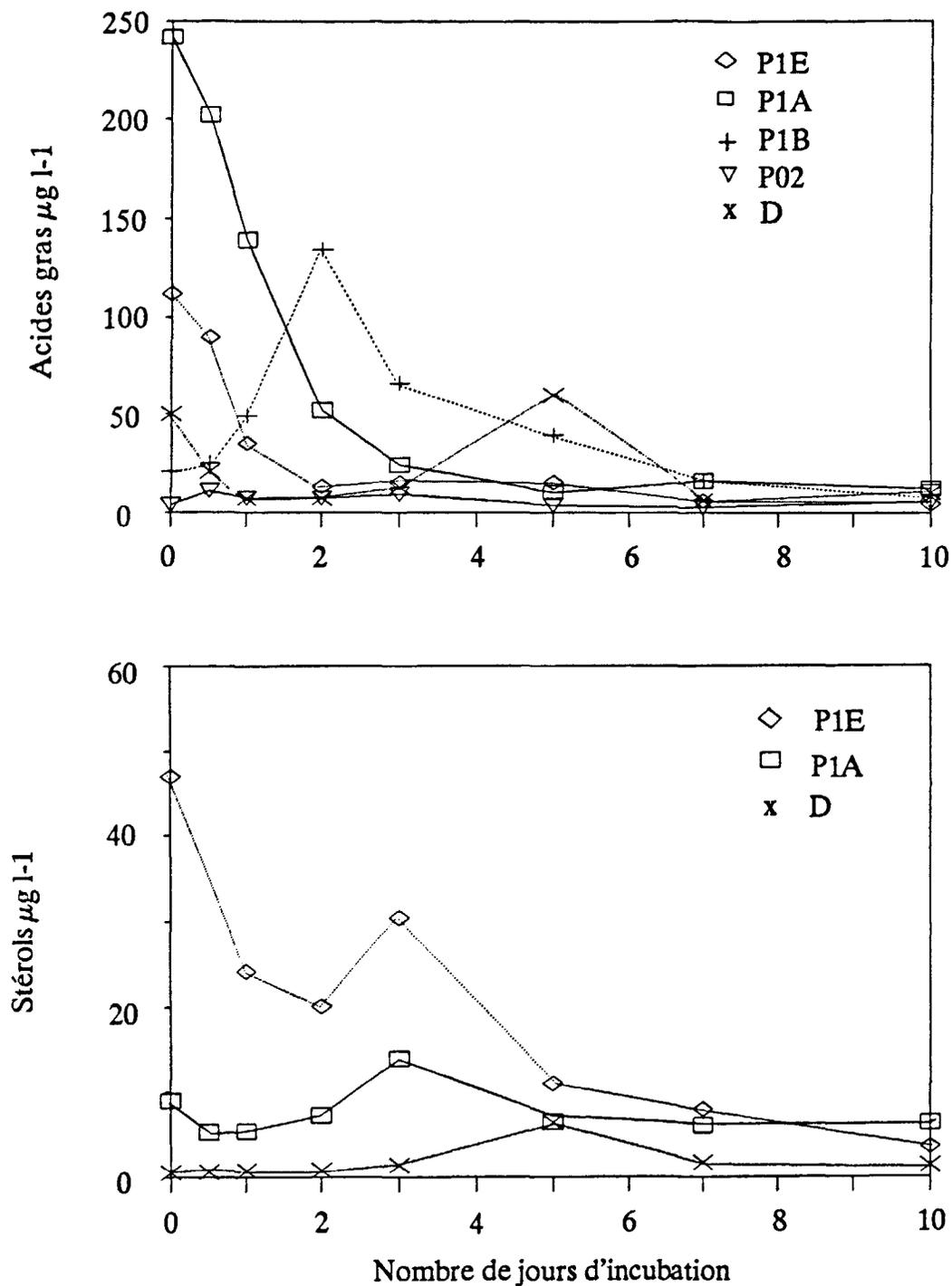


Figure 29 : Variations des acides gras et des stérols dans les fractions particulaire > 1  $\mu\text{m}$  (P1E: lipides facilement extractibles, P1A: lipides neutres; P1B: lipides polaires), particulaire comprise entre 0,2 et 1  $\mu\text{m}$  (P02) et dissoute (D).

Le mélange initial eau de mer-effluent dont la majorité des composés lipidiques provient de l'effluent, possède une empreinte anthropogénique qui est plus ou moins marquée selon les fractions. Au niveau des stérols, le caractère anthropogénique, exprimé par des pourcentages importants de  $5\beta$ -stanols et des rapports stanol/stérol supérieurs à 1, est très net dans chacune des fractions P1A, P1E et D (P1B et P02 ne contiennent pratiquement pas de stérols), mais il est particulièrement affirmé dans la fraction majoritaire P1E. Au niveau des acides gras, le caractère anthropogénique c.à d. la prédominance du 16:0, du 18:0, du 18:1(n-9) et du 18:2(n-6) (plus de 75 % des AGT à eux quatre) est très marqué dans les fractions D, P1E, P1A et P02, avec une importance particulière des deux acides gras saturés dans la fraction majoritaire P1A et des deux acides gras insaturés dans les fractions P1E et D. Ces trois fractions sont constituées essentiellement de lipides neutres et sont représentatives des apports anthropogéniques. La fraction P1B se distingue par l'importance du 16:1(n-7), du 18:1(n-7) qui sont en général présents en forte concentration dans les bactéries ainsi que des acides gras ramifiés (i15:0, a:15:0, i15:1w8, a15:1w8) ou des acides monoinsaturés en (n-8) [17:1(n-8)] qui sont reconnus comme étant des marqueurs bactériens (Boon et al., 1977; Gillan et Hogg, 1984; Saliot et al., 1984b, Guézennec, 1986). Cette composition particulière de la fraction P1B est due au fait que les lipides polaires contenus dans cette fraction sont des constituants des membranes cellulaires. Ils sont représentatifs des organismes vivants qui, en début d'incubation, sont essentiellement des organismes bactériens.

Chaque fraction présente, durant l'incubation, un comportement spécifique (fig.29). Entre T0 et T2, la forte diminution des acides gras dissous (D) et des acides gras particuliers facilement extractibles (P1E) et neutres (P1A) est accompagnée d'une augmentation des acides gras particuliers polaires (P1B). Les acides gras synthétisés, i.e. le 16:1(n-7), le 18:1(n-7), le 17:1(n-8) et les acides gras ramifiés, sont ceux que l'on rencontre généralement dans les bactéries et notamment dans la flore hétérotrophe de l'effluent analysée parallèlement (cultures bactériennes réalisées par E. Dupray, IFREMER, Brest). Durant cette période, une augmentation de la flore bactérienne totale est observée alors que les bactéries fécales évoluent peu (fig.28). Les changements observés au niveau des acides gras peuvent donc être associés au développement de populations bactériennes qui sont vraisemblablement d'origine marine. Les acides gras contenus dans les fractions D, P1E et P1A sont utilisés comme substrat; les taux de dégradation particulièrement importants dans les fractions D et P1E (de l'ordre de 90 % et 70 % respectivement) suggèrent que les composés lipidiques les plus simples sont plus facilement utilisables par les bactéries.

Après T2, la décroissance rapide des acides gras de la fraction P1B et plus particulièrement des acides gras marqueurs bactériens doit traduire le déclin des populations bactériennes lié à l'appauvrissement du milieu en substrat organique

utilisable par les bactéries, les acides gras, étant alors pratiquement épuisés dans les fractions D, P1E et P1A (fig.29). La décroissance des acides gras de la fraction P1B est accompagnée d'une formation, dans cette même fraction, d'acides gras polyinsaturés, principalement du 20:5(n-3) et du 22:6(n-3), qui sont, eux aussi, associés à la matière vivante. Au niveau des stérols, il faut noter tout d'abord entre T2 et T3, une forte augmentation de la teneur en stérols particuliers qui est sans influence sur la composition de la fraction. Ce phénomène, et principalement la formation de coprostanol, ne peut s'expliquer que par la lyse de macromolécules lipidiques non extractibles au début de la dégradation. D'autres modifications, plus limitées, se produisent au niveau des stérols et se traduisent globalement à T5 par une augmentation de la teneur en  $\beta$ sitostérol dans les fractions P1A et P1E (tableaux 28 et 29). Une production de  $\beta$ sitostérol et de cholestérol est également observée en phase dissoute (fig 25). La formation simultanée d'acides gras polyinsaturés et de stérols durant la dégradation de matière organique anthropogénique a déjà été observée par Thoumelin (1988 et 1990) qui propose deux explications: les composés lipidiques formés proviendraient comme précédemment de la lyse de macromolécules non extractibles en début d'incubation soit de microorganismes vivant dans le milieu à ce stade de la dégradation. L'association des acides gras polyinsaturés avec des lipides polaires nous permet d'affirmer que les composés formés sont issus d'organismes vivants. Ces organismes ne sont pas d'origine phytoplanctonique puisque l'incubation s'est déroulé à l'obscurité. Ce sont vraisemblablement des protozoaires bactériophages qui habituellement contrôlent le développement des populations bactériennes (Andersen et Fenchel, 1985; Rassoulzadegan et Sheldon, 1986). Le fait que les stérols extraits d'organismes ciliés contiennent effectivement une proportion importante de  $\beta$ sitostérol et de cholestérol (Robinson; 1984) soutient cette assertion.

La décroissance des fractions P1A et P1B est accompagnée d'une formation de composés dissous notamment entre T3 et T5. La présence à T5 d'une partie non négligeable des acides gras polyinsaturés et des stérols synthétisés dans les fractions D et P1E, signifie vraisemblablement que nous sommes déjà dans la phase de déclin de ces protozoaires. Cette formation de composés dissous serait liée à l'excrétion des bactéries et des bactériophages ainsi qu'à la lyse des organismes morts. Cette évolution des acides gras et des stérols traduit une évolution plus générale de la matière organique qui se manifeste au niveau du carbone organique, par une décroissance importante du COP et une augmentation conséquente du COD (fig.15).

Dès le début de la dégradation, la disparition des acides gras des fractions D, P1A et P1E et la synthèse de nouveaux acides gras dans la fraction P1B se traduisent globalement par une évolution rapide de la composition des acides gras particuliers et dissous et la perte de leur caractère anthropogénique. L'utilisation des acides gras

comme traceurs de la matière organique anthropogénique apparaît donc relativement limitée. En ce qui concerne les stérols, la formation des composés lipidiques liés au développement des bactériophages entraîne une évolution sensible de la composition des stérols totaux. Cependant, les stérols particuliers conservent leur caractère anthropogénique avec notamment des pourcentages de 5 $\beta$ -stanols qui restent voisins de 50 % (fig.27) Il faut également noter que le pourcentage de stérols particuliers dans la matière organique anthropogénique (MOAP) qui est en moyenne de 1 % dans les effluents urbains, reste proche de cette valeur durant les treize premiers jours de la dégradation. On peut donc dire que durant cette période la relation établie entre la concentration en MOAP et la concentration en 5 $\beta$ -stanols particuliers reste valable et que les stérols sont qualitativement et quantitativement représentatifs de la MOAP. Si le temps de séjour dans le milieu de la MOAP ne dépasse pas la durée de validité de la relation, sa quantification pourra être réalisée à partir des concentrations en 5 $\beta$ -stanols mesurées "in situ".

### **3 - CONCLUSION**

Nos résultats montrent que la dégradation des acides gras et des stérols issus des rejets urbains est relativement rapide: 90 % des acides gras et 70 % des stérols sont décomposés en une semaine. Les composés lipidiques anthropogéniques et notamment les composés dissous, sont des composés particulièrement labiles dont les taux de dégradation sont supérieurs à 95 %.

La synthèse d'acides gras bactériens associés aux lipides polaires de la fraction P1B traduit le développement des bactéries hétérotrophes tandis que les acides gras des fractions D, P1E et P1A, servant de substrat, sont dégradés. La synthèse de certains stérols ainsi que de lipides polaires contenant des acides gras polyinsaturés peut également être associée à la croissance des protozoaires bactériophages qui contrôlent le développement des bactéries hétérotrophes. La fin du cycle bactéries-bactériophages est marquée par la progression de la phase dissoute. La transformation progressive de la matière organique anthropogénique en biomasse bactérienne puis bactériophage ainsi que les transferts entre la matière organique particulaire et la matière organique dissoute peuvent se révéler importants pour le devenir des effluents déversés dans les milieux naturels. Ils sont susceptibles d'intervenir dans les processus de dispersion ou de sédimentation de la matière organique anthropogénique rejetée dans les milieux naturels.

La composition en acides gras totaux évolue très rapidement dans les premiers jours d'incubation et on peut considérer qu'une empreinte anthropogénique détectée au niveau des acides gras dans les milieux naturels est significative d'un apport récent de matériel anthropogénique. Les stérols particuliers dont la teneur dans la matière organique et la composition varient peu durant les treize premiers jours, peuvent être considérés comme de bons marqueurs de la matière organique anthropogénique en cours de dégradation. Ils pourront être utilisés pour quantifier la MOAP dans les milieux naturels.

## Chapitre V

### VARIATIONS DES ACIDES GRAS ET STEROLS EN ZONES LITTORALES SOUMISES A DES REJETS URBAINS

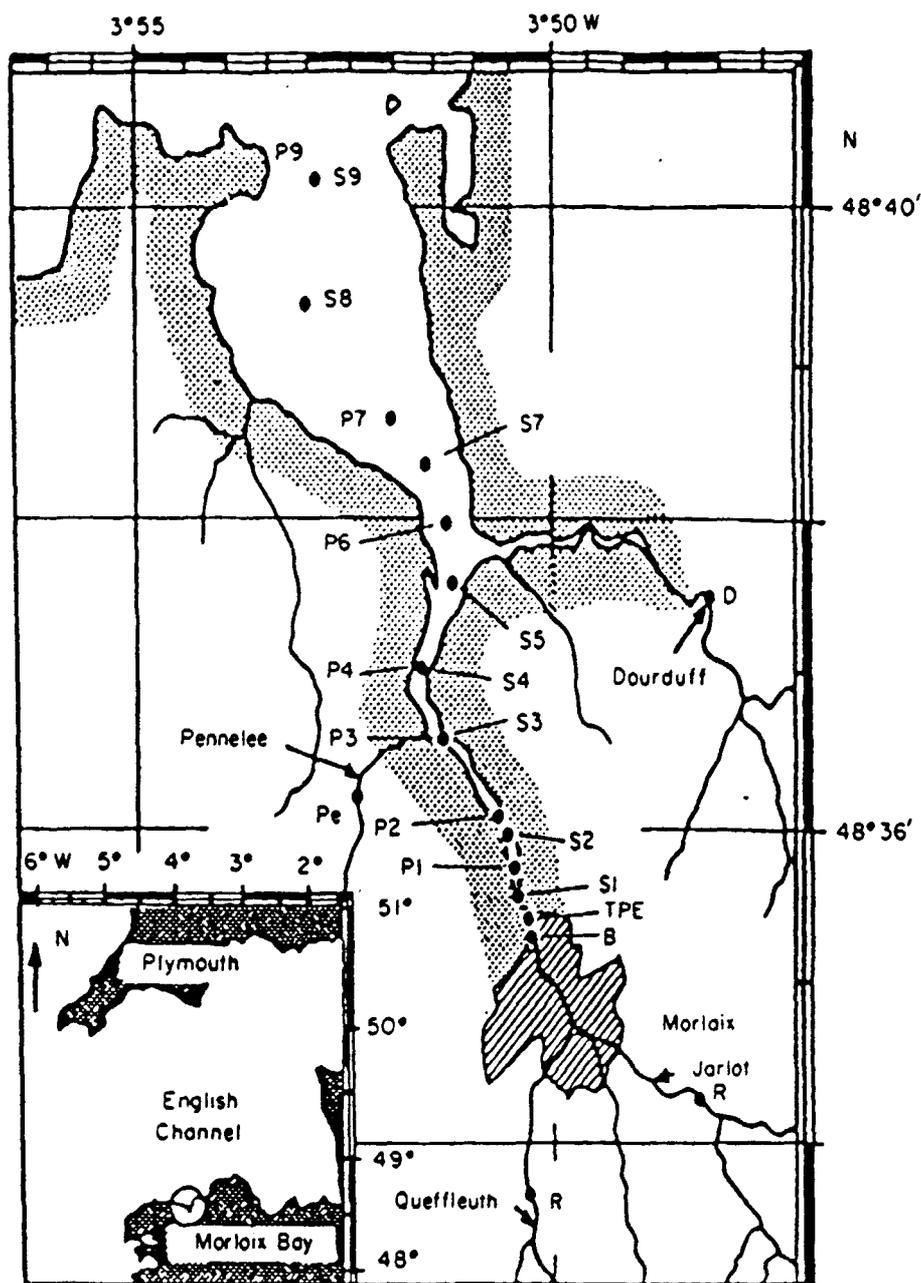
Dans les milieux naturels, le devenir des composés lipidiques anthropogéniques est influencé par les processus de biodégradation mais aussi par les phénomènes de dilution, de dispersion et de sédimentation. Par ailleurs, la présence dans les milieux naturels de matière organique biogène, produite "in situ" ou d'origine terrigène est susceptible de modifier les processus de biodégradation observés dans des conditions "in vitro". L'apport permanent de composés anthropogéniques par l'émissaire constitue également une différence importante par rapport aux conditions "in vitro" ou l'apport est ponctuel. Les études "in situ" permettent d'examiner l'effet conjugué des différents phénomènes; elles sont complémentaires des études "in vitro" pour approcher la réalité du devenir des effluents urbains.

Les études "in situ" ont été réalisées dans l'estuaire de la rivière de Morlaix et dans la rade de Toulon. Ces deux sites reçoivent tous deux les effluents de ville de moyenne importance et peu industrialisée. Ils sont cependant, nettement différenciés. Nous avons:

- D'une part un estuaire macrotidal avec rejet d'effluent en tête d'estuaire, caractéristique des côtes de la Mer du Nord, de la Manche et de l'Atlantique. Dans ce type d'estuaire où les courants de marées peuvent être très forts, les mélanges sont à priori importants.

- D'autre part une rade profonde et ouverte sur le large et dans laquelle les rejets se font par un émissaire sous-marin. Dans ce système, les courants de marées sont faibles et les mélanges sont à priori peu importants.

L'objectif des études "in situ" est de déterminer les variations des acides gras et des stérols anthropogéniques ou non anthropogéniques dans les deux systèmes et d'estimer l'importance relative des phénomènes responsables de ces variations. L'impact des effluents sur le milieu sera défini par l'importance de la matière organique anthropogénique dans la matière organique totale.



Rappel de la figure 4

- P** : Points de prélèvement des eaux superficielles
- S** : Points de prélèvement des sédiments
- Pe** : Point de prélèvement dans la Pennelée
- D** : Point de prélèvement dans le Dourduff
- R** : Point de prélèvement dans la rivière de Morlaix, en amont de la ville
- B** : Point de prélèvement dans la rivière de Morlaix en aval de la ville
- TPE** : Station d'épuration

## **1 - L'ESTUAIRE DE LA RIVIERE DE MORLAIX.**

### **1-1 : Résultats.**

#### **1-1-1 : Acides gras et stérols dans les eaux sources.**

L'estuaire de Morlaix est alimenté par les eaux de la rivière de Morlaix s'écoulant du déversoir du bassin à flot et par deux affluents la Pennelée et le Dourduff dont les confluences se situent respectivement au milieu et dans la partie aval de la rivière maritime (cf. fig.4). Quelques affluents mineurs et les eaux de ruissellement dont l'importance est difficile à apprécier complètent l'alimentation en eaux douces de l'estuaire.

##### **1-1-1-1 : La rivière de Morlaix**

En amont de la ville (échantillon R), les eaux de la rivière de Morlaix présentent des concentrations en acides gras et stérols particuliers (AGP et SP) relativement faibles:  $21 \mu\text{g l}^{-1}$  et  $2,4 \mu\text{g l}^{-1}$  respectivement (tableaux 32 et 33, fig.30 et 31). La fraction acides gras est caractérisée par des pourcentages d'acides gras polyinsaturés relativement élevés (14 %), avec notamment 5,4 % de 18:3(n-3), tandis que le 18:0 et le 18:1(n-9) ne représentent que 9 % et 7,5 % des AGP (tableau 32). Le cholestérol et le  $\beta$ sitostérol sont les deux stérols majoritaires (49 et 27 % respectivement). Le pourcentage de 5 $\beta$ -stanols est peu élevé (4,6 %) et les rapports COPR/CHO et 24ET/ $\beta$ SITO sont très faibles (0,1).

Dans les eaux prélevées au déversoir du bassin à flot, en aval de la ville, les concentrations en AGP et SP sont nettement plus élevées:  $150$  et  $15 \mu\text{g l}^{-1}$  respectivement (échantillon B: tableaux 32 et 33; fig.30 et 31). La composition des particules est marquée par de forts pourcentages en 16:0, 18:0, 18:1(n-9) et 18:2(n-6) (22 %, 15 %, 17 % et 8 %), en cholestérol (33 %) et en 5 $\beta$ -stanols (48 %). Les rapports COPR/CHOL et 24ET/ $\beta$ SITO sont respectivement de 1,1 et 0,9. Les concentrations en acides gras et stérols dissous (AGD et SD) sont de  $50$  et  $6,3 \mu\text{g l}^{-1}$  respectivement (tableaux 32 et 33); elles sont nettement inférieures à celles des composés particuliers. Les acides gras sont caractérisés par des pourcentages importants de 16:0 et 18:0 (23 et 21 %; tableau 32) et les pourcentages de 18:1(n-9) et de 18:2(n-6) restent relativement

	Particulaire						Dissous				
	R	B	TPE	Pe	D	Réf. M.	B	TPE	Pe	D	
14:0	3.6	3.6	2.6	3.4	4.5	5.9	7.2	5.8	6.8	4.3	
15:0	1.3	1.1	0.7	1.2	1.1	3.4	2.2	2.0	2.0	1.8	
16:0	22.5	22.7	24.5	23.5	26.0	28.3	22.6	29.2	26.5	28.0	
17:0	1.0	0.7	1.2	0.8	1.0	1.7	0.9	1.1	1.4	1.4	
18:0	8.8	15.5	15.6	10.9	12.8	13.3	21.5	16.9	28.6	31.6	
20:0	1.2	1.5	0.6	1.4	1.2	1.3	2.2	1.1	1.6	1.9	
22:0	1.6	1.5	0.6	1.6	1.6	1.0	2.2	1.1	1.0	1.1	
24:0	1.7	0.8	0.4	1.2	1.7	1.2	2.0	1.4	1.5	1.7	
26-30:0	1.4	0.9	0.2	3.3	3.1	1.4	2.0	tr	1.6	2.3	
iso + anteiso	7.5	4.4	3.3	4.2	4.9	2.9	4.4	1.4	4.8	3.7	
16:1(n-9)	1.8	1.4	1.3	1.7	1.2	5.3	3.4	2.3	2.1	1.9	
16:1(n-7)	9.8	10.1	7.0	6.3	7.5	4.2	2.2	2.6	1.6	1.2	
17:1(n-8)	0.6	0.2	0.4	tr	tr	tr	1.0	tr	0.4	0.1	
18:1(n-9)	7.5	17.4	21.6	15.3	7.8	10.3	11.9	21.5	6.7	9.1	
18:1(n-7)	4.8	4.7	5.8	4.3	4.2	2.3	2.6	1.8	1.3	1.3	
20:1	1.1	0.9	0.8	1.3	2.4	tr	1.1	tr	1.4	1.0	
22:1	0.5	0.8	0.2	1.7	3.9	tr	0.6	tr	1.6	0.4	
16poly	1.1	0.6	tr	1.4	1.5	2.1	tr	tr	tr	tr	
18:2(n-6)	4.7	7.9	8.8	6.9	4.5	2.0	5.8	10.3	3.8	2.8	
18:3(n-3)	5.4	1.0	0.9	4.7	2.7	1.0	0.4	0.8	0.2	0.2	
18:4(n-3)	0.9	0.5	0.2	0.8	0.9	3.2	0.3	0.0	0.2	0.1	
20:4(n-6)	0.9	0.3	0.5	0.7	0.8	0.5	0.8	0.2	0.2	0.4	
20:5(n-3)	3.2	0.5	0.6	1.4	1.7	4.7	0.9	0.1	0.9	2.4	
22:6(n-3)	2.6	0.4	0.7	1.3	2.3	2.8	0.4	tr	2.7	0.6	
Saturés	46.5	48.2	47.0	47.0	52.7	57.4	63.0	66.5	71.6	74.4	
Iso + anteiso	7.5	4.4	3.3	4.1	4.9	2.9	4.4	2.7	4.8	3.7	
Monoinsaturés	27.4	36.4	37.4	31.4	27.9	23.3	24.1	23.1	15.6	15.6	
Polyinsaturés *	14.0	3.2	3.6	10.7	9.9	14.4	2.7	7.7	4.2	3.6	
Total acides gras ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	21	153.0	8842	64	74	12	50	880	45	34	

Tableau 32 : Acides gras particulaire et dissous dans les eaux sources de matière organique estuarienne. (exprimés en % du total des acides gras particulaires ou dissous)  
(R : eaux de rivière collectées en amont de la ville de Morlaix; B : eaux de rivière collectée au déversoir du bassin à flot; TPE : effluents; D : Dourduff  
Pe : Pennelée; Réf. M.: référence marine; \* : excepté le 18:2(n-6); tr : < 0,1 %)

	Particulaire						Dissous			
	R	B	TPE	Pe	D	Réf. M.	B	TPE	Pe	D
Cholestérol	49.1	33.2	30.7	38.8	45.4	81.4	53.6	50.0	42.4	53.2
Campestérol	8.3	4.1	2.5	10.9	8.5	1.7	5.0	1.8	8.6	11.6
Stigmastérol	11.4	3.2	2.8	4.9	3.6	0.2	5.9	7.3	3.9	9.5
βsitostérol	26.7	11.7	12.1	26.3	26.9	12.4	21.9	17.6	19.1	18.5
Coprostanol	4.0	35.2	38.4	8.1	7.5	4.3	9.3	13.8	8.5	7.2
24-méthyl coprostanol	tr	2.3	1.1	2.3	1.5	tr	0.9	0.7	3.0	0.2
24-éthyl coprostanol	1.0	10.5	12.4	8.7	6.7	tr	3.6	7.9	14.4	0.2
5βstanols	4.6	47.9	51.9	19.2	15.7	4.3				
COPR/CHO	0.1	1.1	1.3	0.2	0.2	0.1	0.2	0.3	0.2	0.1
24-ET/βSITO	0.1	0.9	1.0	0.3	0.3	-	0.2	0.5	0.8	0.01
Total stérols (μg l-1)	2.4	17.7	676	8.7	12.7	0.5	6.3	30.0	13.1	4.0
MOP (μg l-1)	4800	9220	71800	3700	4025	350*	-	-	-	-
MOAP (% de MOP)	0.5	18.5	97.9	9.1	9.9	1.2	-	-	-	-
Flux de MOAP (kg j-1)	4.6	435	675	14.5	33.0	-	-	-	-	-

Tableau 33 : Stérols particuliers et dissous dans les eaux sources de matière organique estuarienne; exprimés en % du total des stérols particuliers ou dissous (R : eaux de rivière collectées en amont de la ville; B : eaux de rivière collectées au déversoir du bassin à flot; TPE : effluent; Pe : Pennelee; D : Dourduff; Réf. M. : référence marine; tr : < 0,1 %; MOP : matière organique que particulaire; MOAP : matière organique anthropogénique particulaire; \* : d'après Wafar (1981)

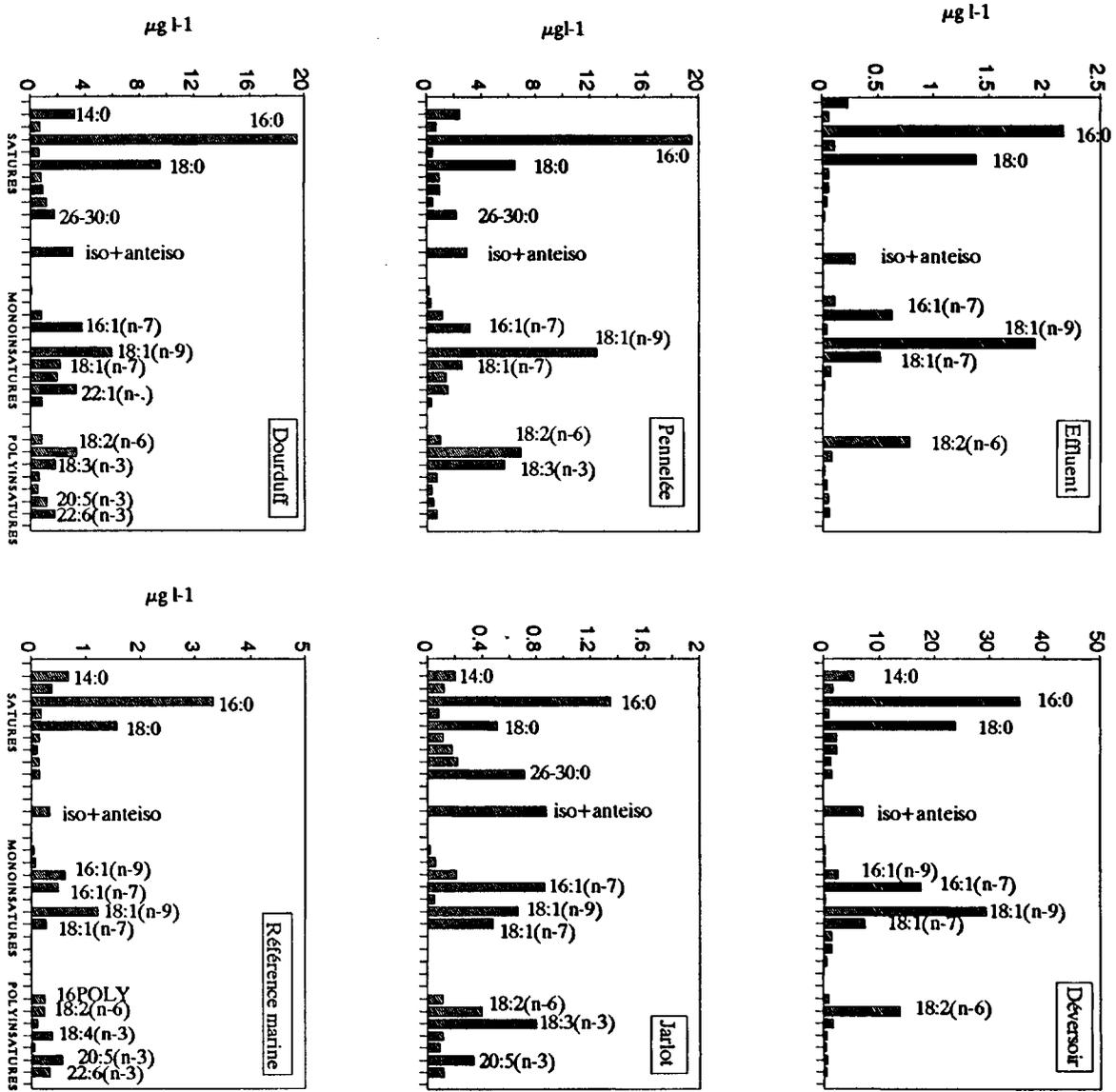


Figure 30 : Acides gras particulaires dans les eaux sources

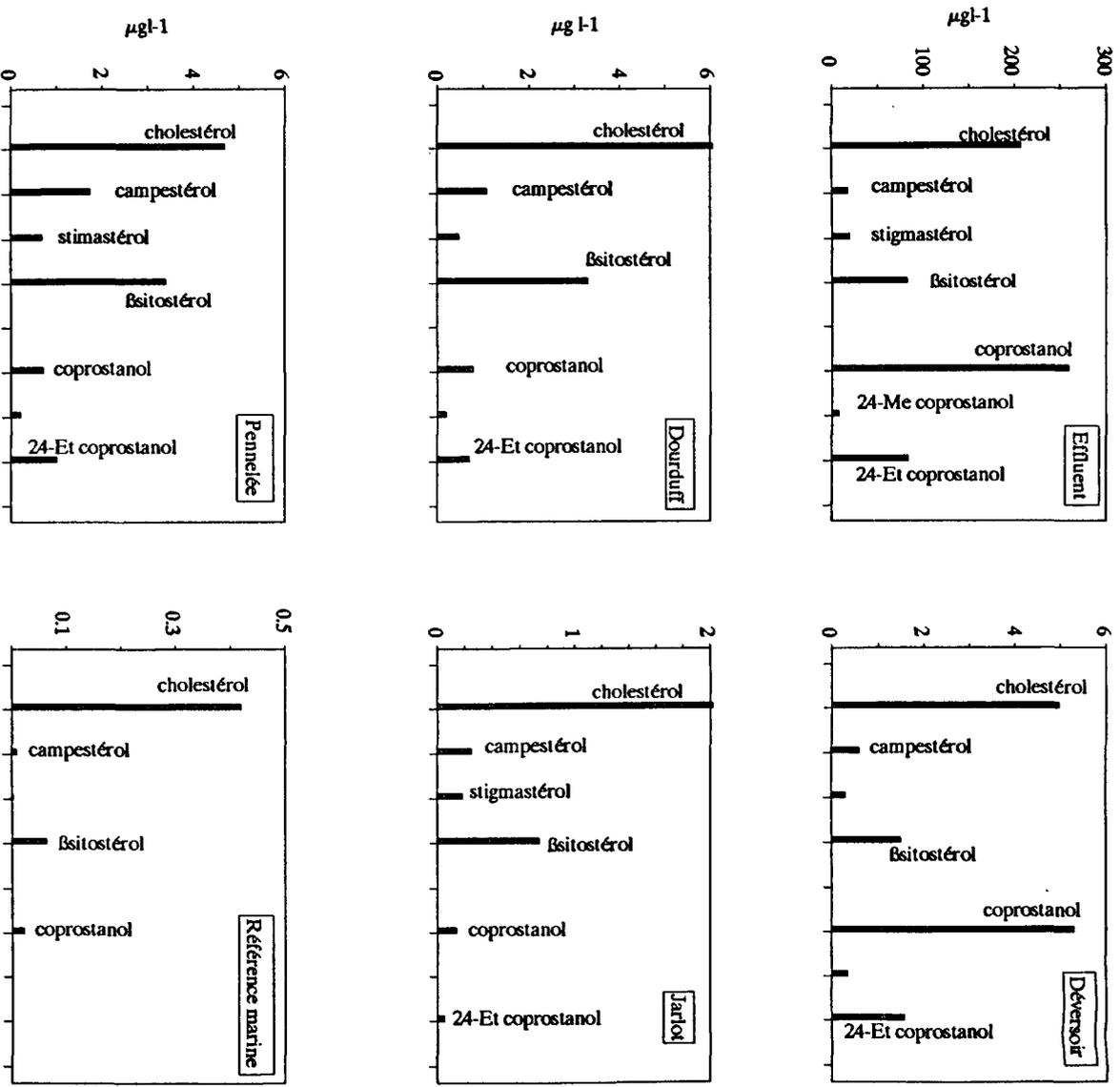


Figure 31 : Stérols particuliers dans les eaux sources

élevés (12 et 6 %). Le cholestérol et le  $\beta$ -sitostérol sont les deux stérols prédominants (tableau 33).

#### **1-1-1-2 : la Pennelée et le Dourduff**

Les concentrations en AGP et SP sont voisines dans les deux affluents: 64 et  $74 \mu\text{g l}^{-1}$ , 8,7 et  $12,7 \mu\text{g l}^{-1}$  respectivement (échantillons D et Pe; tableaux 32 et 33). Ces concentrations sont nettement inférieures à celles du bassin à flot mais restent supérieures à celles de la rivière de Morlaix, en amont de la ville (fig.30). Les pourcentages en acides gras saturés à longue chaîne, représentatifs des apports terrigènes, sont relativement importants (3 %) et les acides gras polyinsaturés atteignent 10 % environ (tableau 32). Les pourcentages de  $5\beta$ -stanols sont compris entre 15 et 20 % (fig.31) et les rapports COPR/CHOL et 24ET/ $\beta$ SITO restent inférieurs à 0,4. L'importance du 24-éthylcoprostanol est, de façon tout à fait inhabituelle, comparable à celle du coprostanol (dans les effluents urbains ces deux composés sont dans des proportions de 1 pour 3; cf échantillon TPE).

Les concentrations en AGD et en SD sont du même ordre de grandeur que celles qui sont mesurées en phase particulaire. Leur composition est peu différente de celles des eaux prélevées au déversoir (tableaux 32 et 33).

#### **1-1-1-3 : Les eaux marines**

Dans l'eau marine (Ref.M.; tableaux 32 et 33), prélevée au large de l'île de Batz, les concentrations en AGPT et SPT sont de  $12 \mu\text{g l}^{-1}$  et  $0,5 \mu\text{g l}^{-1}$  respectivement. Elles correspondent aux concentrations habituelles des eaux côtières non polluées, en période hivernale (Marty, Y., com. pers.; Pocklington et al, 1987) et sont nettement inférieures à celles des eaux douces. La fraction acide gras se singularise par un pourcentage de 16:1(n-9) supérieur à celui du 16:1(n-7) (fig.30). La fraction stérol est largement dominée par le cholestérol qui représente plus de 80 % des SP.

#### **1-1-1-4 : Flux de composés lipidiques apportés à l'estuaire par les eaux douces.**

Les flux journaliers d'acides gras, stérols et coprostanol particuliers, dissous et totaux apportés à l'estuaire ont été obtenus en multipliant les concentrations moyennes mesurées dans chacune des rivières et dans l'effluent (by-pass compris) par le débit moyen ( $F = C * Q$  tableau 34)

On constate que 80 à 90 % des composés lipidiques arrivent dans l'estuaire par l'amont (déversoir du bassin à flot + effluents). Les apports de la station en composés lipidiques sont équivalents ou supérieurs à ceux de la rivière de Morlaix tandis que l'apport global de matière organique par la station ne représente que 30 % des apports de la rivière (Guillaud, 1988).

	Riv.Amont	Déversoir	Effluents	Pennelée	Dourduff	Total
<b>Particulaire</b>						
Acides gras	5.5	40	73	3	6	122
Stérois	0.62	4.6	5.6	0.45	1.1	12
Coprostanol	0.02	1.6	2.5	0.03	0.08	4.2
<b>Dissous</b>						
Acides gras		13	9	2.3	2.9	27
Stérois	-	1.6	0.3	0.68	0.37	3
Coprostanol	-	0.15	0.04	0.06	0.03	0.28
<b>Total</b>						
Acides gras	-	53	82	5.6	8.9	149
Stérois	-	6.2	5.9	1.1	1.5	15
Coprostanol	-	1.8	2.5	0.09	0.11	4.5

Tableau 34 : Flux de composés lipidiques ( $\text{kg j}^{-1}$ ) apportés à l'estuaire par les eaux douces.

**1-1-2 : Acides gras et stérois dans les eaux estuariennes.**

**1-1-2-1 : Acides gras particuliers et dissous**

Les concentrations en AGP varient de 350 à  $7 \mu\text{g l}^{-1}$  dans les eaux estuariennes. A basse mer, les concentrations sont très élevées en amont et décroissent rapidement pour atteindre, à l'entrée de la petite baie (P7), un niveau comparable à celui des eaux côtières prises comme référence (fig.32). La distribution des acides gras est pratiquement identique à pleine mer mais les concentrations sont nettement inférieures dans la partie amont c.à.d. entre P1 et P6 (fig.32).

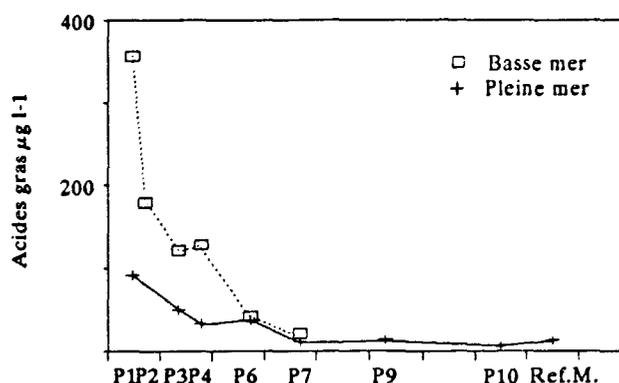


Figure 32 : Acides gras particuliers dans l'estuaire de Morlaix

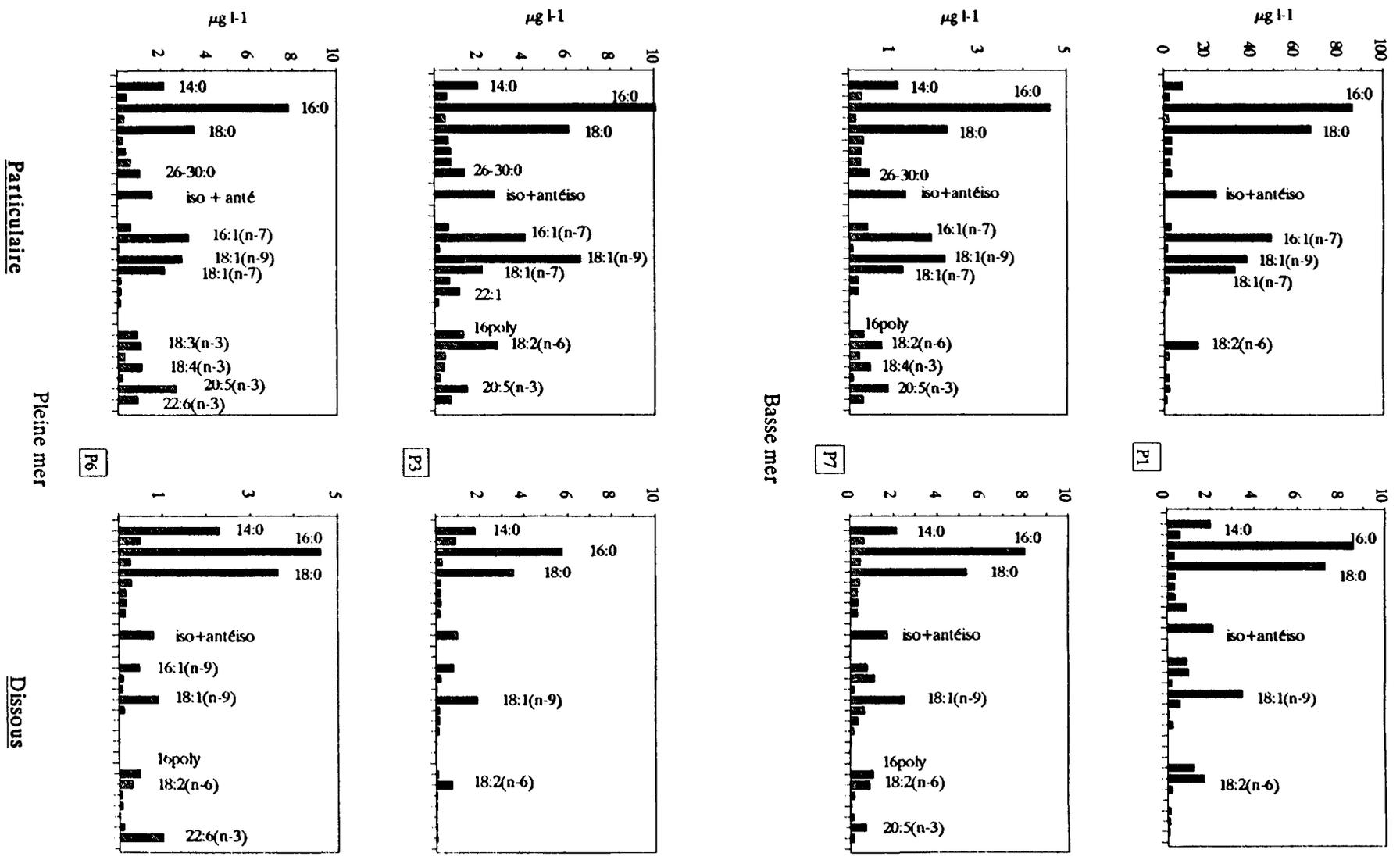


Figure 33 : Composition en acides gras dans les eaux estuariennes.

	Basse mer						Pleine mer			
	P1	P2	P3	P4	P6	P7	P1	P3	P4	P6
Salinité	0.0	0.3	1.3	4.9	6.8	18.7	0.6	5.3	22.1	29.9
Matières en suspension *	43.5	34.0	19.7	18.0	45.4	20.3	14.2	16.7	16.7	37.0
Matière organique particulaire *	16.1	8.6	6.2	5.0	8.7	4.4	4.4	3.9	4.1	7.2
Acides gras totaux **	8184	5265	6142	7111	925	1034	6408	2994	1976	1000
Stérols totaux **	1106	571	670	567	172	108	937	449	192	94
Acides gras ***	2.20	2.10	1.95	2.60	0.48	0.48	2.05	1.30	0.80	0.50
Stérols ***	0.30	0.22	0.21	0.20	0.09	0.05	0.30	0.19	0.08	0.05

Tableau 35 : Caractéristiques des eaux estuariennes  
\* : en mg l-1; \*\* : en µg g-1; \*\*\* : en % par rapport à la matière organique particulaire

	Basse mer						Pleine mer						
	P1	P2	P3	P4	P6	P7	P1	P3	P4	P6	P7	P9	P10
14:0	2.4	3.9	3.6	4.8	4.4	5.4	3.8	3.9	4.6	5.7	3.8	2.4	5.6
15:0	0.7	1.1	1.1	1.3	1.4	1.5	1.0	1.1	1.3	1.2	1.3	1.1	2.0
16:0	24.1	25.7	20.9	25.3	19.9	22.0	25.5	21.3	22.2	20.9	20.7	23.1	21.3
17:0	0.6	0.8	0.6	0.9	0.8	0.9	0.8	1.0	0.9	0.9	0.9	1.2	1.1
18:0	18.8	18.2	14.2	16.4	11.2	10.7	17.8	12.3	11.8	9.4	10.4	25.4	11.6
20:0	1.0	1.2	1.0	1.3	1.0	1.7	1.1	1.3	1.2	0.7	0.7	1.1	1.1
22:0	1.0	1.2	0.9	1.3	1.4	1.4	1.0	1.5	1.4	1.1	0.7	0.8	0.8
24:0	0.8	1.2	0.7	1.1	1.7	1.3	1.0	1.5	1.5	1.7	1.0	0.9	1.2
26-30:0	0.9	1.8	1.4	2.0	5.9	2.2	1.6	2.7	2.7	2.8	4.5	0.7	1.5
iso + anteiso	6.6	6.1	5.7	3.8	5.9	6.2	4.3	5.4	4.5	4.3	4.7	3.6	5.3
16:1(n-9)	0.9	1.0	1.1	1.4	1.6	2.1	1.0	1.3	1.7	1.7	2.3	1.3	3.1
16:1(n-7)	13.6	9.1	11.1	6.8	9.1	9.0	7.2	8.3	9.7	8.7	7.1	6.1	5.7
17:1(n-8)	0.4	0.5	0.6	0.3	1.1	0.5	0.1	0.5	0.2	0.2	0.4	0.6	0.6
18:1(n-9)	10.5	11.1	12.9	18.5	10.7	10.4	15.5	13.3	11.2	7.9	13.1	5.9	8.1
18:1(n-7)	9.0	5.6	5.1	3.9	5.2	5.9	4.4	4.3	6.5	5.8	7.0	4.6	5.3
20:1	0.5	0.8	0.7	0.9	0.9	1.0	1.1	1.4	0.6	0.4	0.2	1.2	0.8
22:1	0.6	0.8	0.7	0.8	0.9	1.0	1.4	2.3	1.0	0.5	tr	1.2	tr
16poly	tr	0.7	2.1	0.8	2.0	1.6	0.9	2.6	1.5	2.5	1.3	1.8	2.1
18:2(n-6)	4.3	4.2	5.4	6.8	3.7	3.5	6.2	5.7	4.4	2.9	4.9	2.6	3.2
18:3(n-3)	0.5	0.8	0.7	0.3	0.8	1.2	0.9	1.0	1.2	0.9	1.2	1.0	1.2
18:4(n-3)	0.2	0.2	0.5	tr	0.9	2.3	0.3	0.9	2.7	3.0	3.5	2.1	3.9
20:4(n-6)	0.6	0.5	0.5	0.2	0.7	0.4	0.5	0.5	0.4	0.6	0.6	0.8	0.7
20:5(n-3)	0.7	1.8	5.0	0.1	5.3	4.2	1.1	3.0	4.1	7.2	4.9	4.5	6.7
22:6(n-3)	0.3	0.6	2.3	0.2	1.7	1.5	0.7	1.4	1.8	2.5	3.2	3.0	4.4
Saturés	50.5	55.1	44.5	54.3	47.8	47.1	53.5	46.6	47.5	44.5	44.1	58.1	46.0
Iso + anteiso	6.6	6.1	5.7	3.8	5.9	6.2	4.3	5.4	4.5	4.3	4.7	3.6	5.3
Monoinsaturés	35.8	29.6	32.8	33.5	30.6	30.5	31.3	32.6	31.8	26.0	31.4	22.1	24.9
Polyinsaturé *	2.8	5.0	11.6	1.6	11.9	11.2	4.7	9.6	11.8	22.3	14.9	13.6	20.6
Total acides gras ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	356	179	121	128	42	21	91	50	33	37	11.2	13.6	6.7

Tableau 36 : Acides gras particuliers dans les eaux estuariennes; exprimés en % du total des acides gras particuliers

\* : excepté le 18:2(n-6) tr : < 0.1 %

	Basse mer					Pleine mer		
	P1	P2	P3	P6	P7	P3	P4	P6
14:0	6.0	7.7	4.4	8.4	7.1	9.4	7.4	13.2
15:0	1.9	2.7	1.3	3.5	2.1	4.8	3.0	2.9
16:0	25.7	26.1	26.3	27.9	26.4	30.6	27.8	26.4
17:0	1.1	1.2	1.1	1.5	1.6	1.6	1.7	1.6
18:0	21.8	20.9	26.3	16.4	17.7	18.7	29.4	20.8
20:0	1.1	1.8	1.6	1.2	1.4	1.2	1.9	1.7
22:0	1.1	1.3	1.1	1.5	1.1	1.2	1.7	1.0
24:0	1.1	1.8	1.2	1.8	1.3	1.3	1.4	1.1
26-30:0	2.7	2.9	2.6	2.7	1.2	1.0	2.1	0.9
iso + anteiso	6.3	5.2	4.0	5.5	5.6	5.3	6.1	4.6
16:1(n-9)	2.7	2.2	1.2	2.3	2.6	4.2	2.3	2.7
16:1(n-7)	2.9	2.0	2.6	3.5	3.6	1.2	2.3	0.6
17:1(n-8)	0.7	0.3	0.2	0.9	0.7	0.3	0.5	0.6
18:1(n-9)	10.3	12.1	12.5	8.9	8.2	9.9	4.2	5.2
18:1(n-7)	1.7	1.7	2.2	1.7	2.1	0.8	0.3	0.7
20:1	0.3	tr	0.6	0.9	1.3	0.8	1.0	0.1
22:1	0.8	0.6	0.6	0.7	0.5	0.7	0.5	0.1
16poly	3.6	tr	1.0	2.6	3.5	0.5	0.8	2.8
18:2(n-6)	5.0	6.6	5.0	3.1	3.0	3.8	1.6	1.8
18:3(n-3)	0.6	0.4	0.5	0.4	0.7	0.3	0.3	0.4
18:4(n-3)	tr	tr	0.3	0.3	0.3	0.2	0.5	0.5
20:4(n-6)	0.4	tr	0.2	0.5	0.5	0.1	0.2	0.1
20:5(n-3)	0.4	0.4	1.1	2.1	2.5	0.3	1.1	0.7
22:6(n-3)	0.2	0.3	0.3	0.3	0.6	0.2	0.4	5.7
Saturés	62.5	66.3	65.8	64.8	59.8	69.8	76.3	69.6
Iso + anteiso	6.3	5.2	4.0	5.5	5.6	5.3	6.1	4.6
Monoinsaturés	20.7	20.5	20.6	20.3	20.8	19.6	12.6	10.3
Polyinsaturé *	5.5	1.4	4.6	6.2	10.9	1.5	3.5	13.6
Total acides gras (µg l-1)	3.3	28.8	44.8	18.2	30.4	18.9	19.8	17.5

Tableau 37 : Acides gras dissous dans les eaux estuariennes; exprimés en % du total des acides gras dissous  
 \* : excepté le 18:2(n-6); tr : < 0,1 %

	Basse mer						Pleine mer							
	P1	P2	P3	P4	P6	P7	P1	P3	P4	P6	P7	P9	P10	
Cholestérol	32.9	28.4	29.0	32.4	27.8	31.3	29.2	36.1	34.3	34.1	57.5	59.5	67.8	
Campestérol	5.1	2.9	4.5	5.4	5.4	5.4	4.9	2.7	6.0	5.2	5.3	5.9	7.9	
Stigmastérol	2.6	3.6	6.1	3.5	3.0	3.3	2.3	2.6	2.2	2.9	3.9	7.3	4.1	
β-Sitostérol	12.5	14.1	14.0	12.3	13.1	15.8	11.7	15.4	15.6	13.6	13.1	14.7	13.6	
Coprostanol	32.1	33.6	30.8	32.4	35.3	24.2	37.6	29.4	28.9	30.9	11.5	7.3	6.5	
24-méthyl coprostanol	3.2	3.5	3.3	3.0	2.6	2.5	3.3	2.7	2.2	2.3	1.8	tr	tr	
24-éthyl coprostanol	11.8	13.9	12.3	10.8	12.9	10.8	10.9	11.1	10.8	11.0	6.8	5.3	tr	
5β-stanols	47.0	51.0	46.3	46.3	50.8	37.5	51.8	43.2	41.9	44.2	20.1	12.6	6.5	
COPR / CHO	1.0	1.2	1.1	1.0	1.3	0.8	1.3	0.8	0.8	0.9	0.2	0.1	0.1	
24-ET / β-SITO	0.9	1.0	0.9	0.9	1.0	0.7	0.9	0.7	0.7	0.8	0.5	0.4	-	
Total des stérols (μg l-1)	48.1	19.4	13.2	10.2	7.8	2.2	13.3	7.5	3.2	3.5	0.5	0.6	0.2	
MOP (μg l-1)	16000	8640	6200	5050	8670	4380	4450	3860	4100	7210	700*	600*	600*	
MOAP (% of POM)	28.2	23.5	20.0	18.8	9.2	3.8	30.6	16.5	6.5	4.2	2.8	2.5	0.5	

Tableau 38 : stérols particuliers dans les eaux estuariennes; exprimés en % du total des stérols particuliers  
tr: < 1 % \* : d'après Wafar (1981) MOP: Matière Organique Particulaire MOAP: Matière Organique Anthropogénique Particulaire

	Basse mer					Pleine mer		
	P1	P2	P3	P6	P7	P3	P4	P6
Cholestérol	38.4	32.6	27.9	33.5	39.9	44.9	40.0	37.1
Campestérol	10.4	6.2	3.3	6.9	6.7	6.7	5.7	9.7
Stigmastérol	6.1	5.7	8.9	4.2	2.7	4.5	4.3	9.7
βsitostérol	20.8	20.9	22.1	18.5	14.3	25.8	27.1	37.1
Coprostanol	12.5	13.4	21.7	23.1	24.7	7.9	15.7	4.8
24-ME coprostanol	2.5	3.7	3.4	1.9	3.1	1.1	1.4	tr
24-ET coprostanol	9.3	17.4	12.7	11.9	8.5	9.0	5.7	1.6
5β-stanols totaux	24.4	34.6	37.9	36.9	36.3	18.0	22.9	6.4
COPR / CHO	0.3	0.4	0.8	0.7	0.6	0.2	0.4	0.1
24-ET / βsito.	0.4	0.8	0.6	0.6	0.6	0.3	0.2	0.0
Total stérols (μg l-1)	2.8	4.0	5.5	2.6	2.2	0.9	0.7	0.6

Tableau 39 : Stérols dissous dans les eaux estuariennes; exprimés en % du total des stérols dissous  
(tr: < 1 %)

Le pourcentage d'AGP dans la matière organique particulaire diminue progressivement de 2 % en amont à 0,5 % en aval (tableau 35).

La composition en acides gras particulaires évolue peu de l'amont vers l'aval à basse mer (tableau 36). Les seules variations notables sont une légère décroissance du pourcentage de 18:0 et une petite augmentation du pourcentage d'acides gras insaturés (fig.33). Le caractère anthropogénique est en général peu accentué, avec par exemple des pourcentages de 18:1(n-9) qui n'excèdent guère 11-12 % (sauf en P4) alors que les pourcentages d'acides gras monoinsaturés en (n-7) sont relativement importants (aux alentours de 10 % pour le 16:1(n-7), 5-9 % pour le 18:1(n-7); tableau 36). Le caractère anthropogénique des acides gras est au contraire très net à pleine mer, au point P1. Les pourcentages de 18:0, 18:1(n-9) et de 18:2(n-6) décroissent progressivement entre P1 et P6 (fig.33) et le caractère anthropogénique des acides gras s'atténue rapidement .

Les concentrations en AGD varient peu de l'amont vers l'aval; leur valeur moyenne se situe autour de  $30 \mu\text{g l}^{-1}$  à basse mer et de  $20 \mu\text{g l}^{-1}$  à pleine mer (tableau 37).

Les acides gras dissous sont, à basse mer comme à pleine mer, dominés par les composés saturés 16:0 et 18:0 (plus de 20 % chacun : tableau 37, fig.33)). Le 18:1(n-9) et le 18:2(n-6) qui sont prédominants dans la fraction dissoute des effluents sont peu représentés. Les composés polyinsaturés peuvent être relativement importants, notamment aux points P6 et P7 correspondant à la confluence du Dourduff.

### 1-1-2-2 : Stérols particuliers et dissous

Les SP sont compris entre 50 et  $0,5 \mu\text{g l}^{-1}$  et leur variations à pleine mer comme à basse mer sont identiques à celles des AGP (fig.34). Les pourcentages de SP dans la MOP évoluent de 0,3 % en amont à 0,05 % en aval (tableau 35).

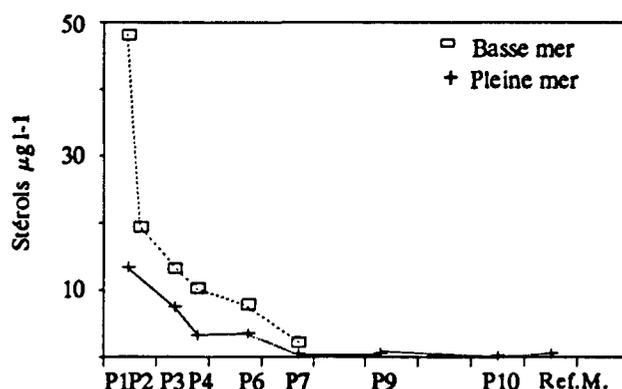


Figure 34 : Stérols particuliers dans l'estuaire de Morlaix.

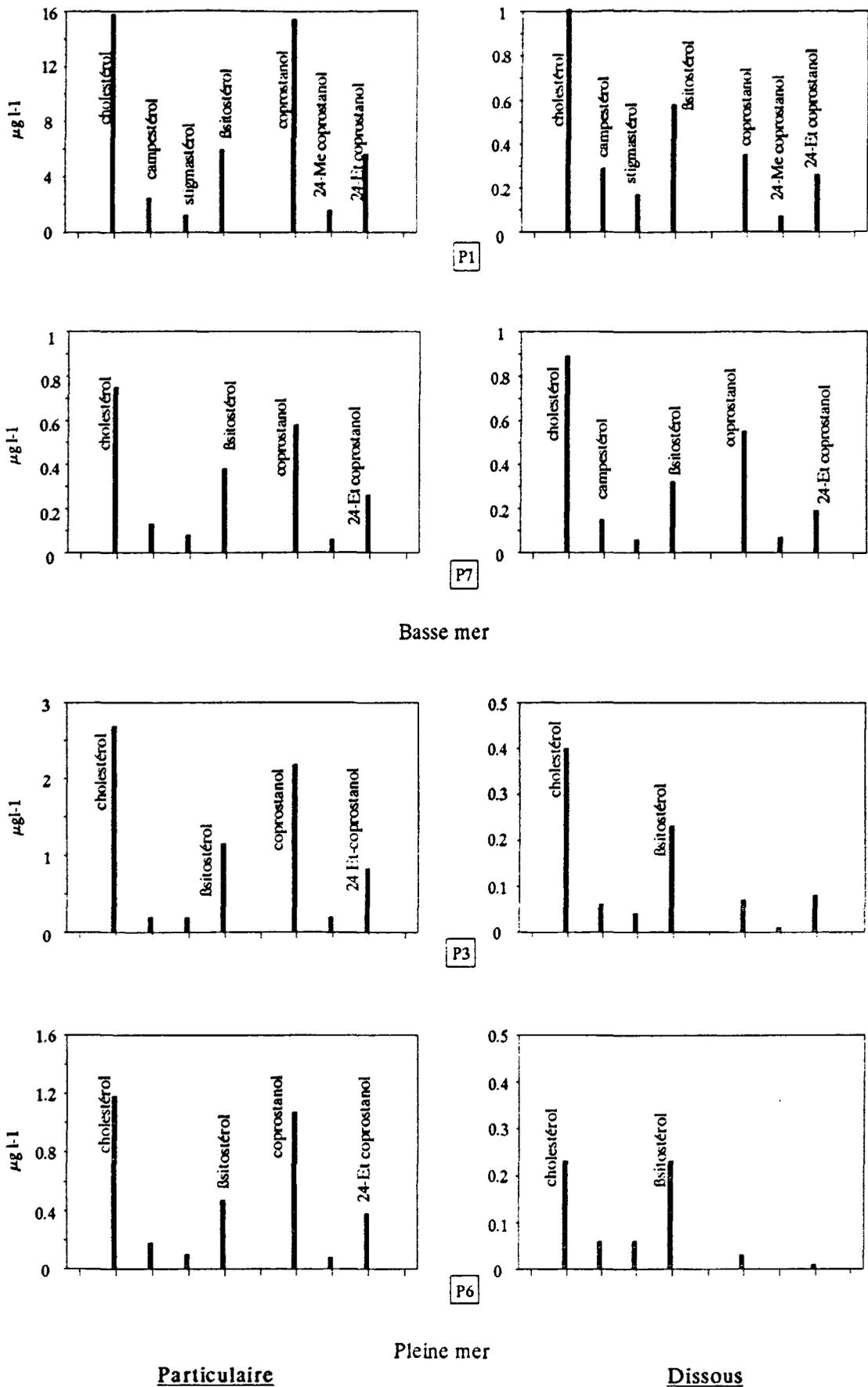


Figure 35 : Stérols dans les eaux estuariennes.

Contrairement aux acides gras, les stérols particuliers présentent, dans la partie amont de l'estuaire, jusqu'à P6, un caractère anthropogénique très accentué, avec en particulier des pourcentages de 5 $\beta$ -stanols voisins de 50 % et des rapports COPR/CHO et 24ET/ $\beta$ SITO supérieurs à 1 (tableau 38). Une décroissance très nette des 5 $\beta$ -stanols est enregistrée à partir du point P6; le cholestérol devient largement majoritaire ce qui entraîne une diminution importante du rapport COPR/CHO.

Les concentrations en SD varient de 2 à 4  $\mu\text{g l}^{-1}$  à basse mer, avec une valeur particulièrement forte à P3, et de 0,6 à 0,9  $\mu\text{g l}^{-1}$  seulement à pleine mer (tableau 39).

La composition en stérols dissous montre, à basse mer, une évolution amont-aval avec une augmentation du pourcentage de coprostanol de 12 à 25 % et une diminution parallèle des pourcentages de campestérol, stigmastérol et  $\beta$ -sitostérol (tableau 39, fig.35). Ils sont, à pleine mer, largement dominés par le cholestérol (40-50 %) et le  $\beta$ -sitostérol (27-37 %)

### 1-1-3 : Acides gras et stérols dans les sédiments estuariens

Les concentrations en acides gras sédimentaires totaux (AGST) varient de 1700 à 20  $\mu\text{g g}^{-1}$  sed.sec. Elles sont très élevées en amont (tableaux 40); un fort gradient est observé au niveau de la rivière maritime entre S1 et S5 (fig.36) et dans la zone aval les concentrations ne représentent plus que 1 % environ des concentrations de la zone amont. Le pourcentage d'AGS dans la matière organique sédimentaire (MOS) est de 2 % en tête d'estuaire et seulement de 0,1 % en S9.

Les pourcentages de 18:0, de 18:1(n-9) et de 18:2(n-6) décroissent de l'amont vers l'aval par palier (tableau 40, fig.37). Trois zones peuvent alors être distinguées: au voisinage de S1, une zone marquée par une forte empreinte anthropogénique (15 % de 18:0, 17 % de 18:1(n-9), 5 % de 18:2(n-6)); une zone centrale de S2 à S5 où ces acides gras sont d'importance moyenne (10 % de 18:0, 8 % de 18:1(n-9), 2 % de 18:2(n-6)) et une zone aval, de S6 à S9, où les pourcentages de ces acides gras sont faibles (3-5 % de 18:0 et 18:1(n-9), 1 % de 18:2(n-6)). L'importance relative des marqueurs bactériens (acides gras iso et antéiso en C15 et C17) et du 18:1(n-7) reste stable entre S1 et S7 puis augmente très nettement aux points aval S8 et S9. Par contre, le pourcentage de 16:1(n-7) est très variable. Ceci s'explique par la présence dans le sédiment superficiel de deux sources différentes de 16:1(n-7): les bactéries et le dépôt de cellules phytoplanctoniques mortes. L'importance des acides gras polyinsaturés en C16 (2-7 %) indique en effet la présence probable à la surface du sédiment de bacillariophycés (diatomées) dont la fraction acides gras contient un fort

	S1	S2	S3	S4	S5	S7	S8	S9	S10	Ref.Mar.
14:0	3.6	3.7	3.3	3.3	3.5	3.0	3.7	2.8	1.2	3.2
15:0	0.9	2.8	4.3	1.3	1.7	4.2	1.9	1.3	0.8	1.3
16:0	26.5	16.4	17.9	14.5	16.8	18.1	13.5	14.5	17.0	16.4
17:0	0.9	1.0	0.7	1.1	1.1	1.2	1.7	1.2	0.4	0.9
18:0	15.5	10.7	9.2	11.1	10.8	5.3	4.5	3.7	5.6	2.4
20:0	1.2	1.4	1.2	2.0	1.9	1.0	1.7	1.1	0.2	0.4
22:0	1.5	3.8	2.1	3.6	3.4	1.7	2.7	1.6	0.4	0.7
24:0	2.2	3.3	3.1	7.0	4.9	2.3	5.0	2.8	0.3	1.2
26-30:0	3.1	5.9	6.9	10.9	8.4	0.7	9.0	6.0	0.6	3.7
iso+anteiso	5.1	5.2	4.3	7.4	5.3	4.0	12.0	12.7	11.5	16.5
16;1(n-9)	0.6	1.0	0.9	1.1	0.9	0.9	1.4	2.1	1.4	2.8
16:1(n-7)	5.7	9.7	12.6	9.7	11.5	15.0	12.8	9.8	6.3	15.6
17:1(n-8)	0.4	1.0	2.0	0.8	1.1	1.0	1.4	1.1	0.7	1.1
18:1(n-9)	17.5	8.1	8.5	8.2	8.0	3.7	3.1	5.2	5.6	5.3
18:1(n-7)	5.9	6.4	5.7	6.8	6.7	6.6	9.6	10.9	7.4	12.2
20:1	0.4	1.6	1.1	1.2	1.1	1.4	tr	2.4	3.1	0.4
22:1	0.3	1.5	0.0	0.3	0.4	0.6	tr	0.1	0.1	tr
16poly	nd	1.8	3.1	1.8	2.7	7.2	4.6	2.4	0.5	1.6
18:2(n-6)	4.9	2.7	2.3	2.4	2.0	1.1	0.7	0.8	0.9	0.7
18:3(n-3)	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4	0.5	0.4	0.3	0.3
18:4(n-3)	tr	0.5	0.4	0.2	0.4	1.1	tr	0.5	0.2	0.7
20:4(n-6)	0.5	1.2	0.9	0.7	0.6	2.9	3.2	4.4	3.8	4.4
20:5(n-3)	1.0	5.3	4.0	2.1	4.0	14.4	4.3	5.7	5.6	5.0
22:5(n-6)	tr	tr	tr	0.2	0.3	tr	1.6	0.5	1.8	0.4
22:5(n-3)	tr	tr	0.3	0.1	0.2	0.8	0.4	1.3	4.4	0.3
22:6(n-3)	0.5	3.7	4.3	1.1	1.7	2.9	1.3	3.4	7.2	2.1
Saturés	56.7	49.4	49.0	55.2	53.0	37.8	44.1	34.9	26.6	30.2
Monoinsaturés	30.9	29.7	31.7	28.8	30.2	30.1	28.7	32.3	27.1	37.9
iso+anteiso	5.1	5.2	4.3	7.4	5.3	4.0	12.0	12.7	11.5	16.5
Polyinsaturés *	2.4	12.9	13.6	6.7	10.3	29.6	15.8	18.6	23.7	14.8
Total acides gras (µg g-1)	1689	448	312	301	185	91	51	18	88	8
18:1(n-7)/18:1(n-9)	0.3	0.8	0.7	0.8	0.8	1.8	3.1	2.1	1.3	2.3

Tableau 40 : Acides gras dans les sédiments estuariens; exprimés en % du total des acides gras  
 (\* : excepté le 18:2(n-6); tr : < 0,1 %) nd : non déterminé)

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
Cholestérol	25.8	37.3	38.5	30.3	36.9	31.3	40.9	44.6	65.2	75.2
Campestérol	4.6	5.7	5.9	6.5	6.0	7.9	6.1	7.8	5.1	6.1
Stigmastérol	3.1	2.9	2.0	1.5	1.6	4.2	2.2	5.8	6.4	1.3
$\beta$ -sitostérol	24.5	17.9	21.4	20.8	24.0	30.6	27.9	23.3	15.4	10.3
Coprostanol	30.0	25.4	21.6	28.2	23.1	15.6	17.5	13.4	4.7	6.5
24-méthyl coprostanol	1.9	2.5	2.3	2.5	1.2	2.9	0.9	tr	0.4	tr
24-éthyl coprostanol	10.0	8.3	8.3	10.1	7.1	7.5	4.5	5.1	2.7	0.6
5 $\beta$ -stanols	41.9	36.3	32.2	40.8	31.4	26.1	22.9	18.5	7.8	7.1
COPR / CHO	1.2	0.7	0.6	0.9	0.6	0.5	0.4	0.3	0.1	0.1
24-ET/BSITO	0.4	0.5	0.4	0.5	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1
Total stérols ( $\mu$ g g <sup>-1</sup> )	102	106	47.2	52.3	21.7	20.5	11.7	4.0	1.4	10.6
MOS (mg g <sup>-1</sup> )	86.6	86.6	62.4	80.2	27.2	-	10.0	8.0	16.0	-
MOAS (% de MOS)	9.9	8.9	4.8	5.3	5.1	-	5.4	1.9	0.1	-

Tableau 41 : Stérols dans les sédiments estuariens; exprimé en % du total des stérols  
( tr : < 1 %; nd : non déterminé MOS : Matière Organique Sédimentaire MOAS : Matière Organique Anthropogénique Sédimentaire )

pourcentage de 16:1(n-7) (Sargent et al., 1987 ; Volkman et al., 1989). Les pourcentages d'acides gras polyinsaturés sont globalement croissants de l'amont vers l'aval: 2,4 % en S1, plus de 15 % entre S7 et S9. Cette évolution se fait de manière irrégulière puisqu'un minimum de 6,4 % et un maximum de 30 % sont enregistrés en S4 et S7. Dans de nombreux échantillons, les acides gras sédimentaires se distinguent des acides gras particuliers par de forts pourcentages (6-11 %) d'acides gras lourds saturés.

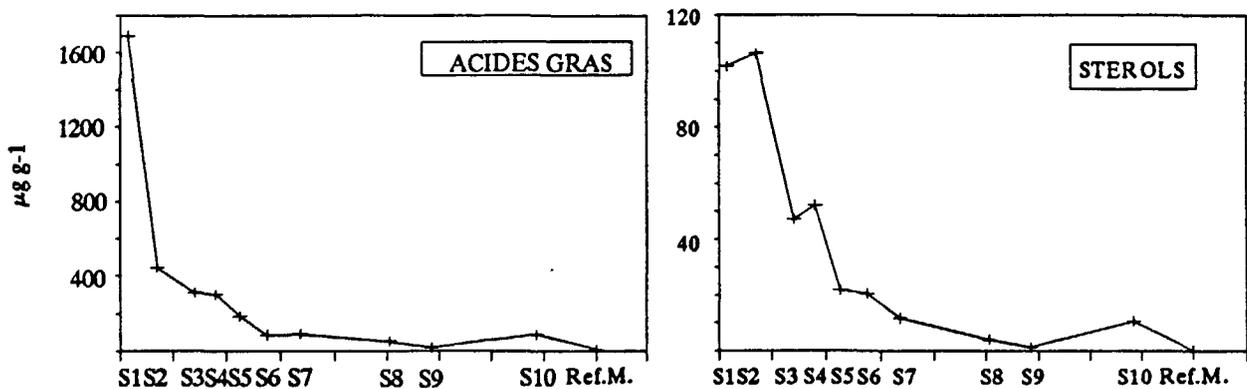


Figure 36 : Variations des acides gras et des stérols dans les sédiments estuariens

Les stérols sédimentaires totaux (SS) sont compris entre 100 et 1,5  $\mu\text{g g}^{-1}$  sed.sec. Leur distribution amont-aval est identique à celle des AGS mais le gradient de concentration entre S1 et S5 est moins accentué (fig.36). Le pourcentage de SS dans la MOS est de l'ordre de 0,1 % jusqu'en S7 et diminue ensuite jusqu'à 0,01 % en S9.

La composition en stérols sédimentaires montrent une évolution très nette de l'amont vers l'aval (tableau 41; fig.37). Les pourcentages de 5 $\beta$ -stanols diminuent progressivement de 42 % en S1 à 31 % en S5 et deviennent inférieurs à 20 % dans la partie aval. A l'inverse, le taux de cholestérol progresse de 25 % en S1, à 37-38 % entre S2 et S5 et devient supérieur à 40 % dans l'estuaire aval. Le rapport COPR/CHO qui est de 1,2 en S1, se maintient à 0,6-0,7 entre S2 et S5 et décroît ensuite régulièrement jusqu'à 0,1 au point S9. Dans tout l'estuaire, et même en amont (S1) où le caractère anthropogénique est fortement exprimé, les pourcentages de  $\beta$ -sitostérol sont importants (18-30%) et largement supérieurs à ceux de la matière en suspension. Les rapports 24ET/ $\beta$ SITO sédimentaires sont de ce fait inférieurs à ceux de la matière en suspension. Ils sont généralement inférieurs aux rapports COPR/CHO sédimentaires et décroissent faiblement de 0,5 en amont à 0,2 en aval.

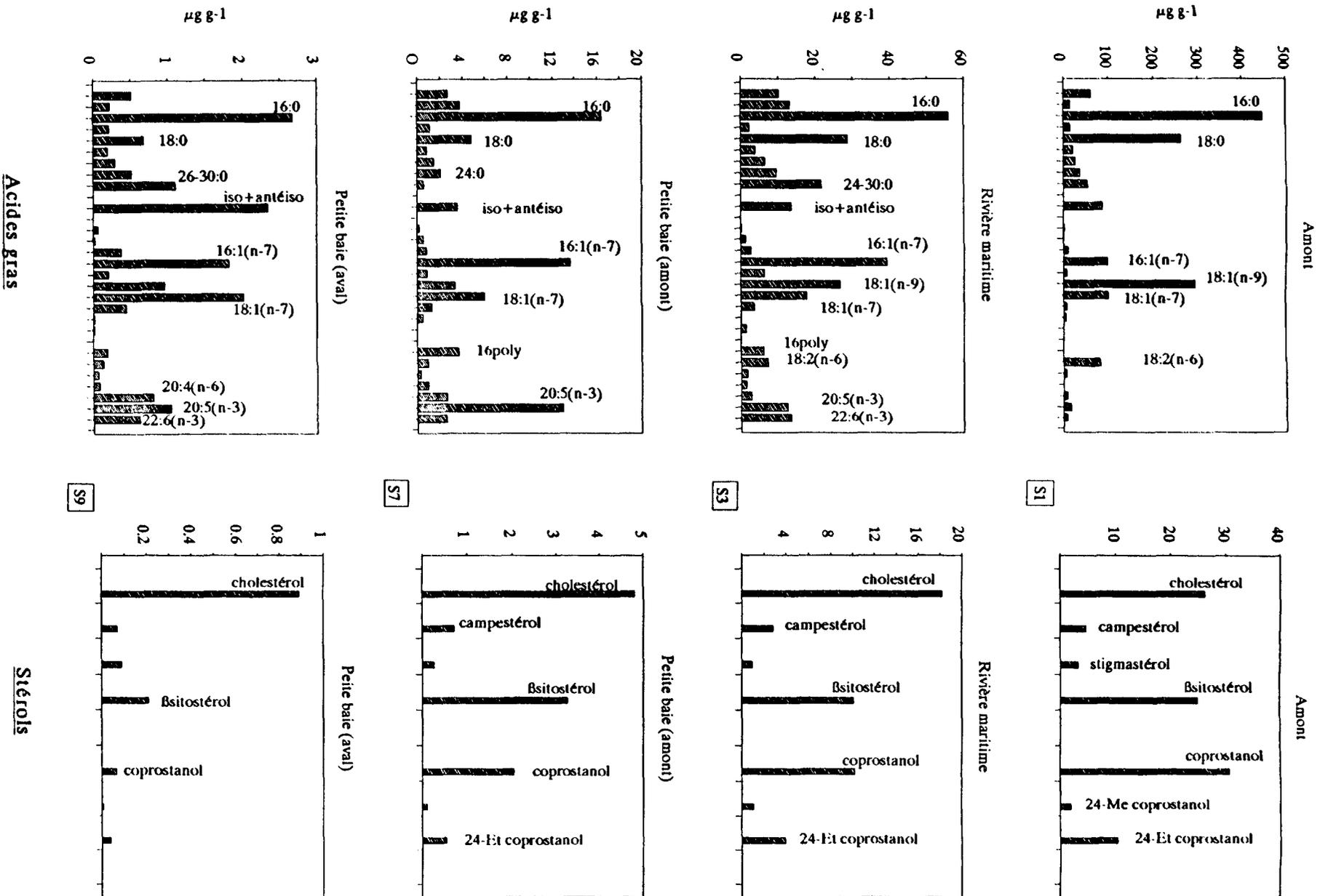


Figure 37 : Acides gras et stérols dans les sédiments estuariens

## 1-2 : Discussion.

### 1-2-1 : Processus réglant les variations des acides gras et des stérols particuliers.

Les variations de concentration en acides gras et en stérols particuliers dans l'estuaire de Morlaix montrent que les principales sources de composés lipidiques sont situées dans la partie amont (fig.32). Ces composés lipidiques présentent un caractère anthropogénique très accentué (fig.30 et 31) et influencent très nettement la composition en acides gras et surtout en stérols des suspensions estuariennes.

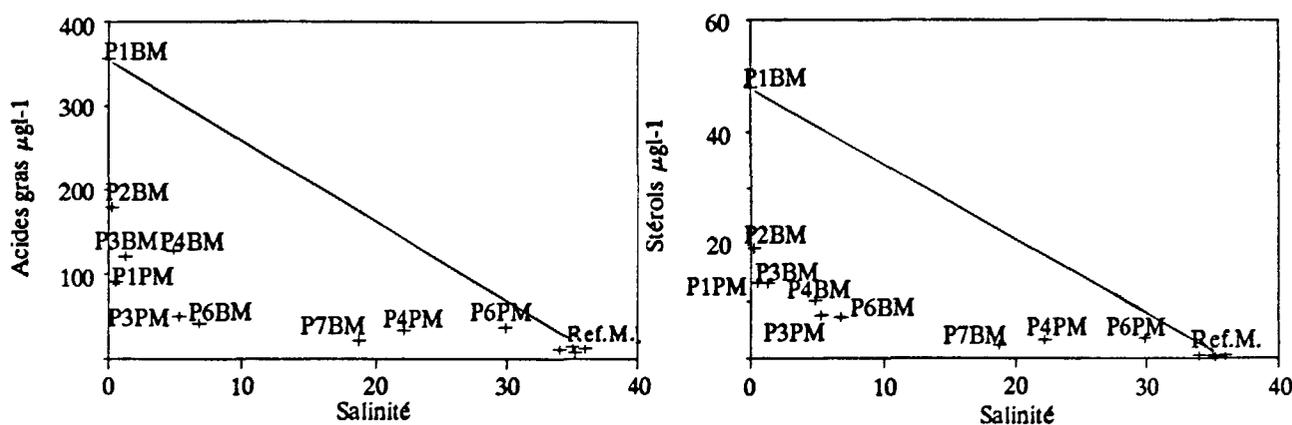


Figure 38 : Variations des composés lipidiques particuliers en fonction de la salinité

Les eaux prélevées en P1 à basse mer et dont la salinité est voisine de 0 résultent du mélange des eaux douces provenant du bassin à flot et de la station d'épuration. C'est à partir de ces eaux que va s'effectuer le mélange eaux douces - eaux marines. Les diagrammes de mélange des acides gras et stérols particuliers (fig.38) montrent que les concentrations mesurées en acides gras et stérols sont inférieures aux concentrations théoriques représentées par la droite de mélange. Les concentrations mesurées aux points amont, où la salinité reste inférieure à 1, accusent un déficit particulièrement important. Ce déficit est de l'ordre de 50-60 % au point P2 à basse mer, et atteint 60-70 % au point P3 à basse mer. Des facteurs autres que la simple dilution interviennent donc dans la distribution des particules déversées en amont. Les concentrations en composés lipidiques sont très influencées par les processus de

sédimentation et de dégradation bactérienne. Les eaux de la Pennelée et du Dourduff ne semblent pas avoir d'effet significatif sur la concentration des composés lipidiques estuariens. Ceci est sans doute lié au faible débit de ces rivières et à leur faible charge en composés lipidiques particuliers.

Les diagrammes de mélange permettent de calculer l'effet conjugué de la sédimentation et de la dégradation, mais l'importance relative de chacun de ces deux phénomènes est difficile à établir. Dans la partie amont de la rivière maritime, la sédimentation est vraisemblablement le facteur dominant. Les travaux de L'Yavanc et Bassoulet (1992) ont en effet établi que cette partie de l'estuaire est une zone de stockage de matériel particulaire. La composition en acides gras et stérols du sédiment est également significative d'une importante contribution du matériel anthropogénique au stock de matière organique sédimentaire; la forte empreinte anthropogénique relevée dans la fraction acides gras sédimentaires du point P1 montre que la sédimentation des particules anthropogéniques est particulièrement rapide et importante à ce niveau de l'estuaire.

Compte-tenu des courants estuariens, la matière en suspension doit être constituée, en tous points de l'estuaire, d'un mélange de particules d'âges différents et donc plus ou moins dégradées. En tenant compte des cinétiques de dégradation "in vitro" et en admettant que le temps de transit d'une particule dans l'estuaire varie entre 4 et 12 jours (Le Hir, 1990), on peut considérer que 70 à 90 % des acides gras et 70 à 80 % des stérols anthropogéniques qui ne sédimentent pas sont dégradés durant leur transit dans l'estuaire. Les quantités d'acides gras et de stérols anthropogéniques qui atteignent la zone côtière apparaissent donc relativement limitées, la plupart des composés anthropogéniques étant soit piégés dans l'estuaire soit dégradés. En période de crue, une partie du matériel particulaire stocké dans l'estuaire amont sera expulsé vers la petite baie qui peut ainsi subir ponctuellement des apports très importants de matériel anthropogénique. Les concentrations en acides gras dissous mesurées aux points P1 et P2 affichent un déficit d'environ 62 % par rapport aux concentrations théoriques calculées en fonction de la salinité. Ce déficit peut être considéré comme la conséquence de l'activité hétérotrophe qui se traduit par une dégradation très rapide des composés dissous (chap IV). Dans tout l'estuaire, la composition des acides gras dissous se rapproche de celle des acides gras anthropogéniques dégradés avec notamment une prédominance très nette du 16:0 et du 18:0 (chap IV).

### **1-2-2 : Processus de dégradation dans le sédiment.**

Compte-tenu de l'importance de la sédimentation, la matière en suspension est une source importante de composés lipidiques sédimentaires. Les acides gras et stérols sédimentaires présentent les mêmes variations amont-aval que les acides gras et les stérols particulaires avec de fortes concentrations en amont et un fort gradient dans la rivière maritime, entre S1 et S5 (Fig.32, 34 et 35). Le gradient de stérols est nettement moins marqué dans le sédiment que dans la matière en suspension et il est inférieur à celui des acides gras: en S3 les teneurs en acides gras et stérols représentent respectivement 80 et 50 % des teneurs mesurées en S1. Ceci pourrait s'expliquer par l'association des acides gras et des stérols à des particules bien distinctes et par une sédimentation plus intense des particules transportant les stérols. La même différence devrait alors être décelée entre les acides gras et les stérols particulaires. Cette différenciation des acides gras et des stérols est plus vraisemblablement due à l'activité hétérotrophe qui se déroule pendant le transport et la sédimentation des particules et se poursuit après le dépôt des particules à la surface du sédiment. L'étude "in vitro" indique en effet que durant les premiers jours de la dégradation, le taux de dégradation des acides gras particulaires est supérieur à celui des stérols particulaires (chap.IV). Des résultats analogues ont été obtenus notamment par Matsumoto (1983) et Thoumelin (1988) tandis que les travaux de Gaskell et al (1975), Gaskell et Eglinton (1976), Nishimura et Koyama (1977), Bartlett (1987) suggèrent que les acides gras se dégradent plus facilement que les stérols au niveau du sédiment superficiel. L'augmentation de la concentration en cholestérol entre S1 ( $26 \mu\text{g g}^{-1}$ ) et S2 ( $39 \mu\text{g g}^{-1}$ ) pourrait aussi être reliée au développement des microflagellés bactériophages qui contrôlent le développement des organismes bactériens pendant la dégradation des composés anthropogéniques (chapitre IV, parag.2).

Les sédiments de la zone amont sont comme la matière en suspension très influencés par les apports anthropogéniques arrivant en amont de l'estuaire. La persistance d'une empreinte anthropogénique plus ou moins marquée dans la fraction acides gras (fig.37) laisse supposer que les processus de dégradation ne sont pas suffisants pour éliminer toute la matière organique anthropogénique déposée à la surface du sédiment. La capacité du sédiment à éliminer les apports urbains peut être évaluée par le rapport  $18:1(n-7)/18:1(n-9)$ . Dans les effluents urbains la teneur en  $18:1(n-9)$  est nettement plus élevée que la teneur en  $18:1(n-7)$ , malgré la présence d'une biomasse bactérienne importante ( $10^9$  UFC/100 ml); le rapport  $18:1(n-7)/18:1(n-9)$  est en général très faible (0,2). Nous avons vu au chapitre IV que la première étape de la dégradation se traduit par une diminution du  $18:1(n-9)$  utilisé comme source d'énergie, tandis que le  $18:1(n-7)$  est synthétisé par les bactéries en phase de croissance; une augmentation du rapport  $18:1(n-7)/18:1(n-9)$  est alors observée. Le  $18:1(n-7)$

prédomine dans la plupart des bactéries bien que le 18:1(n-9) puisse également être synthétisé par ces organismes. Aussi le fonctionnement normal d'un sédiment récent, même s'il est alimenté par d'importante quantité de matière organique naturelle, se traduira par des teneurs en 18:1(n-7) supérieures aux teneurs en 18:1(n-9) (Smith et Eglinton, 1983; Perry et al, 1979) et donc un rapport supérieur à 1.

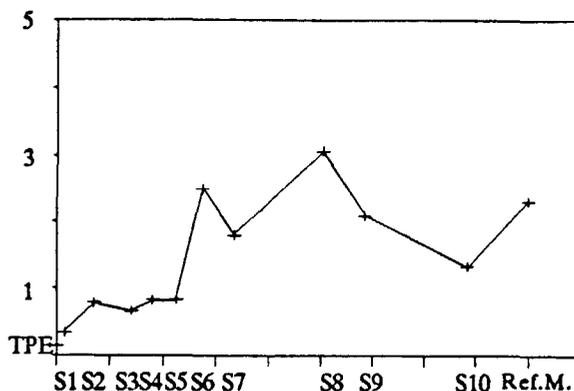


Figure 39 : Variations du rapport 18:1(n-7)/18:1(n-9) dans les sédiments estuariens

Les variations du rapport 18:1(n-7)/18:1(n-9) (fig.39) montrent que, en tête d'estuaire (S1), où le rapport est du même ordre de grandeur que dans les particules d'effluent, les apports anthropogéniques sont supérieurs à la capacité de dégradation du sédiment. C'est aussi le cas, mais dans une moindre mesure, dans toute la rivière maritime où le rapport prend des valeurs intermédiaires (0,7-0,8). Dans l'estuaire aval où le rapport est plus élevé, le sédiment semble peu influencé par les apports anthropogéniques.

### 1-2-3 : La matière organique anthropogénique dans l'estuaire.

Les différentes analyses pratiquées sur les effluents urbains ont permis d'établir une relation directe entre les 5 $\beta$ -stanols particuliers (C<sub>5 $\beta$</sub> ) et la concentration en matière organique anthropogénique particulaire (C<sub>A</sub>) non dégradée (Chap.III; parag 4). Cette relation s'écrit:

$$C_A = C_{5\beta} \times K \quad (A)$$

avec K = 200.

Le pourcentage de 5 $\beta$ -stanols par rapport aux stérols (tableaux 28 et 29 page 110) et le pourcentage de stérols dans la matière organique anthropogénique particulaire (tableau 20, page 89) ne varient pas de façon significative durant les quinze premiers jours de la dégradation "in vitro" de la matière organique anthropogénique. Le coefficient K reste donc relativement constant pendant cette période. Le temps de

séjour des particules dans l'estuaire variant de 4 à 11 jours selon les conditions hydrologiques (Le Hir, 1990), la relation A peut être utilisée pour calculer la concentration en MOAP tout au long de l'estuaire. Par ailleurs, si l'on considère que les processus de dégradation des stérols anthropogéniques sont considérablement ralentis après le dépôt des particules à la surface du sédiment (Bartlett, 1989) et que la production "in-situ" de 5 $\beta$ -stanols est négligeable par rapport aux quantités de 5 $\beta$ -stanols provenant directement des effluents (Gaskell et Eglinton, 1975; Nishimura et Koyama, 1977; Teshima et Kanazawa, 1978,a), la relation A peut également être utilisée pour calculer la concentration en MOA dans les sédiments.

#### **1-2-3-1 : Les sources de matière organique anthropogénique estuarienne.**

Les concentrations en matière organique anthropogénique particulaire (MOAP) dans les eaux sources de matière organique ayant été calculées suivant la relation A, il est alors possible d'estimer les flux journaliers de MOAP apportés par ces sources ( $F = C_A \times Q$  avec  $Q$  = débit moyen journalier; tableau 33)

Il apparaît ainsi qu'environ 1200 kg de MOAP sont apportés à l'estuaire par les eaux douces. 55 % de la MOAP arrivant dans l'estuaire transitent par la station d'épuration, 40 % par la rivière de Morlaix. La présence de fortes teneurs de MOAP dans les eaux de la rivière de Morlaix, au niveau du déversoir (18,5 %), est révélatrice d'une pollution importante de la rivière pendant la traversée de la ville. Les deux affluents, la Pennelée et le Dourduff, ne sont pas des sources significatives de matériel anthropogénique; la contribution de chacun d'entre eux est de l'ordre de 2 %. Compte-tenu des teneurs en coprostanol et en 24-éthylcoprostanol, ils apparaissent néanmoins comme étant légèrement perturbés par les rejets domestiques des villages riverains ainsi que par les activités d'élevage du bassin versant.

#### **1-2-3-2 : Variations de la matière organique anthropogénique particulaire.**

Les variations du pourcentage de MOAP dans l'estuaire (fig.40) permettent de distinguer trois types d'eau. Une eau de faible salinité, très influencée par les apports anthropogéniques et dans laquelle la MOAP représente 20-30 % de la MOP, est située en amont, entre P1 et P3. Une deuxième eau, de salinité supérieure à 20, dans laquelle la MOAP constitue moins de 4 % de la MOP, s'étend en aval, de P7 à P10. Enfin, une eau intermédiaire dont la salinité est comprise entre 5 et 20 sépare les deux premières. Elle correspond au mélange des eaux douces et des eaux marines et s'étend entre P3 et P6 à haute mer et entre P6 et P7 à basse mer.

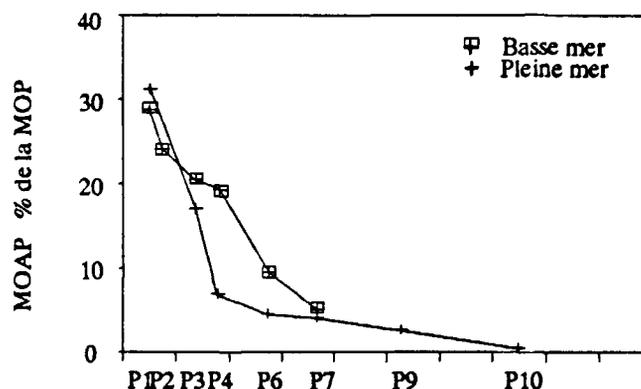


Figure 40 : Matière organique anthropogénique particulaire dans l'estuaire (en % de la MOP)

Les résultats obtenus montrent qu'il existe une différence importante entre la teneur en 5 $\beta$ -stanols des stérols particuliers (comprise entre 50 et 10 %) et la teneur effective en MOAP de la MOP (comprise entre 30 et 2 %) Ceci est lié à la présence, dans tout l'estuaire, d'importantes quantités de MOP dégradée, pauvre en stérols. Les eaux marines véhiculent également de la matière organique dégradée; dans l'eau intermédiaire, le mélange de la MOAP riche en 5 $\beta$ -stanols, et de la matière organique d'origine marine qui d'après nos analyses contiennent essentiellement du cholestérol et du  $\beta$ sitostérol n'entraîne pas de diminution des rapports COPR/CHO et 24ET/BSITO. En période estivale où l'activité biogénique est importante, ce schéma peut être modifié par la production "in situ" de matière organique planctonique. La teneur en stérol de cette matière organique est en effet du même ordre de grandeur que celle de la MOAP (1 à 2 %) et peut apporter des quantités relativement importantes de cholestérol (zooplancton) et de  $\beta$ sitostérol (phytoplancton).

### 1-2-3-3 : Variations de la matière organique anthropogénique sédimentaire.

Le schéma de distribution de la MOAS est identique à celui de la MOAP (fig.41) et permet de définir trois zones correspondant relativement bien à la position des trois types d'eau définis ci-dessus. On retrouve en aval, entre S8 et S10, une zone peu influencée par les rejets urbains où la MOAS ne représente que 0,1 à 1,6 % de la

MOS, une zone intermédiaire entre S3 et S7 où le pourcentage de MOAS est pratiquement constant (environ 5 %), et enfin une zone amont où l'influence anthropogénique est plus marquée (environ 10 % de MOAS).

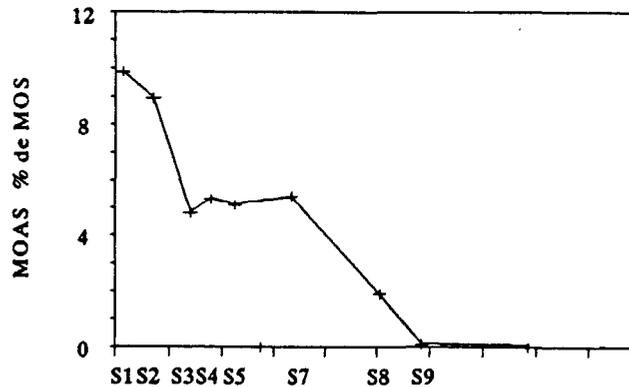
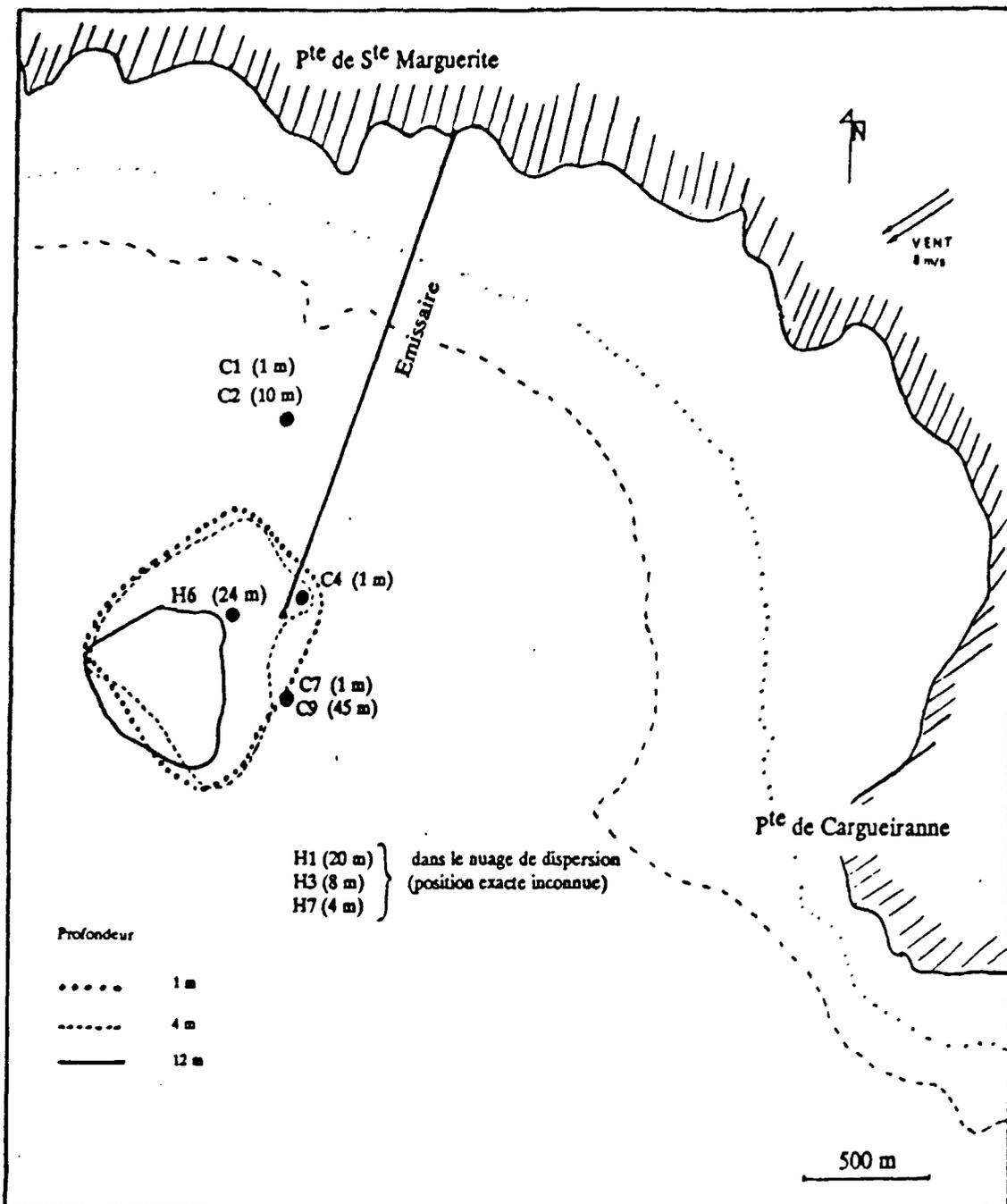


Figure 41 : Variations de la matière organique anthropogénique sédimentaire dans l'estuaire (en % de la MOS)

Comme dans la matière en suspension, une différence importante est observée entre le pourcentage de 5 $\beta$ -stanols dans la fraction stérols et le pourcentage de MOAS dans la MOS. Ceci s'explique par le mélange des particules anthropogéniques avec une matière organique plus dégradée, contenant peu de stérols. Les proportions relativement importante de  $\beta$ sitostérol (10-30 % des SST et seulement 10-15 % des SPT) ou d'acides gras saturés à longues chaînes carbonées qui, peu dégradables, s'accumulent dans le sédiment, attestent de l'existence d'autres sources de matière organique sédimentaire (débris végétaux et plancton). Les différences observées entre le sédiment et la matière en suspension (pourcentages de  $\beta$ sitostérol et d'acides gras saturés à longue chaîne, rapports COPR/CHO et 24ET/ $\beta$ SITO) semblent aussi indiquer que les processus de resuspension ont peu d'influence sur la composition relative des stérols particulaires. Ceci peut s'expliquer par le fait que les concentrations en acides gras et stérols exprimées en  $\mu\text{g g}^{-1}$  de matière en suspension (tableau 35) sont dix fois plus importantes que les concentrations en acides gras et stérols sédimentaires exprimées en  $\mu\text{g g}^{-1}$  de séd.sec. L'apport lipidique des particules remises en suspension est donc minime par rapport aux quantités d'acides gras et stérols contenues dans la matière en suspension.



Rappel de la Figure 7 : Position du nuage de dispersion de l'effluent et des points de prélèvements d'eaux en rade de Toulon (octobre 1986).

H : dans le nuage de dispersion

C : dans le champs proche

## **2 - LA RADE DE TOULON.**

### **2-1 : Résultats.**

#### **2-1-1 : Acides gras et stérols particuliers et dissous**

##### **2-1-1-1 : Les acides gras.**

Les concentrations en acides gras particuliers totaux (AGP) varient de 5 à 20  $\mu\text{g l}^{-1}$  et représentent 5 à 12 % de la MOP (tableau 42).

Les pourcentages de 16:0, de 18:0, de 18:1(n-9) et de 18:2(n-6) varient très nettement selon les points d'observation. Ils sont tous les quatre relativement importants aux points C1, C4, et H3 (tableau 43). Aux points C9, H1 et H6 les pourcentages de 16:0 et 18:0 sont particulièrement élevés alors que ceux des composés insaturés 18:1(n-9) et 18:2(n-6) sont peu importants. Les acides gras polyinsaturés (non compris le 18:2(n-6)) représentent entre 12 et 33 % des acides gras particuliers, soit 1,4 à 2,4  $\mu\text{g l}^{-1}$  (fig.42). Les pourcentages les plus forts sont enregistrés aux points C2, C7 et H7. Parmi les composés polyinsaturés, le 22:6(n-3) est nettement prédominant (tableau 43).

Les concentrations en acides gras dissous (AGD), comprises entre 10 et 30  $\mu\text{g l}^{-1}$ , sont légèrement supérieures à celles des AGP. En phase dissoute, les pourcentages d'acides gras dans la matière organique varient de 0,4 à 1 % ; ils sont nettement plus faibles qu'en phase particulaire (tableau 42).

Les pourcentages de 18:0 et de 16:0 sont, d'une manière générale, relativement élevés. Les pourcentages de 18:1(n-9) et de 18:2(n-6) sont très variables et sont en général inférieurs à ceux des effluents. Les acides gras polyinsaturés sont présents mais en très faibles pourcentages (tableau 44, fig.42).

##### **2-1-1-2 : Les stérols.**

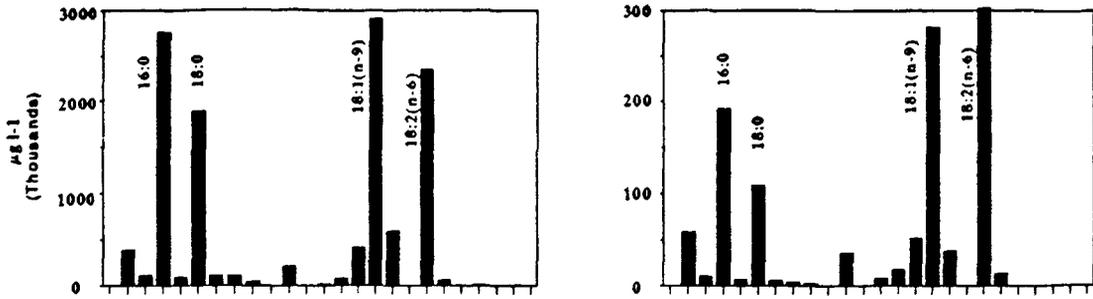
Les concentrations en stérols particuliers (SP) évoluent de 0,2 à 1,8  $\mu\text{g l}^{-1}$  et représentent environ 0,2 à 0,5 % de la MOP (tableau 42).

Aux points C1, C4 et H3, le pourcentage de 5 $\beta$ -stanols est supérieur à 30 % (respectivement 31, 53 et 41 %) et le rapport COPR/CHO est de 0,69, 1,1 et 0,74 respectivement. Aux points C9, H1 et H6, le pourcentage de 5 $\beta$ -stanols est plus faible

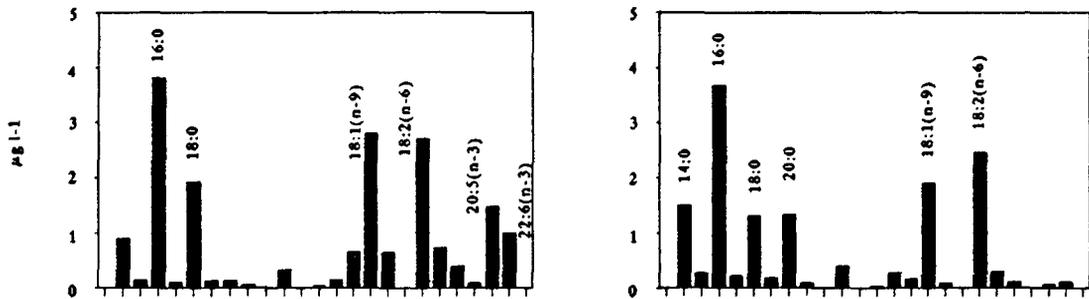
	C1	C2	C4	C7	C9	H1	H3	H6	H7	P03	E1	E2
Carbone organique dissous	810	740	830	770	790	820	820	860	810	930	34100	35800
Carbone organique particulaire	88	78	133	64	52	58	83	69	43	60	29200	31700
Azote organique particulaire	9	8	20	9	5	4	8	8	4	5	5040	4510
Matière organique particulaire (MOP)	176	156	266	128	104	116	166	138	86	120	58400	63400
Rapport C/N	9.8	9.8	6.7	7.1	10.4	14.5	10.4	8.6	10.8	8.6	5.8	7.0
Acides gras particuliers totaux (AGPT)	9.6	12.2	19.4	5.6	12.0	13.5	18.2	7.9	8.3	4.3	8452	12361
Stérols particuliers totaux (SPT)	0.3	0.2	1.8	0.2	0.2	0.6	0.9	0.4	0.4	0.4	538	978
Acides gras dissous totaux (AGDT)	28.8	5.1	19.0	7.3	9.5	18.7	14.8	10.2	105.2	13.7	3742	1253
Stérols dissous totaux (SDT)	0.2	0.2	0.3	1.0	0.1	0.3	0.3	0.2	1.0	0.5	155	60
Pourcentage d'AGPT dans la MOP	5.4	7.8	7.3	4.4	11.5	11.7	10.9	5.7	9.7	3.6	14.5	19.5
Pourcentage d'AGDT dans la MOD	1.8	0.3	1.1	0.5	0.6	1.1	0.9	0.6	6.5	0.7	5.5	1.8
Pourcentage de SPT dans a MOP	0.2	0.1	0.7	0.1	0.2	0.5	0.5	0.3	0.5	0.4	0.9	1.5
Pourcentage de SDT dans la MOD	0.01	0.01	0.02	0.06	0.00	0.02	0.02	0.01	0.06	0.03	0.23	0.08

Tableau 42 : Composés organiques, particuliers et dissous mesurés dans la Rade de Toulon. (\* :  $\mu\text{g l}^{-1}$ ;  
E1 et E2 : effluents prélevés à la sortie de l'émissaire; Les mesures de carbone organique ont été réalisées par l'équipe Chimie des cycles naturels, IFREMER, Brest)

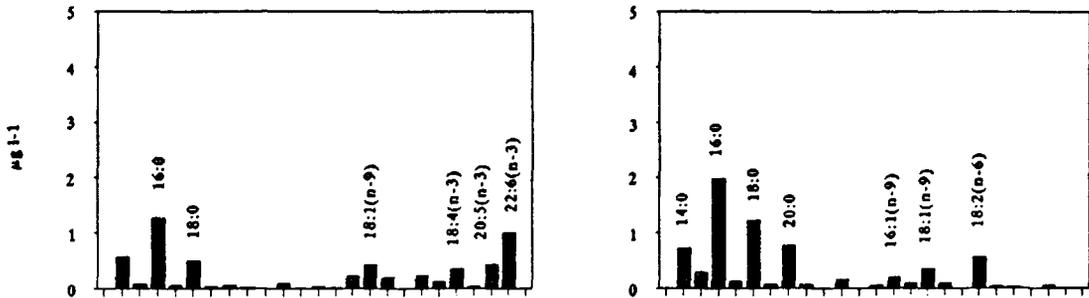
Effluents



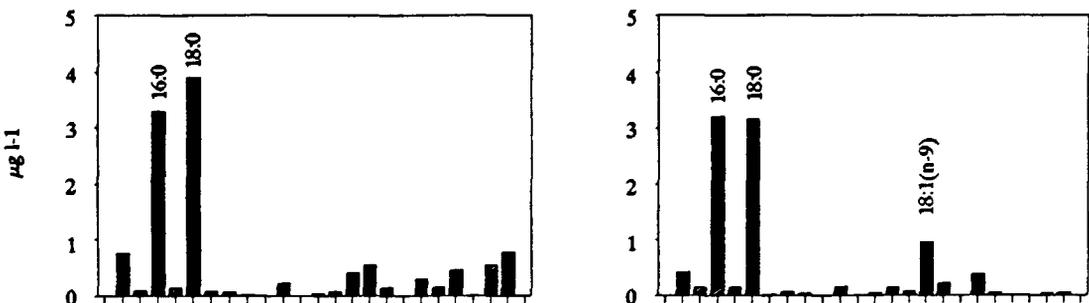
H3 : Point surface influencé par les rejets



C7 : Point surface non influencé par les rejets



C9 : Point fond



Particulaire

Dissous

Figure 42 : Acides gras particulaire et dissous dans la rade de Toulon

	C1	C2	C4	C7	C9	H1	H3	H6	H7	E1	E2
14:0	6.3	9.3	4.9	9.9	6.3	5.7	5.0	7.6	9.4	3.1	3.2
15:0	1.5	1.6	1.3	1.4	0.8	1.4	0.8	0.9	0.8	1.0	0.9
16:0	20.9	19.6	23.1	22.2	27.5	26.6	20.9	26.5	36.1	23.9	22.7
17:0	1.9	1.6	0.8	0.9	1.2	1.4	0.6	0.8	0.2	0.8	0.7
18:0	8.4	7.9	14.2	8.5	32.6	24.4	10.5	26.5	9.6	16.3	15.5
20:0	0.1	0.1	0.6	0.5	0.7	0.7	0.7	1.0	0.2	0.9	0.9
22:0	0.4	0.2	0.7	0.9	0.5	0.7	0.7	0.4	0.2	0.9	1.0
24:0	0.1	0.2	0.4	0.2	0.1	0.9	0.3	tr	0.1	0.9	0.4
iso + antéiso	1.8	1.6	2.7	1.6	1.9	1.3	1.8	1.5	1.0	2.9	1.8
14:1(n-5)	0.4	0.5	0.2	0.5	0.3	0.4	0.2	0.4	0.2	0.3	0.1
16:1(n-9)	0.1	0.1	0.9	0.2	0.7	0.9	0.8	0.1	0.1	0.6	0.6
16:1(n-7)	8.0	7.8	6.5	3.9	3.4	2.7	3.6	2.9	4.2	5.0	3.4
18:1(n-9)	13.6	6.2	14.6	7.5	4.5	5.7	15.4	5.0	6.9	19.9	23.9
18:1(n-7)	4.2	5.2	4.7	3.6	1.2	4.9	3.6	2.7	3.1	5.3	4.8
18:2(n-6)	15.7	5.1	11.8	4.1	2.4	6.0	14.9	6.1	5.7	17.2	19.3
18:3(n-3)	0.8	1.1	0.9	2.3	1.3	1.1	4.0	2.3	2.3	0.5	0.5
18:4(n-3)	2.9	5.4	1.6	6.0	3.8	2.6	2.1	2.5	5.2	0.1	tr
20:4(n-6)	0.1	0.1	0.5	0.5	0.1	0.8	0.5	0.1	0.4	0.1	0.1
20:5(n-3)	3.5	7.7	3.1	7.6	4.5	3.3	8.1	3.8	4.6	0.1	tr
22:6(n-3)	9.4	18.6	6.4	17.6	6.4	8.4	5.5	9.0	9.5	0.1	0.1
Saturés	39.5	40.6	46.1	44.6	69.5	61.7	39.4	63.6	56.9	47.9	45.3
Iso + antéiso	1.8	1.6	2.7	1.6	1.9	1.3	1.8	1.5	1.0	2.9	1.8
Monoinsaturés	26.3	19.8	26.9	15.6	10.0	14.6	23.7	11.1	14.6	31.2	32.9
Polyinsaturés *	16.8	33.0	12.4	34.1	16.1	16.6	20.3	17.7	21.9	0.9	0.8
Total acides gras ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	9.6	12.2	19.4	5.6	12.0	13.5	18.2	7.9	8.3	8360	12160

Tableau 43 : Acides gras particuliers dans la rade de Toulon, exprimés en % du total des acides gras particuliers  
(tr = < 0.1 % \* = non compris le 18:2(n-6) considéré comme un acide gras anthropogénique)

	C1	C2	C4	C7	C9	H1	H3	H6	H7	PO3	E1	E2
14:0	4.2	10.2	4.5	10.4	4.4	9.3	10.4	16.1	5.2	9.7	4.2	5.1
15:0	1.4	3.8	1.4	4.3	1.5	2.3	1.9	2.3	1.4	3.1	0.8	0.9
16:0	30.0	30.9	32.6	29.0	34.7	27.3	25.4	20.3	23.9	29.4	23.2	16.9
17:0	1.6	2.1	1.5	1.9	1.6	1.7	1.5	0.8	3.6	1.5	1.3	0.6
18:0	37.1	19.4	34.0	17.6	34.1	24.1	9.0	12.1	30.4	20.4	30.2	9.5
20:0	1.5	0.8	1.9	1.0	0.1	1.3	1.3	0.1	4.1	0.9	0.8	0.5
22:0	0.7	1.3	0.7	11.0	0.8	2.2	9.2	0.6	2.0	0.4	0.5	0.4
24:0	0.5	0.8	0.4	1.0	0.3	0.7	0.6	0.2	0.4	0.7	0.3	0.2
iso + antéiso	4.5	2.7	1.8	2.4	1.7	3.0	2.8	3.9	2.1	3.1	2.0	3.1
14:1(n-5)	0.2	0.8	0.3	0.9	0.4	tr	0.1	1.1	tr	0.1	0.4	0.7
16:1(n-9)	0.9	tr	1.1	2.9	1.6	3.8	1.9	3.8	0.3	6.3	0.4	1.5
16:1(n-7)	0.7	5.6	1.8	1.3	0.8	0.1	1.1	1.4	0.5	3.1	3.0	4.6
18:1(n-9)	11.8	10.7	10.3	5.1	10.4	6.7	13.2	8.6	21.3	12.5	25.1	24.8
18:1(n-7)	0.5	0.2	1.7	1.3	2.3	0.5	0.6	0.1	tr	0.8	0.7	3.3
18:2(n-6)	3.7	8.4	5.2	8.2	4.0	14.5	17.0	24.4	4.4	6.7	6.7	26.5
18:3(n-3)	0.2	0.2	0.3	0.4	0.4	2.1	2.0	3.9	0.4	0.9	0.4	1.2
18:4(n-3)	tr	0.2	0.1	0.1	0.1	0.3	0.7	0.1	0.1	0.1	tr	tr
20:4(n-6)	tr	tr	tr	tr								
20:5(n-3)	0.1	0.6	0.1	0.7	0.3	0.1	0.4	0.1	tr	0.2	tr	0.0
22:6(n-3)	0.5	1.0	0.3	0.1	0.4	0.1	0.8	0.1	tr	0.2	tr	tr
Saturés	77.0	69.4	77.1	76.3	77.5	69.0	59.4	52.5	71.0	66.1	61.3	34.1
Iso + antéiso	4.5	2.7	1.8	2.4	1.7	3.0	2.8	3.9	2.1	3.1	2.0	3.1
Monoinsaturés	14.0	17.4	15.2	11.6	15.4	11.0	17.0	15.0	22.1	22.8	29.6	35.0
Polyinsaturés *	0.8	2.1	0.7	1.5	1.3	2.5	3.9	4.2	0.5	1.3	0.4	1.2
Total acides gras ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	28.0	4.8	18.5	6.8	9.2	16.2	14.4	9.3	103.4	12.7	3627	1135

Tableau 44 : Acides gras dissous dans la rade de Toulon, exprimés en % du total des acides gras dissous  
(tr = < 0.1 % \* = non compris le 18:2(n-6) considéré comme un acide gras anthropogénique)

	C1	C2	C4	C7	C9	H1	H3	H6	H7	E1	E2
Cholestérol	39.2	56.6	38.7	58.1	44.4	37.0	47.0	35.1	52.2	31.4	32.0
Campestérol	3.0	0.5	0.6	0.6	4.4	0.8	1.1	2.7	tr	2.5	2.2
Stigmastérol	6.0	0.5	0.6	0.6	6.7	1.7	1.1	5.4	tr	0.9	1.3
βsitostérol	21.1	18.9	7.2	17.4	22.2	50.4	10.1	45.9	19.9	8.5	8.8
Coprostanol	27.10	23.6	42.5	23.3	22.2	10.1	34.7	10.8	27.4	43.9	42.9
24-méthyl coprostanol	0.50	tr	2.30	tr	tr	tr	1.10	tr	tr	2.8	2.80
24-éthyl coprostanol	3.60	tr	8.30	tr	tr	tr	4.90	tr	tr	10.0	9.90
5B-stanols	31.2	23.6	53.1	23.2	22.1	10.1	40.7	10.8	27.4	56.7	55.6
COPR / CHOL	0.69	0.42	1.10	0.40	0.50	0.27	0.74	0.31	0.52	1.40	1.34
24ET/BSITO	0.17		1.15				0.48			1.18	1.12
MOAP (% de MOP)	11.4	6.0	73	6.5	9.4	10.5	44	6.0	26	-	-
Total stérols (µg l-1)	0.33	0.21	1.81	0.17	0.23	0.60	0.89	0.37	0.40	538	978

Tableau 45 : Stérols particuliers dans la rade de Toulon, exprimés en % du total des stérols particuliers  
tr = < 0,5 % MOAP = matière organique anthropogénique particulaire

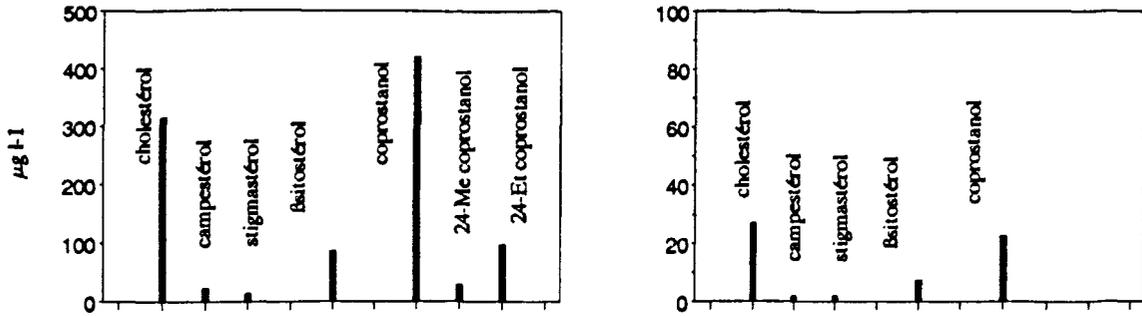
	C1	C2	C4	C7	C9	H1	H3	H6	E1	E2
Cholestérol	30.0	55.6	34.5	10.4	81.7	55.2	44.1	33.3	31.7	44.3
Campestérol	5.0	5.6	3.4	1.0	tr	3.4	tr	5.6	3.2	3.3
Stigmastérol	10.0	5.6	3.4	1.0	tr	3.4	tr	5.6	1.8	3.3
βsitostérol	50.0	16.7	44.8	83.3	1.6	34.5	22.1	16.7	13.6	12.1
Coprostanol	5.0	16.7	13.8	4.2	16.3	3.4	33.1	38.9	49.7	37.0
24-méthyl coprostanol	tr	1.3	0.9							
24-éthyl coprostanol	tr	7.1	3.6							
COPR / CHO	0.17	0.30	0.40	0.40	0.20	0.06	0.75	1.17	1.57	0.84
Total stérols (µg l-1)	0.20	0.18	0.29	0.96	0.06	0.29	0.27	0.18	155	60

Tableau 46 : Stérols dissous dans la rade de Toulon, exprimés en % du total des stérols dissous  
tr = < 0,5 %

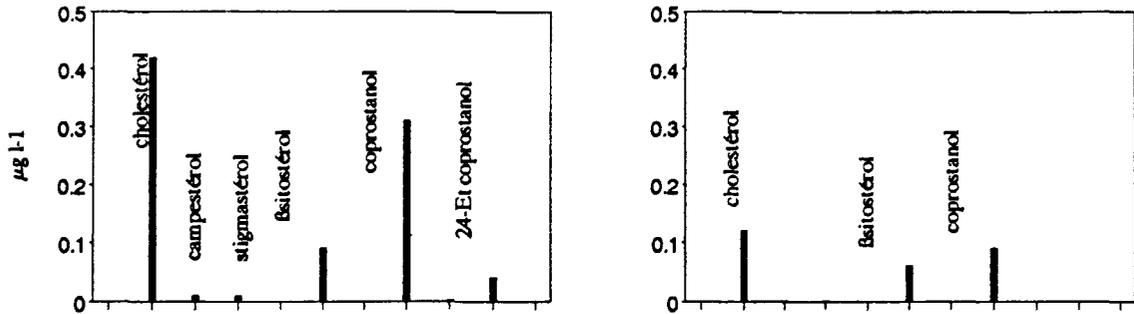
	Distance par rapport à l'émissaire > à 250 m										Distance par rapport à l'émissaire < à 250 m						Références	
	A10	A50	A100	A250	B10	B50	B100	B250	S6	S8	S1	S2	S3	S4	S7	S9	R05	R08
Stérols totaux *	40.2	16.1	4.1	2.9	42.5	5.6	3.1	1.5	5.0	3.3	2.3	2.6	3.1	2.6	3.5	2.7	1.0	2.3
Acides gras totaux *	75.4	39.8	9.8	33.8	121.5	40.8	20.0	22.7	54.1	23.6	23.3	29.7	27.6	99.0	25.5	37.5	14.5	28.0
Lipides totaux *	330	210	105	89	590	205	90	88	117	164	57	74	62	34	136	164	36	60
Carbone Organique (mg g <sup>-1</sup> )	55.0	13.1	6.2	18.2	17.2	4.1	19.9	21.5	19.8	21.1	8.1	20.5	14.0	9.6	16.5	58.6	4.7	25.6
Acides gras **	0.069	0.152	0.079	0.093	0.353	0.498	0.050	0.053	0.137	0.056	0.144	0.072	0.099	0.516	0.077	0.032	0.154	0.055
Stérols **	0.037	0.061	0.033	0.008	0.124	0.068	0.008	0.003	0.013	0.008	0.014	0.006	0.011	0.014	0.010	0.002	0.011	0.004
Lipides **	0.30	0.80	0.85	0.24	1.72	2.50	0.23	0.20	0.30	0.39	0.35	0.18	0.22	0.18	0.41	0.14	0.38	0.12

Tableau 47 : Composés organiques sédimentaires dans la rade de Toulon  
(\* en  $\mu\text{g g}^{-1}$  ; \*\* en % de la MOS)

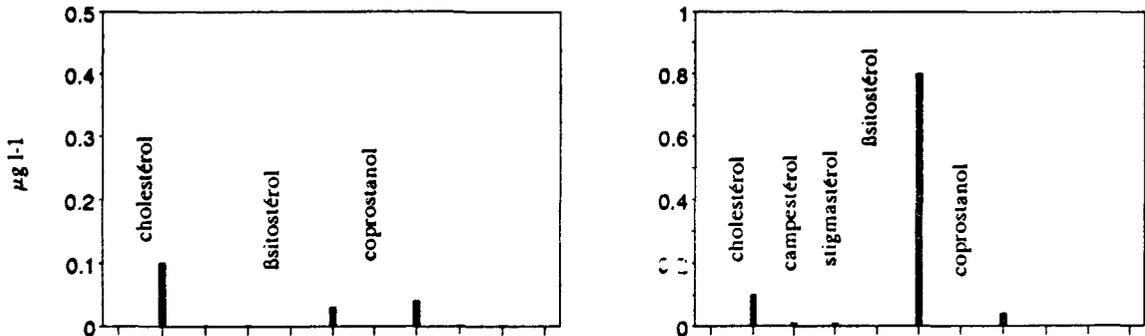
Effluents



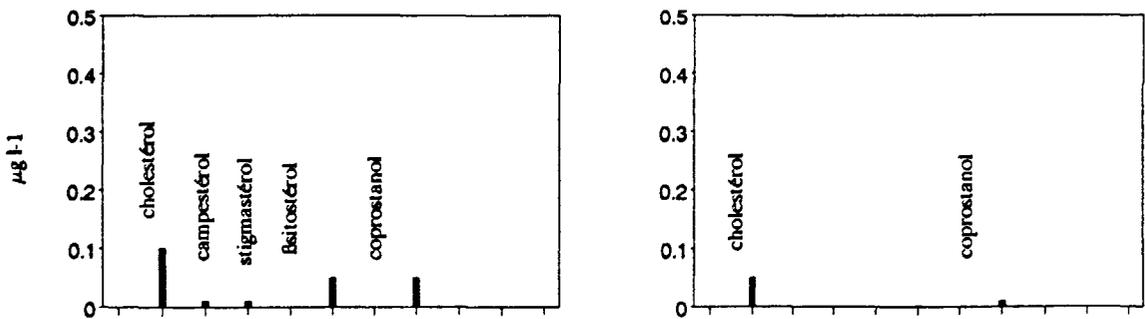
H3 : Point surface influencé par les rejets



C7 : Point surface non influencé par les rejets



C9: Point fond



Particulaire

Dissous

Figure 43 : Stérols particulaire et dissous dans la rade de Toulon

(22, 10 et 11 %) et les rapports COPR/CHO sont inférieurs à 0,5. Les pourcentages de  $\beta$ sitosolérol, (22, 50 et 46 %), de campestérol et de stigmastérol sont par contre relativement importants (5 à 10 %). Les points C2, C7 et H7 se distinguent par un pourcentage de cholestérol supérieur à 50 % (tableau 45, fig.43).

Les concentrations en stérols dissous (SD) varient de 0,06 à 0,75  $\mu\text{g l}^{-1}$  et représentent 0,01 à 0,06 % de la MOD.

Les pourcentages de  $5\beta$ -stanols sont relativement faibles sauf aux points H3 et H6. Le pourcentage de  $\beta$ -sitosolérol est en général plus important que dans la matière en suspension et peut atteindre 80 % des SD (tableau 46, fig.43).

### 2-1-2 : Acides gras et stérols sédimentaires.

#### 2-1-2-1 : Les acides gras.

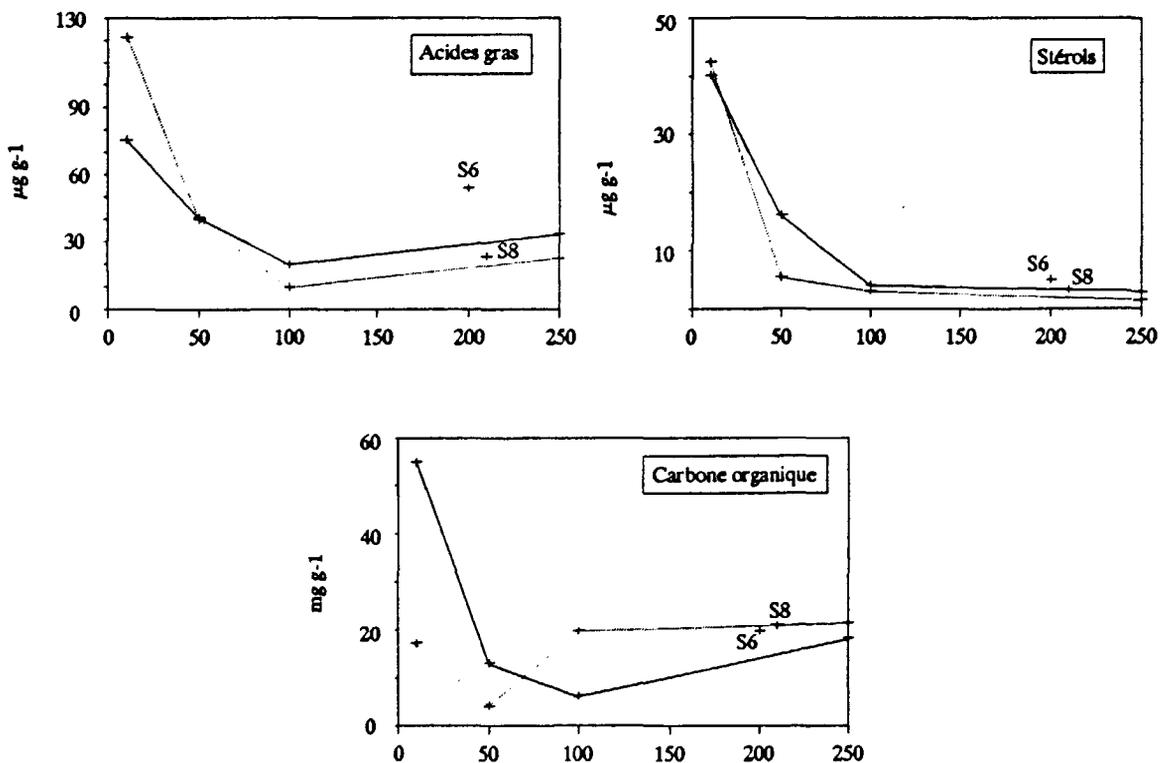
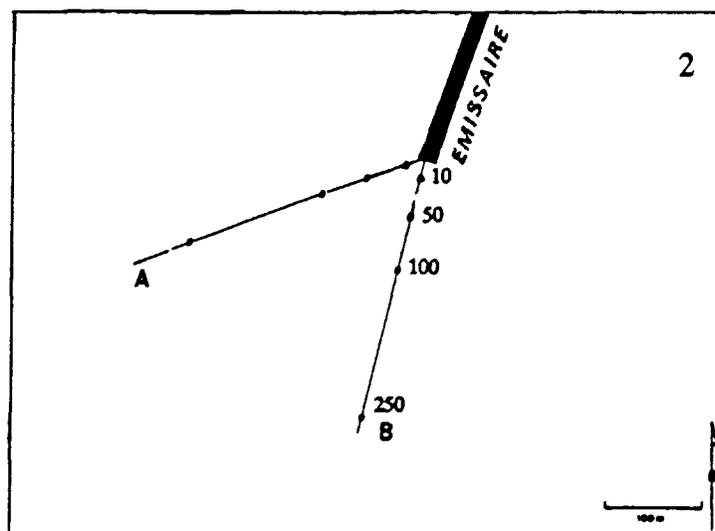
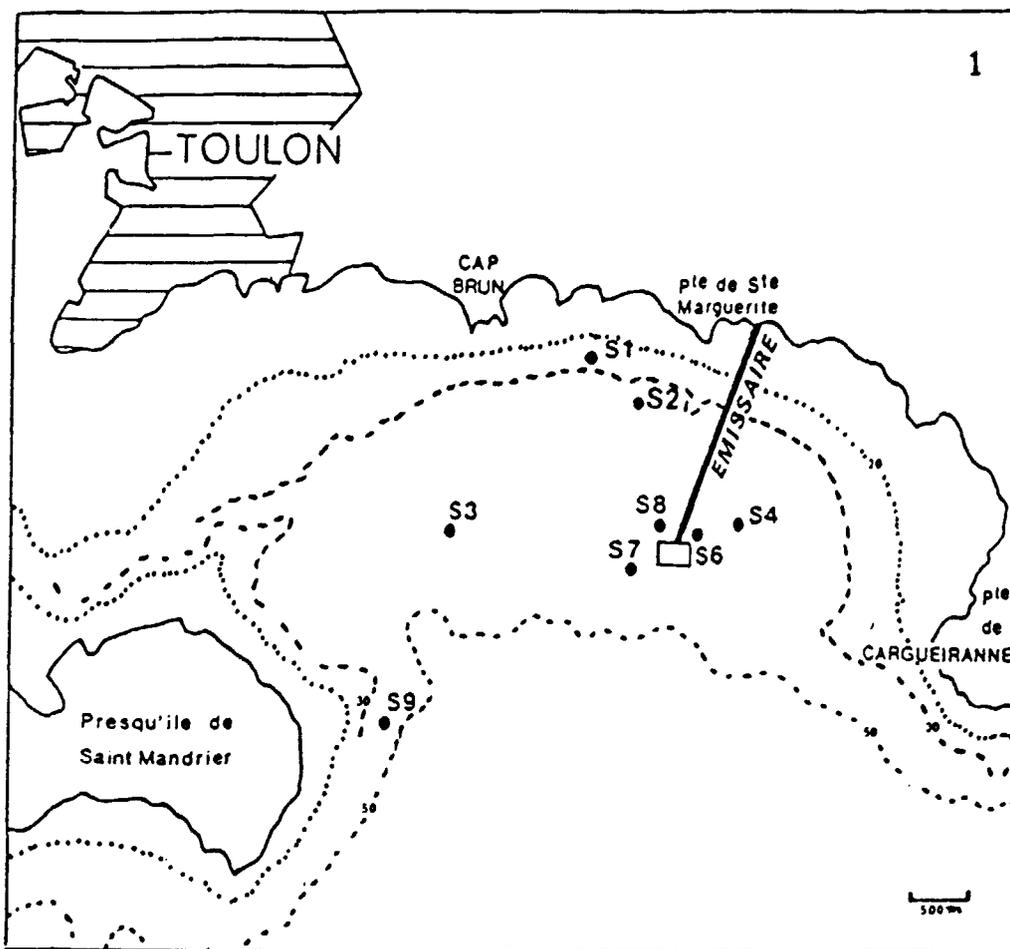


Figure 44 : Variations des acides gras, des stérols et du carbone organique sédimentaires à proximité de l'émissaire (— radiale A, ..... radiale b)



Rappel de la Figure 5 : Emplacements des points de prélèvement de sédiment.  
dans la rade de Toulon

1 : Campagne d'avril 1988

2 : Campagne de juin 1989

R : Sédiments prélevés dans la zone non perturbée par les rejets.

A et B : Axes de prélèvement.

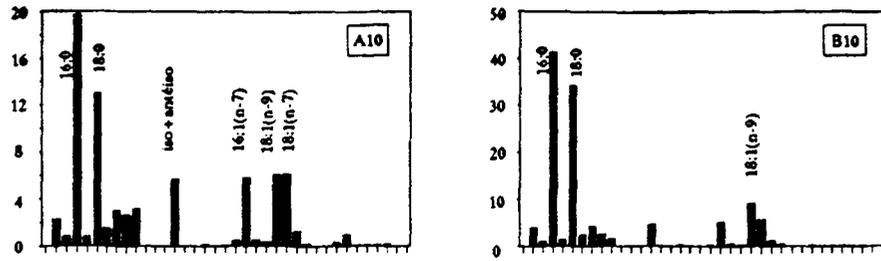
Sur l'ensemble de la rade, les concentrations en acides gras sédimentaires (AGS) varient entre 20 et 40  $\mu\text{g g}^{-1}$  sed. sec; elles sont du même ordre de grandeur qu'aux points R5 et R8 (14,5 et 26,3  $\mu\text{g g}^{-1}$  sed. sec; tableau 47) situés en dehors de la zone d'influence des rejets. Aux points A10 et B10, situés à proximité de l'émissaire, les concentrations sont nettement plus élevées: 75 et 120  $\mu\text{g g}^{-1}$  sed. sec respectivement. La figure 44 qui illustre la variation des concentrations en fonction de la distance à l'émissaire (entre 0 et 250 m) souligne la décroissance rapide des concentrations quand on s'éloigne de l'émissaire et notamment dans les 100 premiers mètres. Les acides gras ne représentent que 0,05 à 0,5 % de la MOS (tableau 47) soit 20 à 100 fois moins que dans la matière en suspension.

La composition en acides gras permet de distinguer deux types de sédiment. Les sédiments prélevés à moins de 100 m de l'émissaire présentent de forts pourcentages de 16:0 et de 18:0 (tableau 48 et fig.45) mais ceux de 18:1(n-9) et 18:2(n-6) ne sont pas très importants. Par contre les pourcentages de marqueurs bactériens sont nettement plus élevés que dans la matière en suspension: 4-9 % d'acides gras ramifiés en iso et antéiso, 5-8 % de 18:1(n-7). Les acides gras saturés à longue chaîne, peu abondants dans la matière en suspension, peuvent atteindre 12,5 % des AGS. Les sédiments prélevés à plus de 100 m de l'émissaire se distinguent des précédents par des pourcentages de 16:0 et de 18:0 nettement inférieurs en général, tandis que les pourcentages d'acides gras ramifiés en iso et antéiso et d'acides gras saturés à longue chaîne varient de 8 à 14 % et de 11 à 35 % des AGS respectivement. Dans la plupart des échantillons, les pourcentages d'acides gras polyinsaturés sont inférieurs à 3 % des AGS (tableau 48; fig.45).

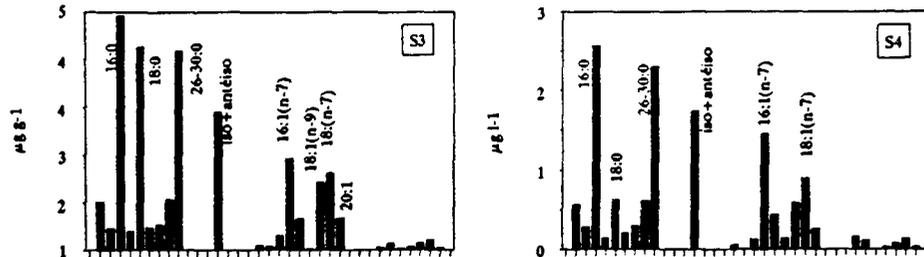
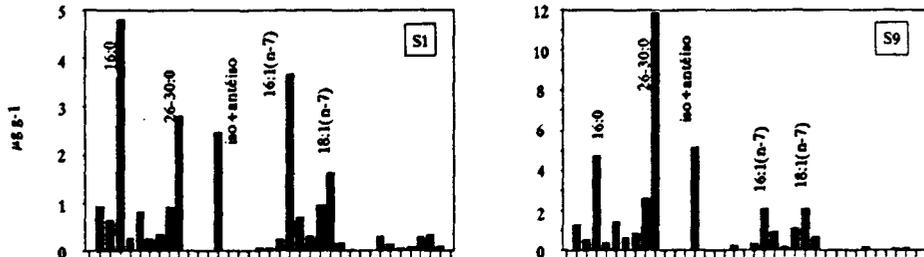
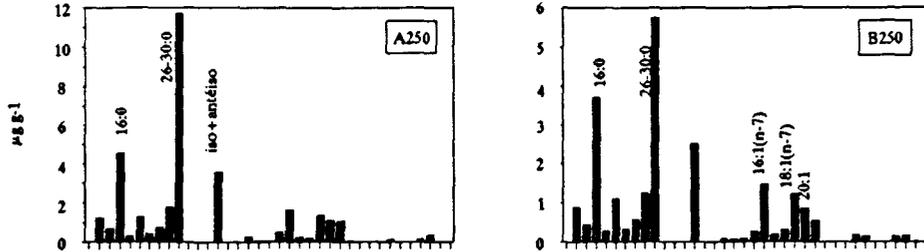
### **2-1-2-2 : Les stérols.**

Les stérols totaux varient de 1,5 à 40  $\mu\text{g g}^{-1}$  séd.sec (tableau 47). Les concentrations, relativement importantes à 10 m de l'émissaire, décroissent rapidement et se stabilisent, à partir de 100 m, aux alentours de 3-4  $\mu\text{g g}^{-1}$  séd.sec, quelle que soit la position des points de prélèvement par rapport au point de rejet (fig.41). Les concentrations mesurées aux points de référence R5 et R8 sont légèrement inférieures (1 et 2,3  $\mu\text{g g}^{-1}$ ). Les stérols ne constituent que 0,003 à 0,1 % de la MOS sédimentaire c.à.d. 5 à 50 fois moins que dans la matière en suspension (tableaux 47 et 43).

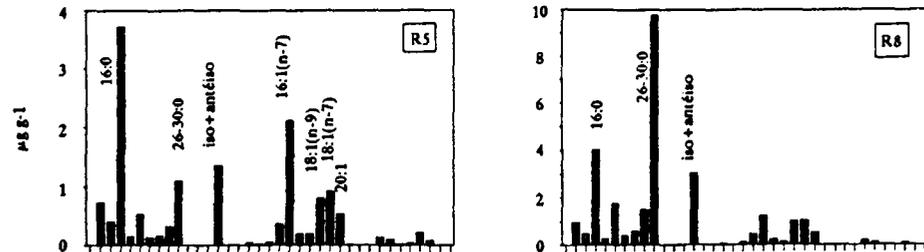
Les pourcentages de 5 $\beta$ -stanols sont de l'ordre de 50 à 70 % aux points situés à moins de 100 m de l'émissaire, avec des rapports COPR/CHO et 24ET/BSITO compris entre 1,5 et 3 et entre 0,7 et 1,5 respectivement (tableau 49). Au delà de 100 m, les pourcentages de 5 $\beta$ -stanols deviennent inférieurs à 40 %. Le rapport COPR/CHO varie de 0,5 à 1 et reste donc significatif d'une influence anthropogénique non négligeable. Le pourcentage de  $\beta$ -sitostérol est du même ordre de grandeur que celui de



Sédiments prélevés à moins de 100m de l'émissaire



Sédiments prélevés à plus de 100m de l'émissaire



Références

Figure 45 : Acides gras dans les sédiments de la rade de Toulon

	Distance par rapport à l'émissaire < à 100 m				Distance par rapport à l'émissaire > à 100 m												Références	
	A10	A50	B10	B50	A100	A250	B100	B250	S1	S2	S3	S4	S6	S7	S8	S9	R5	R8
14:0	3.0	5.5	3.2	3.6	4.6	3.6	3.0	3.8	4.0	3.3	3.7	4.0	3.8	3.2	3.7	3.4	5.0	3.4
15:0	1.1	2.8	0.9	1.4	2.3	2.0	1.7	2.0	2.7	1.9	1.7	2.1	0.1	1.4	1.9	1.4	2.8	1.8
16:0	26.1	26.4	34.0	22.5	21.0	13.4	13.0	16.4	20.5	14.3	17.8	18.4	30.0	16.2	17.8	12.6	25.5	14.3
17:0	1.1	1.5	1.2	1.0	1.1	1.0	0.9	1.2	1.2	1.2	1.4	1.1	1.3	1.0	1.0	1.0	1.1	1.0
18:0	17.2	16.5	28.2	14.6	5.7	3.8	4.5	4.8	3.5	3.4	15.4	4.5	7.7	5.5	6.6	3.8	3.6	6.2
20:0	2.1	2.4	2.0	2.0	1.2	1.3	1.7	1.5	1.1	1.1	1.7	1.5	1.8	1.9	2.5	1.7	1.0	1.4
22:0	4.0	3.4	3.5	3.6	2.4	2.3	2.7	2.5	1.5	2.1	1.9	2.2	1.9	2.6	3.2	2.3	1.2	2.2
24:0	3.5	3.1	2.2	3.9	3.1	5.2	5.7	5.5	3.9	6.3	3.8	4.4	3.1	4.9	6.3	7.0	2.2	5.4
25-30:0	4.2	3.9	1.2	12.5	15.0	34.7	39.1	25.4	12.0	24.4	15.1	16.5	11.2	19.8	22.8	31.6	7.5	34.5
iso+anté	7.5	9.0	3.8	7.2	10.5	10.0	10.1	11.0	10.6	14.3	10.5	12.5	8.0	11.7	11.0	13.8	9.3	10.7
16:1(n-9)	0.6	2.8	0.4	1.0	1.5	1.5	1.2	1.2	1.0	1.1	1.1	1.0	1.1	1.2	1.4	1.0	2.5	1.7
16:1(n-7)	7.6	5.2	4.3	6.9	12.1	4.9	4.0	6.5	15.7	8.4	7.0	10.4	7.1	8.5	3.9	5.5	14.6	4.4
17:1(n-8)	0.5	0.5	0.2	0.4	0.8	0.6	0.8	1.4	1.3	1.0	0.1	1.1	0.8	1.0	0.4	0.5	1.4	0.5
18:1(n-9)	8.0	7.5	7.4	6.7	5.2	4.0	4.0	5.3	4.1	3.4	5.1	4.2	8.2	5.4	7.2	3.0	5.5	3.6
18:1(n-7)	8.1	4.8	4.7	5.4	5.5	3.3	3.3	3.8	7.0	5.9	5.8	6.5	6.7	6.7	3.4	5.5	6.3	3.7
20:1	1.6	0.6	1.0	4.4	1.7	3.2	1.6	2.4	0.7	1.9	2.4	1.9	0.8	2.6	2.3	1.7	3.7	1.9
22:1	0.3	0.3	0.3	0.1	0.1	0.1	tr	tr	tr	0.4	tr	tr	0.1	0.2	0.1	tr	0.1	tr
16polyins.	0.4	1.0	0.2	tr	0.9	0.2	tr	0.8	1.3	tr	0.2	1.2	0.6	0.6	tr	tr	1.0	tr
18:2(n-6)	1.3	0.6	0.1	0.8	1.0	0.5	0.6	0.7	0.6	0.5	0.5	0.8	1.2	0.7	0.8	0.4	0.7	0.7
18:3(n-3)	0.2	0.4	0.1	tr	0.2	0.1	tr	tr	0.2	tr	0.1	0.1	0.1	0.2	tr	tr	0.2	0.5
18:4(n-3)	0.2	0.2	0.1	tr	0.4	0.1	tr	tr	0.4	tr	0.3	0.2	tr	tr	0.2	tr	0.3	tr
20:4(n-6)	0.1	0.1	0.1	0.3	0.7	0.6	0.2	0.7	1.2	0.4	0.5	0.6	0.5	0.5	0.2	0.3	1.5	tr
20:5(n-3)	0.2	0.0	tr	0.4	1.4	1.1	0.3	0.8	1.5	0.3	0.8	1.0	0.8	0.6	0.1	0.3	0.6	0.3
22:6(n-3)	tr	0.1	tr	tr	0.1	0.1	tr	0.1	0.4	0.2	0.1	0.2	0.3	0.2	tr	tr	0.1	tr
Saturés	62.4	65.5	76.4	65.1	56.3	67.4	72.2	63.1	50.5	58.1	62.5	54.6	61.1	56.6	65.8	65.0	49.9	70.1
iso+ante	7.5	9.0	3.8	7.2	10.5	10.6	10.1	11.0	10.6	14.3	10.5	12.5	8.0	11.7	11.0	13.8	9.3	10.7
Monoinsaturés	27.7	22.4	19.0	26.0	28.6	19.6	16.3	22.7	33.4	26.1	24.5	28.8	27.4	28.8	21.8	20.2	36.5	17.5
Polyinsaturés	1.1	2.3	0.6	0.8	3.7	2.0	0.8	2.5	5.0	0.9	2.1	3.2	2.3	2.2	0.6	0.6	3.7	0.9
Total acides gras (µg g <sup>-1</sup> )	75.4	33.4	121.5	40.8	39.9	33.8	20.0	22.7	23.3	29.7	27.6	13.9	54.3	25.5	23.6	37.5	14.5	28.3
18:1(n-7)/18:1(n-9)	1.01	0.64	0.63	0.80	1.04	0.83	0.83	0.71	1.72	1.72	1.13	1.53	0.82	1.23	0.48	1.85	1.15	1.01

Tableau 48 : Acides gras dans les sédiments de la rade de Toulon  
(exprimés en % du total des acides gras ; tr : < 0,1 %)

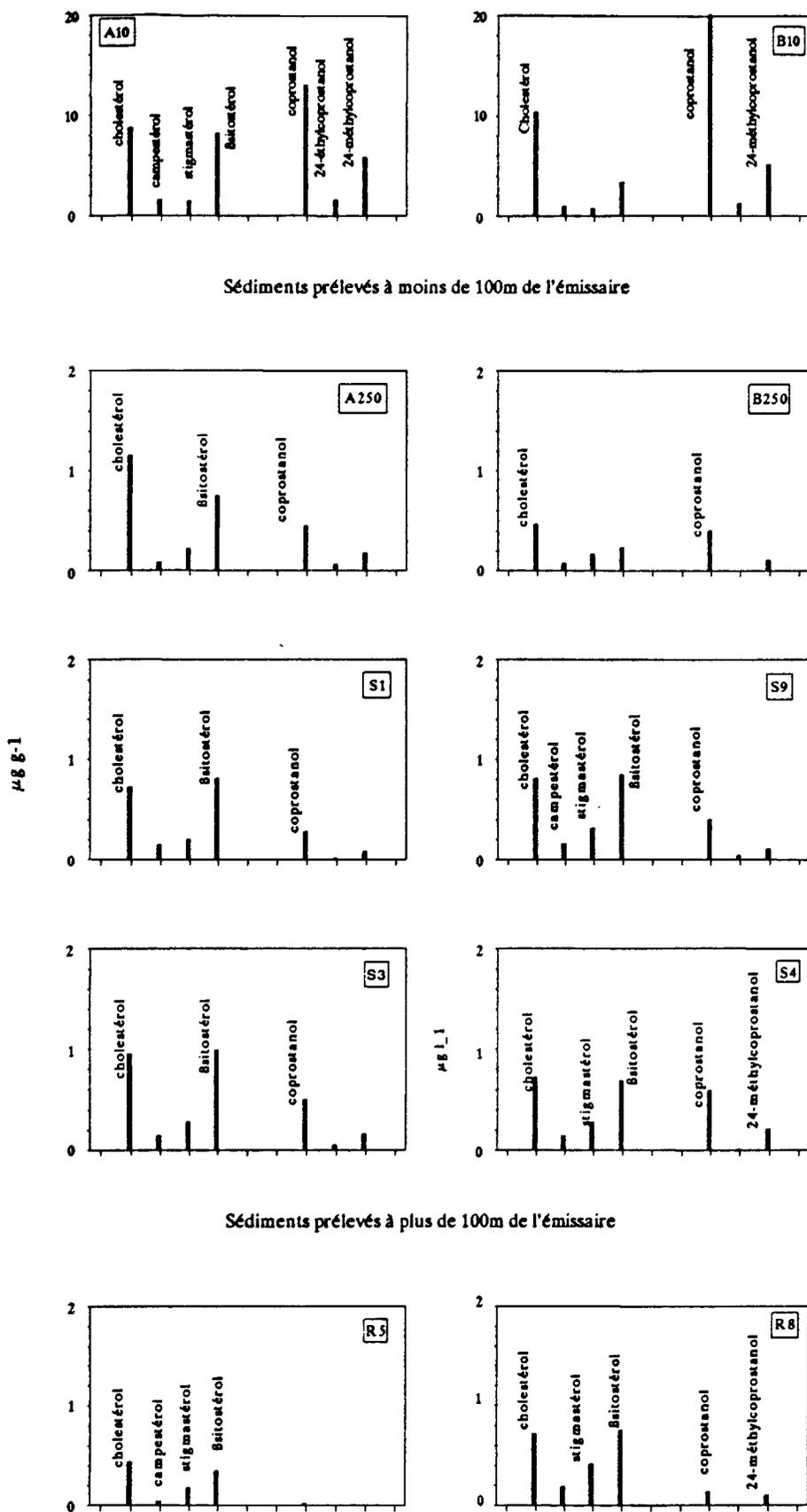


Figure 46 : Stérols dans les sédiments de la rade de Toulon

	Distance par rapport à l'émissaire < à 100 m				distance par rapport à l'émissaire > à 100 m													Références	
	A10	A50	B10	B50	A100	A250	B100	B250	S1	S2	S3	S4	S6	S7	S8	S9	RO5	RO8	
cholestérol	21.7	17.3	24.4	22.6	38.8	40.1	22.3	32.2	32.0	17.6	30.9	27.3	25.6	27.7	26.7	30.2	43.1	31.1	
Campestérol	3.9	2.6	2.2	1.1	3.1	2.8	7.4	5.0	6.7	4.2	4.6	5.4	3.4	5.8	4.9	6.0	3.9	8.1	
Stigmastérol	3.6	2.4	1.6	6.2	3.6	7.4	13.2	11.6	8.9	11.9	9.1	10.6	5.8	8.1	7.3	11.6	17.6	17.9	
Bsitostérol	20.3	9.8	7.8	15.5	21.3	26.0	31.3	15.9	36.0	34.9	2.3	26.2	27.4	28.3	34.0	30.9	33.3	32.7	
Coprostanol	32.3	51.2	49.1	43.9	22.7	15.5	14.8	27.9	12.4	26.4	16.3	22.4	25.4	21.1	18.2	14.9	2.0	5.9	
24-méthyl coprostanol	3.9	2.8	2.8	tr	2.8	2.2	tr	tr	0.4	1.2	1.6	0.4	2.2	tr	0.3	1.5	0.1	0	
24-éthyl coprostanol	14.4	13.9	12.0	10.7	7.6	6.1	11.0	7.5	3.6	3.8	5.2	8.0	10.3	8.1	8.5	5.0	0.1	4.3	
5 $\beta$ -stanols	50.6	67.9	63.9	54.6	33.1	23.8	25.8	35.4	16.4	31.4	23.1	30.7	37.8	29.2	27.1	20.4	2.2	10.2	
COPR / CHO	1.49	2.96	2.01	1.94	0.58	0.39	0.67	0.87	0.39	1.50	0.53	0.82	0.99	0.76	0.68	0.49	0.05	0.19	
24-ET/BSITO.	0.71	1.42	1.54	0.69	0.36	0.23	0.35	0.47	0.10	0.11	2.32	0.30	0.38	0.29	0.25	0.16	0.00	0.13	
MOAS (% de MOS)	3.8	7.2	14.5	7.4	2.1	0.4	0.4	0.3	0.5	0.4	0.5	0.9	0.9	0.6	0.4	0.1	tr	0.1	
Total stérols ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	40.2	16.1	42.5	5.6	4.1	2.9	3.1	1.5	2.25	2.61	3.07	2.64	5.0	3.5	3.3	2.68	1.0	2.3	

Tableau 49 : Stérols dans les sédiments de la rade de Toulon  
( exprimés en % du total des stérols, tr : < 1 % )

cholestérol et de coprostanol et peut même devenir supérieur dans certains échantillons. Les pourcentages de campestérol et de stigmastérol sont sensiblement supérieurs à ceux trouvés dans la matière en suspension. Les échantillons de référence se distinguent nettement des autres échantillons: ils présentent des pourcentages de 5 $\beta$ -stanols et des rapports COPR/CHO et 24ET/BSITO très faibles (tableau 49, fig.46).

## **2-2 : Discussion.**

### **2-2-1 : Processus influençant la variations des acides gras et stérols anthropogéniques particulaires et sédimentaires.**

A leur sortie de l'émissaire, les particules anthropogéniques sont, pour la plupart, entraînées dans le panache de l'effluent et remontent en surface. Elles subissent durant cette remontée, une importante dilution qui est de l'ordre de 100 à 1000. Elles sont ensuite dispersées par les courants de surface et sédimentent lentement sur une large zone dont l'étendue et la position varient selon les conditions météorologiques (Brisset et Caillot, 1986; Brisset et Hoslin, 1989). En conséquence et bien que les effluents soient riches en composés lipidiques, les concentrations en acides gras et en stérols restent peu élevées dans la colonne d'eau. Les fluctuations auxquelles est soumis le nuage de dispersion ont abouti à la constitution d'une zone de dépôt très étendue (9km<sup>2</sup>) et les concentrations en acides gras et en stérols sédimentaires sont également peu importantes. L'existence d'une zone perturbée autour de l'émissaire (< 50 m), est liée à la sédimentation directe des particules anthropogéniques trop lourdes pour être entraînées dans le panache de l'effluent.

Durant la sédimentation des particules, les composés lipidiques sont soumis à la dégradation bactérienne. Ceci apparaît clairement dans la composition des acides gras particulaires: en surface (points C1, C4 et H3), la matière organique est peu dégradée et sa composition en acides gras est proche de celle des effluents (fig.42); les particules prélevées dans le bas de la colonne d'eau (points C9, H1 et H6) sont appauvries en acides gras insaturés d'origine anthropogénique, 18:1(n-9) et 18:2(n-6). L'absence d'empreinte anthropogénique dans la fraction acides gras sédimentaires (fig.45) quelque soit l'importance des stérols anthropogéniques s'explique en partie par la dégradation de ces acides gras durant le transit des particules dans la colonne d'eau. .

L'enrichissement des particules sédimentaires en acides gras bactériens ainsi que la disparition des acides gras polyinsaturés (tableau 50) suggèrent que les processus de dégradation se poursuivent après le dépôt des particules à la surface du

sédiment. Ceci a pour conséquence un appauvrissement de la matière organique sédimentaire en acides gras et dans une moindre mesure en stérols. Le rapport 18:1(n-7)/18:1(n-9) qui est dans la plupart des cas, supérieur à 1 montre également que toute la zone étudiée, à l'exception de la zone proche de l'émissaire, est peu perturbée par les apports anthropogéniques.

	C9	B250	H6	S7	E1	A10	B10
Iso+ante	1.9	11.0	1.5	11.7	1.8	7.6	3.8
16:1(n-7)	3.4	6.5	2.9	8.5	3.4	7.6	4.3
18:1(n-7)	1.2	3.8	2.7	6.7	4.8	8.1	4.7
Polyinsaturés	16.1	2.5	17.7	2.2	0.8	1.1	0.6

Tableau 50 : Acides gras dans les particules de fond (C9 et H6) et d'effluents (E1) et dans les sédiments (B250, S7, A10 et B10)

Dans la zone proche de l'émissaire, le dépôt des grosses particules pourrait créer des conditions anoxiques défavorables à l'activité hétérotrophe. Cependant, aux points A10 et B10 la composition en acides gras des sédiments montre une évolution par rapport à la composition du matériel anthropogénique (tableau 50) qui est conforme au processus normal de dégradation bactérienne. Le rapport 18:1(n-7)/18:1(n-9) reste néanmoins inférieur à 1 (tableau 48) définissant ainsi une zone sensible où l'équilibre entre apports et dégradation du matériel anthropogénique reste très fragile. Les valeurs du rapport 18:1(n-7)/18:1(n-9) obtenus aux points A250, B250, S6 et S8 semble indiquer que la zone sensible s'étend sur une distance de 250 m environ autour de l'émissaire.

### **2-2-2 : Importance de la matière organique anthropogénique dans la matière en suspension et les sédiments**

Les pourcentages de matière organique anthropogénique particulaire (MOAP) calculés selon la relation A (page 157) confirment que la matière organique particulaire prélevée en surface, dans le nuage de dispersion, contient de fortes proportions de MOAP (73 % en C4, 43 % en H3; tableau 45). En dehors de la couche de surface, le pourcentage de MOAP ne dépasse guère 5 à 10 %. Le point H7 se révèle être beaucoup plus chargé en MOAP (27 %) que sa composition en acides gras et

stérols ne le laissait supposer et il est possible que la matière organique anthropogénique soit masquée par une composante biogénique particulièrement importante. Cette dernière est d'ailleurs très présente dans toute la zone influencée par les rejets. La prédominance du 22:6(n-3) sur les autres acides gras polyinsaturés et l'importance du cholestérol dans certains échantillons suggèrent que cette matière organique est en partie composée de zooplancton et probablement des microflagellés bactériophages qui se développent au cours de la dégradation des composés lipidiques (cf chap IV).

Dans le sédiment, l'importance de la MOAS par rapport à la MOS (tableau 49) souligne la différence qui existe entre la zone proche de l'émissaire et le reste de la rade. Dans la zone située à proximité de l'émissaire, la MOAS s'accumule dans le sédiment où elle peut atteindre 15 % de la MOS. Dans tout le reste de la rade, la teneur en MOAS est très réduite; elle est en moyenne comprise entre 0,2 et 1 %. Le point S9, situé à l'ouest de la rade n'est à priori pas plus influencé par les rejets urbains que les points de référence R5 et R8. Les pourcentages de MOAS ont été calculés en considérant que les processus de dégradation des stérols sont très ralentis après le dépôt des particules à la surface du sédiment. Si l'on se place au contraire, dans le cas extrême où la MOAS est très dégradée, ce qui peut éventuellement être le cas aux points les plus éloignés de l'émissaire, les stérols ne représentent plus que 0,1 % de la MOAS (chap IV). Le pourcentage de MOAS dans la MOS est multiplié par 10 et varie alors de 2 à 4 % ce qui reste relativement peu importants. L'importance des acides gras saturés et des phytostérols (campestérol, stigmastérol et  $\beta$ sitostérol) traduit une influence végétale prédominante, liées vraisemblablement à l'accumulation de débris de posidonies. Ces végétaux marins présentent une composition en acides gras et stérols identiques à celle des végétaux terrestres (Nichols et al, 1982) et leurs herbiers constituent l'essentiel de la macroflore benthique dans la zone littorale peu profonde.

### **3 - ETUDE COMPAREE DE L'ESTUAIRE DE MORLAIX ET DE LA RADE DE TOULON PAR L'ETUDE DES ACIDES GRAS, DES STEROLS ET DE LA MATIERE ORGANIQUE ANTHROPOGENIQUE.**

Les flux de composés lipidiques provenant de la station d'épuration de Morlaix sont nettement inférieurs à ceux de la station d'épuration de Toulon (tableau 15). Les concentrations en acides gras et stérols particulières mesurées dans l'estuaire de Morlaix sont cependant, en règle générale, supérieures à celles de la rade de Toulon

	Particulaire ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )		Dissous ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	Sédimentaire ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	
<u>Distances / émissaire</u>					
Toulon	30-1000m		30-1000m	10-50m	100m-3km
Morlaix	300m-5km	5-10km	300m-5km	30m-5km	5-10km
<u>Acides gras</u>					
Toulon	20-5		30-7	120-40	40-15
Morlaix	350-30	40-7	45-25	1700-200	90-20
<u>Stérols</u>					
Toulon	1,6-0,2		1-0,2	40-20	5-1,5
Morlaix	48-3,5	8-0,2	5,5-0,5	100-20	10-1,5
<u>Coprostanol</u>					
Toulon	0,7-0,02		0,25-0,01	10-1	1,5-0,5
Morlaix	15-0,9	2,75-0,05	1,2-0,03	31-5	0,06
<u>% d'acides gras *</u>					
Toulon	11-5		2-0,02	0,5-0,07	0,15-0,03
Morlaix	2-1	0,5		2,7-0,6	0,9-0,1
<u>% de stérols *</u>					
Toulon	0,7-0,1		0,06-0,01	0,12-0,04	0,014-0,003
Morlaix	0,3-0,1	0,09-0,05		0,12-0,06	0,11-0,01
<u>% de matière organique anthropogénique *</u>					
Toulon	62-5			12-3	1,8-0,04
Morlaix	48-3,5	2-0,2		8,4-4,2	4,5-0,1

Tableau 51 : Acides gras et stérols dans l'estuaire de Morlaix et la rade de Toulon

\* : en % de la Matière Organique.

et à 5 km du point de rejet, elles sont encore plus élevées que les concentrations maximales de Toulon (tableau 51). Elles sont du même ordre de grandeur que les concentrations mesurées dans d'autres estuaires tels que l'estuaire de la Loire (Saliot et al., 1984a) ou la Providence River (Schultz et Quinn, 1977) qui reçoivent également des effluents urbains. La situation de l'émissaire en tête d'estuaire où la hauteur de la colonne d'eau et donc le volume de dilution est restreint, même à marée haute, suffit à expliquer les fortes valeurs enregistrées en amont. Dans le cas de Toulon, la situation de l'émissaire à 40 m de profondeur favorise la dilution des composés anthropogéniques dans le panache de remontée. La large ouverture de la rade de Toulon et l'existence de courants de surface et de fond non négligeables contribuent à limiter l'accumulation des composés lipidiques particuliers dans la zone proche de l'émissaire. Les concentrations en acides gras et stérols restent donc relativement basses. Elles sont cependant légèrement supérieures aux concentrations habituellement mesurées dans les eaux méditerranéennes (Goutx et Saliot, 1980; Sicre et al., 1988) et semblent indiquer un certain enrichissement de la zone en matière organique.

Les pourcentages de MOAP dans la MOP atteignent 25 % dans la partie amont de l'estuaire de Morlaix et sont de l'ordre de 2 % dans la partie aval (tableau 51). Leur décroissance amont-aval est liée, comme celles des concentrations en acides gras et en stérols, aux processus de sédimentation, particulièrement important en amont et au mélange eaux douces-eaux salées. Dans la rade de Toulon, les particules d'effluent sont réparties sur toute la zone d'influence des rejets; le pourcentage de MOAP est de l'ordre de 5-10 %, avec des valeurs très nettement supérieures dans la couche de surface (20-60 %). Cela correspond cependant à des concentrations en MOAP relativement faibles et qui sont en général (sauf les points de surface) du même ordre de grandeur que dans la zone aval de l'estuaire de Morlaix. Les concentrations en MOAP sont 10 à 100 fois plus importantes dans la zone amont de l'estuaire de Morlaix.

Les concentrations en acides gras et stérols sédimentaires sont également plus élevées dans l'estuaire de Morlaix que dans la rade de Toulon et les pourcentages de MOAS dans la MOS y sont en général 10 fois plus importants (tableau 51). La géomorphologie de l'estuaire limite la dilution des effluents à la sortie de l'émissaire et favorise une sédimentation forte et rapide des apports anthropogéniques dans la partie amont de la rivière maritime. Ceux-ci ne sont alors que partiellement dégradés dans le sédiment et la partie étroite de l'estuaire apparaît comme une zone d'accumulation de matière organique anthropogénique. A Toulon, les particules anthropogéniques arrivent à la surface du sédiment après un séjour plus ou moins long dans la colonne d'eau et sont déjà en partie dégradées; les apports anthropogéniques sont de surcroît dispersés dans la colonne d'eau. Ils sont de ce fait inférieurs à la capacité de dégradation du

sédiment qui apparaît peu influencé par les rejets. Seule la zone proche de la sortie de l'émissaire où les particules les plus lourdes sédimentent directement, doit être classée comme "zone perturbée".

#### 4 - CONCLUSION

Dans l'estuaire de Morlaix, les concentrations et la composition en acides gras et stérols particuliers et sédimentaires sont nettement influencées par les rejets d'effluent dans la zone amont. Les concentrations sont très importantes en tête d'estuaire et le fort gradient de concentration observé dans l'estuaire amont est lié essentiellement aux processus de sédimentation. Dans cette zone, les composés lipidiques déposés à la surface du sédiment ne sont que partiellement dégradés et une accumulation de matière organique anthropogénique est observée au niveau du sédiment. En aval, les processus de dilution entraînent une baisse des concentrations qui deviennent voisines de celles des eaux marines.

Dans la rade de Toulon, les rejets anthropogéniques sont rapidement dilués dans le panache de remontée et sont dispersés par les courants. Les concentrations en acides gras et stérols particuliers et sédimentaires restent peu élevées et leurs variations sont peu marquées d'un point à l'autre de la zone influencée par les rejets. D'une manière générale, les acides gras et les stérols déposés à la surface du sédiment sont bien dégradés et la matière organique anthropogénique ne représente qu'un faible pourcentage de la matière organique sédimentaire. Seule une zone limitée autour de l'émissaire est perturbée par les rejets.

Les études "in situ" montrent que les composés lipidiques des effluents urbains ne sont pas éliminés de manière efficace quand ils sont déversés en tête d'estuaire même si celui-ci est situé dans une région à forts courants de marées. En zone méditerranéenne, les rejets d'effluents par un émissaire sous-marin provoquent une dilution importante et rapide des composés lipidiques; l'impact des rejets sur le milieu environnant est ainsi limité bien que l'établissement d'une thermocline soit susceptible de modifier ce schéma en limitant la dispersion des composés lipidiques.

## CONCLUSION - RESUME

Le devenir des acides gras et stérols issus des effluents urbains dans des environnements littoraux a été étudié. Les processus de biodégradation ont été analysés dans des conditions "in vitro": les variations des acides gras et des stérols d'un mélange eau de mer-effluent, incubé à l'obscurité et à température constante, ont été suivies dans cinq fractions organiques. Les variations "in situ" des acides gras et stérols ont été examinés dans l'estuaire de Morlaix et la rade de Toulon qui reçoivent les effluents de villes de moyenne importance, peu industrialisées. L'estuaire de Morlaix est un estuaire macrotidal; les effluents sont déversés dans la partie amont de l'estuaire. La rade de Toulon est largement ouverte sur la Méditerranée; les effluents sont rejetés dans la rade par un émissaire sous-marin.

La composition détaillée des acides gras et stérols des effluents domestiques a été examinée. Trois points importants peuvent être soulignés:

- la phase particulaire représente plus de 80 % des acides gras et stérols totaux.

- le 16:0, le 18:0, le 18:1(n-9) et le 18:2(n-6) issus des huiles végétales, des graisses animales et des fécès représentent à eux quatre plus de 80 % des acides gras totaux.

- le cholestérol et le coprostanol (5 $\beta$ -hydrocholestérol) provenant des graisses animales et des fécès sont les stérols majoritaires. En phase particulaire, les 5 $\beta$ -stanols, spécifiques des matières fécales des mammifères, constituent plus de 50 % des stérols totaux et déterminent des rapports 5 $\beta$ -stanol/stérol supérieurs à 1 ou voisins de 1.

L'ensemble de ces caractéristiques constitue l'empreinte des effluents bruts; bien que le traitement biologique modifie sensiblement la composition de la fraction acides gras il peut également être considéré comme l'empreinte des effluents traités.

Les études "in vitro" montrent que la dégradation des composés lipidiques provenant des effluents est relativement rapide: 90 % des acides gras et 70 % des stérols totaux sont dégradés durant la première semaine d'incubation. Les variations des acides gras et des stérols dans les cinq fractions étudiées, font apparaître que, parallèlement à la disparition quasi-totale des acides gras associés aux lipides neutres, représentatifs des

apports anthropogéniques, une formation d'acides gras, considérés comme étant plus spécifiques des bactéries et associés à des lipides polaires, se produit dès le deuxième jour d'incubation. Elle traduit le développement des bactéries hétérotrophes. La disparition des marqueurs bactériens est accompagnée d'une synthèse de nouveaux lipides polaires contenant des acides gras polyinsaturés qui peuvent être associés au développement de nouveaux organismes hétérotrophes. Il s'agit vraisemblablement de protozoaires bactériophages qui habituellement contrôlent le développement des bactéries et dont la phase de croissance se situe entre le 3<sup>ème</sup> et le 5<sup>ème</sup> jour. La phase de déclin de ces organismes est marquée par une formation relativement importante d'acides gras et de stérols dissous. La transformation progressive de la matière organique anthropogénique en biomasse bactérienne, puis bactériophage, ainsi que les transferts de composés lipidiques entre la phase particulaire et la phase dissoute peuvent influencer le devenir de la matière organique anthropogénique en intervenant dans les processus de dispersion ou de sédimentation des effluents déversés dans les milieux naturels.

La dégradation se traduit par une évolution rapide de la composition des acides gras totaux. Une empreinte anthropogénique, détectée dans les milieux naturels, au niveau de la fraction acides gras, révèle donc des rejets récents d'effluents urbains. Par contre, la composition des stérols particuliers ainsi que leur importance par rapport à la matière organique particulaire varient peu durant les treize premiers jours d'incubation. Ils peuvent être considérés comme de bons marqueurs de la matière organique anthropogénique en cours de dégradation. Ils permettent notamment de calculer les concentrations en matière organique anthropogénique particulaire (MOAP) et sédimentaire (MOAS) à partir des concentrations en 5 $\beta$ -stanols mesurées lors des études "in situ".

Dans la partie la plus amont de l'estuaire de Morlaix, les rejets d'effluents déterminent des concentrations élevées en acides gras et en stérols particuliers. Un fort gradient de concentrations amont-aval est ensuite observé dans l'estuaire. Ces variations sont liées essentiellement à une importante et rapide sédimentation dans la partie amont. 70 à 80 % des composés lipidiques qui échappent à la sédimentation sont ensuite dégradés durant leur transit dans l'estuaire. Le caractère anthropogénique des acides gras et des stérols est très affirmé dans la partie amont de la rivière maritime proche de l'émissaire; il reste très marqué dans la fraction stérols tout au long de la rivière maritime et dans la zone aval les pourcentages de 5 $\beta$ -stanols sont encore relativement importants. Des concentrations élevées en acides gras et stérols sont également mesurées dans les sédiments de la zone amont où l'empreinte anthropogénique est très affirmée. Les variations de concentrations des acides gras et stérols sédimentaires dans

l'estuaire sont identiques à celles des composés particuliers. L'activité hétérotrophe dans le sédiment se traduit, entre S1 et S5, par un gradient de concentrations nettement plus important au niveau des acides gras qu'au niveau des stérols. Le rapport 18:1(n-7)/18:1(n-9), nettement inférieur à 1 suggère cependant que dans toute la partie étroite de l'estuaire et particulièrement en amont, l'activité hétérotrophe ne permet pas une élimination complète du matériel anthropogénique. Les teneurs en MOAP calculées à partir des concentrations en 5 $\beta$ -stanols permettent de distinguer une zone amont, très influencée par les rejets anthropogéniques et dans laquelle 25 % de la MOP est d'origine anthropogénique, une zone aval où la MOAP représente moins de 2 % de la MOP et enfin, une zone intermédiaire, correspondant à la zone de mélange eaux douces-eaux salées. Dans cette zone, les particules d'effluents se mélangent avec une matière organique dégradée, contenant peu de stérols, ce qui explique la persistance d'un caractère anthropogénique assez marqué dans la fraction stérols. La distribution de la matière organique anthropogénique sédimentaire (MOAS) est identique à celle de la MOAP mais son importance est minimisée (8-0,1 %) par la présence au niveau du sédiment de matières organiques d'origines différentes, en particulier terrigène. Cette matière organique est pauvre en stérols; elle est donc, elle aussi, de nature dégradée. Les teneurs en MOAS montrent qu'il y a une accumulation de matériel anthropogénique dans le sédiment de la zone amont

Les concentrations en acides gras et en stérols sont peu élevées dans toute la zone influencée par les rejets de la ville de Toulon. Ces résultats s'expliquent par la forte dilution des particules anthropogéniques lors de leur remontée dans le panache de l'effluent et leur dispersion par les courants de surface. L'empreinte anthropogénique est fortement exprimée dans les eaux de surface; dans les eaux plus profondes, la composition en acides gras montre une évolution liée aux processus de dégradation qui se produisent durant la sédimentation des particules anthropogéniques. Ces différents processus déterminent des concentrations en acides gras et en stérols relativement faibles au niveau du sédiment où les concentrations en 5 $\beta$ -stanols indiquent cependant une contribution non négligeable de matériel anthropogénique dans la matière organique. Le rapport 18:1(n-7):18:1(n-9) nettement supérieur à 1, montre que, d'une manière générale, les apports anthropogéniques sont dégradés après leur dépôt à la surface du sédiment et ne s'y accumulent pas. Toutefois, une zone limitée autour de l'émissaire où les particules anthropogéniques les plus lourdes sédimentent directement, peut être définie comme une zone "sensible". Malgré des indices de dégradation bactérienne, les apports anthropogéniques y restent supérieurs à la capacité d'élimination du sédiment. La MOAP qui représente en moyenne 5 à 10 % de la MOP, est dispersée de manière relativement uniforme dans toute la zone influencée par les rejets; la couche de surface montre cependant des pourcentages de MOAP

particulièrement élevés. Les pourcentages de MOAS soulignent la différence qui existe entre la partie proche de l'émissaire où la matière organique anthropogénique s'accumule et le reste de la zone où elle ne dépasse guère 0,5 %. D'une manière générale, les concentrations en matière organique anthropogénique particulaire et sédimentaire sont nettement inférieures aux concentrations mesurées dans l'estuaire de Morlaix.

Les résultats acquis soulignent l'intérêt de mener simultanément des études "in vitro" et "in situ". Les études "in vitro" ont permis de définir les échelles de temps de la biodégradation des acides gras et des stérols d'origine anthropogénique et de fixer les conditions dans lesquelles ces composés sont représentatifs de la matière organique anthropogénique. Les variations "in situ" des acides gras et des stérols montrent que les lipides anthropogéniques sont rapidement dilués et dégradés quand ils sont déversés dans une baie ouverte par un émissaire sous-marin. Les rejets d'effluent en tête d'estuaire conduisent à une forte sédimentation des lipides particuliers qui ne sont alors que partiellement dégradés. Il apparaît ainsi que dans un estuaire tel que celui de Morlaix, l'influence de forts courants de marées ne suffit pas à compenser les effets négatifs induits par la géomorphologie.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

**Ackman, R.G., Eaton, C.A., Sipos, J.C., Hooper, S.N. & Castell, J.D., 1970.** Lipids and fatty acids of two species of North Atlantic krill (*Meganyctiphanes norvegica* and *Thysanoëssa inermis*) and their role in the aquatic food web. *J. Fish. Res. Bd. Canada.*, 27, 513-533.

**Ackman, R. & Mac Lachlan, J., 1977.** Fatty acids in some Nova Scotia marine seaweeds. A survey for octadecapentaenoic and other biochemically novel fatty acids. *Proc. N.S. Inst. Sci.*, 28, 47-64.

**Aminot, A., Kérouel, R., Ricard, M., Ménesguen, A., L'Yavanc, Y. & Kerdreux, M., 1983.** Les paramètres hydrobiologiques. In *Capacité d'acceptation du milieu. Rade de Brest, bactériologie. Rapport CNEXO-COB. Ministère de l'Environnement* pp. III1-III38.

**Aminot, A., Kérouel, R., Thoumelin, G., Marty, Y. & Le Corre, P., 1986 (a).** Laboratory study of degradation of natural organic matter and wastewater organic matter in seawaters of different salinities. In *International Conference: Chemicals in the environment. Lisbon 1st- 3rd july. Ed. by Lester, J.N., Perry, R. & Sterritt, R.M. Selper ltd London.* pp. 443-451.

**Aminot, A., Kérouel, R., Le Guellec, A.M., Bodennec, G., Quéméneur, M. & Marty, Y., 1986 (b).** Composition des effluents urbains. Eléments nutritifs et matière organique. Application au site de Toulon. Programme Rejets urbains en milieu côtier, Rapport interne. IFREMER, DERO.36-25.EL. pp. 136.

**Aminot, A., Kérouel, R., Le Guellec, A.M. & Bodennec, G., 1989.** Composition des effluents urbains. Eléments nutritifs et matière organique. Application au site de Morlaix. Rapport interne. DERO.EL. 89-15. pp.112.

**Aminot, A. & Kérouel, R., 1990.** Improvement of a commercial continuous flow method for the determination of dissolved organic carbon in fresh and sea waters. *Analisis*, 18, 289-295.

**Aminot, A. & Guillaud, J.F., 1991.** Apports en matière organique et en sels nutritifs par les stations d'épuration. La mer et les rejets urbains. Bendor 13-15 juin 1990. IFREMER. Actes de Colloques, 11, 11-26.

**Andersen, P. & Fenchel T., 1985.** Bacterivory by micro heterotrophic flagellates in seawater samples. *Limnol. Oceanogr.*, 30, 198-202.

**Barber, R.T., 1968.** Dissolved organic carbon from deep waters resists microbial oxidation. *Nature*, 220, 274-275.

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

**Barttelbort, R.A., 1966.** Characteristics of waters from apartment buildings. *Pub.Works*, 97, 88.

**Bassoullet, Ph., L'Yavanc, J., Guillaud, J.F., Loarer R., Breton, M., 1987.** Rejets urbains. Volet Manche Atlantique. Site de Morlaix. Etudes sédimentologique et bathymétrique de l'estuaire de Morlaix. Rapport interne. DERO-87-21-EL. pp. 53.

**Berner, R.A., 1964.** An idealized model of dissolved sulfate distribution in recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28, 1497-1503.

**Ben Mlih, F & Marty, J.C., 1989.** Les acides gras marqueurs du potentiel nutritionnel des particules marines pour la survie des larves de poisson en Atlantique Nord. *Océanis*, 15, 577-589.

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

**Boon, J.J., De Leeuw, J.W., Van der Hoek, G.J., Nosjan, J.H. 1977.** Significance and taxonomic value of iso and anteiso monoenoic fatty acids and branched  $\beta$ -hydroxy acids in *desulfovibrio desulfuricans*. *J. Bact. Mar.*, 129, 1183-1191.

**Bourdier, G. & Bauchart, D., 1987.** Composition en lipides et en acides gras de trois crustacés zooplanctoniques du lac d'Aydat. Résultats préliminaires. *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 8, 243-248.

**Bowerman, F.R. & Dryden, F.D., 1965.** "Garbage, detergents and sewers". *J. Wat. Poll. Control. Fed.*, 34, 475.

**Brisset, P. & Caillot, A., 1986.** Etude au moyen de traceurs radioactifs des rejets urbains en mer Méditerranée : station de Toulon Est. 2ème Campagne expérimentale. Rapport de contrat IFREMER. 86/3/430013. pp.15.

**Brisset, P. & Hoslin, R., 1989.** Etudes au moyen de traceurs radioactifs des rejets urbains en mer Méditerranée. 4ème campagne expérimentale. Octobre 1988-Janvier 1989. CEA Rapport ORIS : SAR / 5 / 89-104 / B 83.

**Brouzes, P., 1973.** Précis d'épuration biologique. Technique et documentation, Paris, pp. 277.

**Brooks, P.W., Eglinton, G., Gaskell, S.J., Mac Hugh, D.J., Maxwell, J.R. and Philip, R.P., 1976.** Lipids of recent sediments. I. Straight chain hydrocarbons and carboxylic acids of some temperate lacustrine and subtropical lagoonal/tidal flat sediments. *Chem. Geol.*, 13, 21-38.

**Cauwet, G., 1978.** Organic chemistry of sea water particulates. Concepts and developments. *Oceanol. Acta*, 1, 99-105.

**Claustre, H., Poulet, S.A., Williams, R., Ben Mlih, F., Martin Jézéquel, V. & Marty, J.C., 1992.** Relationship between the qualitative nature of particles and copepod faeces in the Irish Sea. *Mar. chem.* 40, 231-248.

**Cojocaru, M., Sholsberg, M., Dibinski, Z. & Finkel, A., 1988.** Gas chromatographic / mass spectrometric analysis of fatty acids found in aquatic algae. *Biom. Environm. Mass Spectrom.*, 16, 477-480.

**Cranwell, P.A., 1974.** Monocarboxylic acids in lake sediment: Indicators derived from terrestrial and aquatic biota of paleoenvironmental trophic levels. *Chem. Geol.*, 14, 1-14.

**Cranwell, P.A., Eglinton, G. & Robinson, N., 1987.** Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments II. *Org. Geochem.*, 11, 513-527.

**Currie, B.R. & Johns, R.B., 1988.** Lipids as an indicator of the origin of organic matter in fine marine particulate matter. *Aust. J. Mar. Freshwater Res.*, 39, 371-383.

**Dawson, J.P. & Best, G.A., 1975.** Steroids in effluents. New techniques in environmental analysis, *Proc. Anal. Div. Chem. Soc.*, pp. 311-315.

**De Baar, H.W.J., Farrington, J.W. & Wakeham, S.G., 1983.** Vertical flux of fatty acids in the north-Atlantic Ocean. *J. Mar. Res.*, 41, 19-41.

**De Leeuw, J.W., Rupstra, W.I.C., Schenck, P.A., 1983.** Free, esterified and residual bound sterols in black sea. Unit I. Sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* ,47, 455-465.

**Degens, E.T. & Mopper, K., 1979.** Factors controlling the distribution and early diagenesis of organic material in marine sediment. In *Chemical Oceanography. Vol.6* (2nd edit.), edited by J.P. Riley and R. Chester, Acad. Press. pp. 59-113,

**Degens, E.T. (ed.), 1982.** Transport of carbon and minerals in major world rivers. Hamburg SCOPE/UNEP workshop Proceedings, Vol.1, pp. 764.

**De Pinto, J.V. & Verhoff, F.H., 1977.** Nutrient regeneration from aerobic decomposition of green algae. *Env. Sci. Technol.*, 11, 371-377.

**Dukta, B.J. & El. Shaarawi, A., 1975.** Relationship between various bacterial populations and coprostanol and cholesterol. *Can. J. Microbiol.*, 21, 1386-1398.

**Eneroth, P., Hellström, K. & Ryhage, R., 1964.** Identification and quantification of neutral fecal steroids by gas-liquid chromatography and mass spectrometry : studies of human excretion during two dietary regimens. *J. lip. Res.*, 5, 245-262.

**Emerson, S.R. & Hedges, J.I., 1988.** Process controlling the organic carbon content of open ocean sediments. *Paleoceanogr.*, 3, 621-634.

**Farrington, J.W. & Quinn, J.G., 1973a.** Biogeochemistry of fatty acids in recent sediments from Narragansett bay, Rhode Island. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 37, 253-266.

**Farrington, J.W. & Quinn, J.G., 1973b.** Petroleum hydrocarbons and fatty acids in wastewater effluents. *J. Wat. Poll. Control Fed.*, 45, 704-712

**Farrington, J.W., Henrichs, S.M. & Anderson, R., 1977.** Fatty acids and Pb 210 geochronology of a sediment core from Buzzards Bay, Massachusetts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 289-296.

**Gagosian, R.B., 1975.** Sterols in the Western North Atlantic Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39, 1443-1454.

**Gagosian, R.B., Lee, C. & Heinzer, F., 1979.** Processes controlling the stanol/sterol ratio in Black Sea seawater and sediments. *Nature*, 280, 574-576.

**Gagosian, R.B. & Nigrelli, G.E., 1979.** The transport and budget of sterols in the western North Atlantic Ocean. *Limnol. Oceanogr.*, 24, 838-849.

**Garber, J.H., 1984.** Laboratory study of nitrogen and phosphorus remineralization during the decomposition of coastal plankton and seston. *Est. Coast. Shelf. Sci.*, 18, 685-702.

**Gaskell, S.J. & Eglinton, G., 1975.** Rapid hydrogenation of sterols in contemporary lacustrine sediment. *Nature*, 254, 209-211.

**Gaskell, S.J., Rhead, M.M., Brooks, P.W. & Eglinton, G., 1976.** Diagenesis of oleic acid in an estuarine sediment. *Chem. Geol.*, 17, 319-324.

**Guezennec, J., 1986.** La colonisation bactérienne des surfaces métalliques exposées en milieu marin: Utilisation des lipides bactériens. Thèse de doctorat de l'université Paris VI.

**Gillan, F.T. & Hogg, R.W., 1984.** A method for the estimation of bacterial biomass and community structure in mangrove associated sediments. *J. Microbiol. Meth.*, 2, 275-293.

**Gillan, F.T. & Johns, R.B., 1984.** Sterol diagenesis in a recent marine intertidal sediment. *Org. Geochem.*, 5, 291-297.

**Gillan, F.T. & Sandstrom, M.W., 1985.** Microbial lipids from a sediment from Bowling Green Bay, North Queensland : The composition of the intact lipid fraction. *Org. Geochem.*, 8, 321-328.

**Goodfellow, R.M., Cardoso, J., Eglinton, G., Dawson, J.P., & Best, A., 1977.** A faecal sterol survey in the Clyde estuary. *Mar. Poll. Bull.*, 8, 272-276.

**Goutx, M. & Saliot, A., 1980.** Relationship between dissolved and particulate fatty acids and hydrocarbons and chlorophyll A and zooplankton biomass in Villefranche bay, Mediterranean sea. *Mar. Chem.*, 8, 299-318.

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

**Guillaud, J.F., 1988.** Programme rejets urbains en mer. Etat d'avancement des études sur le site de Morlaix. Rapport interne DERO-88.24-EL. pp. 45.

**Gunstone, F.D., 1967.** An introduction to the chemistry and biochemistry of fatty acids and their glycerides. Chapman hall. Ltd London eng.

**Harvey, R.H., Fallon, R.D. & Patton, J., 1986.** The effect of organic matter and oxygen on the degradation of bacterial membrane lipids in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 795-304.

**Hatcher, P.G. & McGillivray P.A., 1979.** Sewage contamination in the New York Bight : Coprostanol as an indicator. *Env. Sci. Techn.*, 13, 1225-1229.

**Hennion, M.C.; Thieblement, J.C., Rosset, R., Scribe, P., Marty, J.C. & Saliot, A., 1983.** Rapid semi-preparative class separation of organic compounds from marine lipid extracts by high performance liquid chromatography and subsequent quantitative analysis by gas chromatography, *J. Chromatogr.*, 280, 351-362.

**Huang, W.Y. & Meinschein, W.G., 1976.** Sterols as source indicators of organic materials in sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 323-330.

**Huang, W.Y. & Meinschein, W.G., 1979.** Sterols as ecological indicators. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 739-745.

**Hunter, J.V. & Heukelelian, H., 1965.** The composition of domestic sewage fraction. *J. Water Poll. Control Fed.*, 37, 1142-1163.

Hunter, J.V., 1971. Origin of organics from artificial contamination. In Organic compounds in aquatic environments. Faust and Hunter (eds) Marcel Dekker, Inc. New-York. pp.51-94.

Hsu, T.C. & Matsumoto, J., 1981. Degradation of long chain fatty acids in wastewater by activated sludges. *Kogyo Yosui*, 269, 15-19.

Iatrides, M.C., Artaud, J. & Vicente, N., 1983. Composition en stérols des végétaux marins méditerranéens. *Oceanol. Acta*, 6, 73-77.

Jewell, W.J. & Mc. Carthy, P.L., 1971. Aerobic decomposition of algae. *Env. Sci. Techn.*, 5, 1023-1031.

Johnson, R.W. & Calder, J.A., 1973. Early diagenesis of fatty acids and hydrocarbons in a salt marsh environment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 1943-1955.

Jones, R.D. & Prah, F.G., 1985. Lipid composition of a marine ammonium oxidizer grown at 5°C and 25°C. *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, 26, 157-159.

Kamatani, A., 1969. Regeneration of organic nutrients from diatom decomposition. *J. Oceanogr. Soc. Japan*, 25, 63-74.

Kanazawa, A. & Teshima S.I., 1971. Sterols of the suspended matter in sea water. *J. Ocean. Soc. Japan*, 27, 207-212.

Kanazawa, A. & Teshima, S.I., 1978. The occurrence of coprostanol, an indicator of faecal pollution, in seawater and sediments. *Ocean. Acta*, 1, 39-44.

Kattner, G.G. & Brookmann, V.H., 1978. Fatty acid composition in dissolved and particulate matter in surface film. *Mar. Chem.*, 6, 233-241.

Kattner, G. & Fricke, H.S.G., 1986. Simple gas liquid chromatographic method for the simultaneous determination of fatty acids and alcohols in wax ester of marine organisms. *J. Chrom.*, 36, 263-268.

Kawamura, K. & Ishiwatari, R., 1985. Distribution of lipid class compounds in bottom sediment of freshwater lakes with different trophic status. *Japan. Chem. Geol.*, 51, 123-133.

**Keefer, C.E. & Kratz, H., 1934.** Digestion of garbage with sewage sludge. *Sew. Works J.*, 6, 15.

**Kirchmer, C.J., 1971.** 5 $\beta$ -cholestane 3 $\beta$ -ol : an indicator of fecal pollution. University of Florida, Ph.D. Thesis.

**Koblentz-Mishke, O.I., Volkovinsky, V.V. & Kavanova, J.G., 1968.** SCOR South Pacific Symposium. Scripps Inst. Oceanogr., La Jolla California.

**Koiwai, A., Suzuki, F., Matsuzaki, T. & Kawashima, N., 1983.** Fatty acids composition of seeds and leaves of *nicotina* species. *Phytochem.*, 22, 1409-1412.

**Kokke, W.C.M.C., Fenical, W. & Djerassi, C., 1982.** Sterols of the cultured dinoflagellate *pyrocystis Lunula*. *Steroids*, 40, 307-318.

**Koyama, T.; Nikaido, M.; Tomino, T. & Hayakawa, H., 1973.** Decomposition of organic matter in lake sediment. *Proc. Symp. Hydrochem. Biogeochem. Tokio Japan, Sept.1970.* Vol.2. Biochemistry, pp. 512-535.

**Koyama, T.; Nishimura, M. & Matsuda, H., 1979.** - Early diagenesis of organic matter in lacustrine sediments in terms of methane fermentation. *Geomicrobiol. J.*, 1-4:

**Lee, C., Gagosian, R.B. & Farrington, J.W., 1977.** Sterol diagenesis in recent sediments from Buzzards Bay, Massachusetts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 985-992.

**Lee, C., Gagosian, R.B. & Farrington, J.W., 1980.** Geochemistry of sterols in sediments from Black Sea and the southwest African shelf and slope. *Org. Geochem.*, 2, 103-113.

**Lee, C., & Wakeham, S.G., 1989.** Organic matter in seawater: biogeochemical processes. *Chemical oceanography.* Vol.9. Ed. by Riley, J.P. & Chester, R., Academic Press, pp. 1-51.

**Le Hir, P., Guillaud, J.C., Bassoullet, P. & L'Yavanc, J., 1991.** Utilisation d'un modèle de transport sédimentaire au devenir des contaminants particuliers. IFREMER Actes des Colloques "La mer et les rejets urbains" Bendor, 13-15 juin 1990. 205-221.

**Loarer, R., Arnoux, A., Bodennec, G., Martin, Y et Pagano, G., 1992.** Impact de l'émissaire de Toulon Est sur les sédiments de la grande rade de Toulon: Aspects granulométriques, chimiques, bactériologiques et toxicologiques. Rapport interne IFREMER DRO/EM/90.O2.

**Loehr, R.C. & De Navarra, C.T.Jr., 1969.** Grease removal at a municipal treatment facility. *J. Wat. Poll. Control. Fed.*, 41, R142-R154.

**L'Yavanc, J. & Bassoullet, P., 1992.** Nouvelle approche dans l'étude de la dynamique sédimentaire des estuaires macrotidaux à faible débit fluvial. Colloque international: Environnement des mers épicontinentales. Lille, mars 1990. *Oceanol. Acta*, SP 11, 129-136

**Mac Cave, I.N., 1975.** Vertical flux of particles in the ocean. *Deep Sea Res.*, 22, 491-502.

**Manheim, F.T., Mead, R.H. & Bond, G.C., 1970.** *Sciences*, 167, 371.

**Mahlie, W.S., 1940.** Oil and Grease in sewage. *Sew. Works. J.*, 12, 527.

**Martin, W.J., Ravi subbiah, M.T., Kottke, B.A., Birk, C.C., & Naylor, M.C., 1978.** Nature of fecal sterols and intestinal bacterial flora. *Lipids*, 8, 208-215.

**Marty, J.C., 1981.** Chimie de l'interface mer-air : l'accumulation des lipides dans la microcouche, leur éjection et leur évaporation dans l'atmosphère. Thèse de Doctorat d'état ès Sciences Physiques, Université Pierre et Marie Curie. pp. 287.

**Marty, J.C. Zutic, V., Preali, R., Saliot, A., Cosovic, B., Smodlaka, N. & Cauwet, G., 1988.** Organic matter characterisation in the northern Adriatic sea with special reference to the sea surface microlayer. *Mar. Chem.*, 25, 243-263.

**Marty, Y., 1976.** - Méthode de dosage des acides gras libres dissous dans l'eau de mer. Application à l'étude de leur variation dans les eaux de la Rade de Brest. - Thèse de spécialité, Université de Bretagne Occidentale, pp. 49.

**Matsuda, H. & Koyama, T , 1977a.** Early diagenesis of fatty acids in lacustrine sediments-I. Identification and distribution of fatty acids in recent sediment from a fresh water lake. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 777-783.

**Matsuda, H. & Koyama, T., 1977b.** Early diagenesis of fatty acids in lacustrine sediments. II. A statistical approach to changes in fatty acids composition from recent sediments and some source material. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 1825-1834.

**Matsuda, H. & Koyama, T., 1978.** Early diagenesis of fatty acids in lacustrine sediment. III. A statistical approach to changes in fatty acid composition in the sediments from a brackish water lake. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 1027-1034.

**Matsumoto, G., 1981.** Comparative study on organic constituents in polluted and unpolluted inland aquatic environments. II: Features of fatty acids for polluted and unpolluted waters. *Wat. Res.*, 5, 779-787.

**Matsumoto, G., 1983.** Comparative studies on organic constituents in river water during incubation. *Wat. Res.*, 17, 1803-1810.

**Metcalf & Eddy, Inc., 1979.** Wastewater engineering treatment, disposal. Sense, 2nd ed. Mc.Craw-Hill. Book Company, New-York, pp.920

**Metcalf L.D. & Schmitz A.A. 1961** The rapid preparation of fatty acids from lipids for gas chromatographic analysis. *Analyt. chem.*, 33, 363-364.

**Meybeck, M. 1982.** Carbon, nitrogen and phosphorus transport by world rivers. *Amer. J. Sci.*, 282, 401-450.

**Middelburg, J.J., 1989.** A simple rate model for organic matter decomposition in marine sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 1577-581.

**Moal, J., Samain, J.F., Le Coz, J.R. & Daniel, J.Y., 1985.** Proteines, glucides, lipides particuliers. Aspects méthodologiques. *Oceanis*, 11, 487-502.

**Murtaugh, J.J. & Bunch, R.L., 1967.** Sterols as a measure of fecal pollution. *J. Wat. Poll. Control Fed.*, 39, 404-409.

**Neal, A.C., Prah, F.G., Eglington, G., O'Hara, S.C.M. & Corner, E.D.S., 1986.** Lipid changes during a planctonic feeding sequence involving unicellular algae *elminius naupliis* and adult *calanus*. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, 66, 1-13.

Nichols, P.D., Klumpp, D.W. & Johns, R.B., 1982. Lipid components of the seagrass *posidonia australis* and *heterozostera tasmanica* as indicator of carbon source. *Phytochem.*, 21, 1613-1621.

Nichols, P.D., Klumpp, D.W. & Johns, R.B., 1985. Lipid components of the epiphyte material, suspended particulate matter and cultured bacteria from a seagrass, *posidonia australis*, community as indicators of carbon source. *Comp. Biochem. Physiol.*, 80B, 315-325.

Nichols, P.D., Palmisano, A.C., Smith, G.A. & White, D.C., 1986. Lipids of the antarctic sea ice diatom *Nitzschia cylindrus*. *Phytochem.*, 25, 1649-1653.

Nishimura, N. & Koyama, T., 1977. The occurrence of stanols in various living organisms and the behavior of sterols in contemporary sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 379-385.

Nishimura, M., 1982. 5 $\beta$ -isomers of stanols and stanones as potential markers of sedimentary organic quality and depositional paleoenvironments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 423-432.

Novack, J.J. & Carlson, D.A., 1970. The cinetics of anaerobic long chain fatty acid degradation. *J. Wat. Poll. control Fed.*, 42, 1932-1943.

Ochai, M., Kakajima, T. & Hanya, T., 1980. Chemical composition of labile fractions in DOM. *Hydrobiologia*, 71, 95-97.

Ogura, K., 1973. Isolation and identification of sterols from urban river. *Jap. J. Limnol.*, 34, 129-135.

Ogura, K., 1976. Decomposition rate of sterols in aquatic environment. *Res. Org. Geochem.*, 1, 3-6 (in japanese).

Ogura, N , 1972. Rate and extend of decomposition of dissolved organic matter in surface seawater. *Mar. Biol.* 13, 89-93.

Ogura, N., 1975 (a). Further studies on decomposition of dissolved organic matter in coastal seawater. *Mar. Biol.*, 31, 101-111.

Ogura, N., 1975 (b). Chemical composition of organic compounds present in water of the Tamagawa river. Jap. Limnol., 36, 23-30.

Otsuki, A & Hanya, T., 1972. Production of dissolved organic matter from dead green algal cells. I aerobic microbial decomposition. Limnol. Oceanogr. 17, 248-257.

Parkes, R.J. & Taylor, J., 1985. Characterisation of microbial population in polluted marine sediments. J. Appl. Bact. Symp. Suppl. 155S-173S.

Parsons, T.R., Stephen, K. & Strickland, J.D.H., 1961. J. Fish. Res. Bd. Canada, 18, 1001.

Perry G.J., 1977. Lipids in the marine environment. Thèse de Ph.D. Université de Melbourne, pp.265.

Perry G.J., Volkman J.K., Johns R.B. & Bavor, H.J.Jr., 1979. Fatty acids of bacterial origin in contemporary marine sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, 43, 1715-1723.

Pierce R.H. & Brown R.C., 1984. Coprostanol distribution from sewage discharge into Sarasota Bay. Bull. Environm. Contam. Toxicol., 32, 75-79.

Pierson M., 1976. Etude de l'efficacité de plusieurs types de station d'épuration d'eaux à l'aide de quelques paramètres dont la biodégradation des lipides. Thèse de docteur d'état ès Sciences Pharmaceutiques. Université C. Bernard, Faculté de Pharmacie, Lyon I. pp. 183.

Pocklington, R., Leonard, J.D. & Creuse, N.F., 1987. Le coprostanol comme indicateur de la contamination fécale dans l'eau de mer et les sédiments marins. Oceanol. Acta, 10, 83-89.

Prahl, F.G., Eglinton, G., Corner, E.D.S., O'Hara, S.C.M. & Forsberg, T.E.V., 1984. Changes in plant lipids during passage through the guts of *Calanus*. Mar. Biol. Ass. U.K., 64, 317-334.

Prahl, F.G., Eglinton, G., Corner, E.D.S. & O'Hara, S.C.M., 1985. Faecal lipids released by fish feeding on zooplankton. J. Mar. Biol. Ass. U.K., 65, 547-560.

**Rassoulzadegan, F. & Sheldon, R.W., 1986.** Predation prey interactions of nanoplankton and bacteria in an oligotrophic marine environment. *Limnol. Oceanogr.*, 19, 237-246.

**Reinhardt, S.B. & Van Vleet, E.S., 1986.** Lipids composition of twenty two species of antarctic midwater zooplankton and fish. *Mar. Biol.*, 91, 149-159.

**Rhead, M.M., Eglinton, G. & Draffan, G.H., 1971.** Conversion of oleic acid to saturated fatty acids in Severn estuary sediments. *Nature*, 232, 327-330.

**Robinson, N., Cranwell, P.A., Finlay, B.J. & Eglinton, G., 1984.** Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments I. *Org. Geochem.*, 6, 143-152.

**Robinson N., Cranwell, P.A. & Eglinton, G. 1987.** Sources of lipids in the bottom sediment of an oligo-mesotrophic lake. *Freshwater Biol.*, 17, 15-33.

**Romankevitch, E.A., 1984.** *Geochemistry of organic matter in the oceans*; Springer Verlag Berlin Heidelberg. pp. 334.

**Saliot, A. & Barbier, M., 1973.** Sterols from seawater. *Deep Sea Res.*, 20, 1077-1082.

**Saliot, A., Goutx, M., Fevrier, A., Tusseau, D. & Andrie, C., 1982.** Organic sedimentation in the water column in the Arabian sea. Relationship between the lipid composition of small and large size, surface and deep particles. *Mar. Chem.*, 11, 257-278.

**Saliot, A. et al., 1984 (a).** Biogéochimie de la matière organique en milieu estuarien, stratégie d'échantillonnage et de recherche élaborée en Loire (France). *Oceanol. Acta*, 7, 191-207.

**Saliot, A., Andrie, C., Jullien, D., Lorre, A., Marty, J.C. & Scribe, P., 1984 (b).** Dégradation bactérienne de la matière organique dans les eaux de mer : approche par les marqueurs biogéochimiques. In *Bacteriologie marine*, Edition du CNRS. Paris, pp.51-56.

**Sargent, J.R., Parkes, R.J., Mueller-Harvey, I. & Henderson, R., 1987.** Lipid biomarkers in marine ecology. In *Microbes in the sea*. Ed. by Sleight, M.A. Ellis Horwood Limited (J. Wiley & Sons, N.Y.).

**Schultz, D.M. & Quinn, J.G., 1972.** Fatty acids in surface particulate matter from the North Atlantic. *J. Fisheries Res. Board Can.*, 20, 1482-1486.

**Schultz, D.M. & Quinn, J.G., 1977.** Suspended material in Narragansett Bay: fatty acid and hydrocarbon composition. *Org. Geochem.*, 1, 27-37.

**Segura, R., 1988.** Preparation of fatty acid methyl esters y direct transesterification of lipids with aluminium chloride methanol. *J. Chrom.*, 441, 99-113.

**Sever, J.R. & Haug, P., 1971.** Fatty acids and hydrocarbons in Surtsey sediments. *Nature*, 234, 447-450.

**Shaw, P.M. & Johns, R.B., 1985.** Organic geochemical studies of a recent inner Great Barrier reef sediment. I: Assessment of input sources. *Org. Geochem.*, 8, 147-156.

**Sicre, M.A., Paillasseur, J.L., Marty, J.C. & Saliot A., 1988.** Characterization of seawater samples using chemometric methods applied to biomarker fatty acids. *Org. Geochem.*, 12, 281-288.

**Skopintsev, B.A., 1981.** Decomposition of organic matter of plankton. Humification and hydrolysis. In *Marine Organic Chemistry*. Duursma, E.K. & Dawson, R. eds, Elsevier, Amsterdam, pp.125-177.

**Smith, D.J. & Eglinton G., 1983.** The lipid chemistry of an interfacial sediment from the Perou continental shelf: fatty acids, alcohols, aliphatic ketones and hydrocarbons. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 2225-2232.

**Smith, D.J., Eglinton, G., Morris, R.J. & Poutanen, E.L., 1983.** Aspects of the steroid geochemistry of an interfacial sediment from the peruvian upwelling. *Oceanol. Acta*, 6, 211-219.

**Switzer-Howse, K.D. & Dukta, D., 1978.** Fecal sterol studies. Samples processing and microbial degradation. Scientific series n° 89. Inland water directorate. Natural water research institute, Canada center for inland waters, Burlington, Ontario.

**Taback, H.H., Bloomhuff, R.N. & Bunch, R.L., 1972.** Coprostanol, a positive tracer for fecal pollution. *Devel. Ind. Microbiol.*, 13, 296-307.

**Tanoue, E. & Handa, N., 1982.** Vertical and horizontal changes in fatty acid composition of particulate matter in the Pacific sector of the southern ocean. *Transactions Tokio Univ. Fish.*, 5, 85-95.

**Taylor, C.D., Smith, S.O. & Gagosian, R.B., 1981.** Use of microbial enrichments for the studies of the aerobic degradation of cholesterol. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 2161-2168.

**Teshima, S.I. & Kanazawa, A., 1978 (a).** Occurrence of coprostanol, 24-ethyl coprostanol and 5 stanols in the marine sediment. *J. Oceanogr. Soc. Japan*, 34, 85-98.

**Teshima, S.I. & Kanazawa, A., 1978 (b).** Conversion of cholesterol to coprostanol and cholestanol in the estuary sediment. *Memories Fac. Fish., Univ. Kagoshima*, 27, 41-47.

**Thoumelin, G., 1988.** Décomposition de la matière organique dans les eaux de mer côtières : étude en laboratoire de la biodégradation d'effluents urbains. Thèse de spécialité, Université de Bretagne Occidentale, n°279, pp.181.

**Thoumelin, G., Marty, Y., Le Corre, P. & Aminot, A., 1990.** Etude en laboratoire de la dégradation de la matière organique en eaux estuariennes et côtières : variations des stérols. *Oceanol. Acta*, 13, 53-60.

**Thouvenin, B., 1991.** Caractéristiques et modélisation d'un rejet par émissaire. La mer et les rejets urbains. Bendor, 13-15 juin 1990. IFREMER. Actes des colloques, 11, 221-236.

**Van Vleet, E.S. & Quinn, J.G., 1979.** Early diagenesis of fatty acids and isoprenoïd alcohols in estuarine and coastal sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 289-303.

**Venkatesan, M.I. & Kaplan, R.I., 1990.** Sedimentary coprostanol as an index of sewage addition in Santa Monica basin, Southern California. *Environ. Sci. technol.*, 24, 208-214.

**Visvanathan, C., Bai, M. & Pillai, S., 1962.** Fatty matter in aerobic and anaerobic sewage sludge. *Sewage Ind. Wastes*, 34, 189.

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

**Volkman, J.K., Smith, D.J. & Eglinton J.K. 1981.** Sterol and fatty acid composition of four marine haptophycean algae. 1981. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, 61, 509-527.

**Volkman, J.K., 1986.** A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Org. Geochem.*, 2, 83-99.

**Volkman, J.K., Jeffrey, S.W., Nichols, P.D., Rogers ,G.I. & Garland, C.D., 1989.** Fatty acid and lipid composition of ten species of microalgae used in mariculture. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 128, 219-240.

**Von Brand, T., Rakestraw, N.W. & Renn, C.E., 1937.** The experimental decomposition and regeneration of nitrogenous organic matter in seawater. *Biol. Bull. Woods Hole*, 72, 165-176.

**Wafar, M.V.M., 1981.** Nutrient primary production and dissolved and particulate organic matter in well mixed temperate coastal waters (Bay of Morlaix, Western English Channel) Thèse de spécialité. Université de Paris VI. pp. 226.

**Wakeham, S.G., Farrington, J.W., Gagosian, R.B., Lee, C., De Baar, H., Nigrelli, E., Tripp, B.W., Smith, S.O. & Frew, N.M., 1980.** Organic matter fluxes from sediment traps in the equatorial atlantic ocean. *Nature*, 286, 798-800

**Wakeham, S.G., Lee, C., Farrington, J.W. & Gagosian, R.B., 1984.** Biogeochemistry of particulate organic matter in the ocean: Results from sediment traps experiments. *Deep sea Res.*, 31, 509-525.

**Wakeham, S.G. & Canuel, E.A., 1986.** Lipid composition of the pelagic crab *Pleuroncodes planipes*, its feces, and particulate organic matter in the Equatorial North Pacific ocean. *Org. Geochem.*, 6, 331-343.

**Wakeham, S.G. 1989.** Reduction of sterols to stanols in particulate matter at oxic/anoxic boundaries in sea water. *Nature*, 342, 787-790.

**Waksman, S.A., Carey, C.L. & Reuzer, H.W., 1933.** Marine bacteria and their role in the cycle of life in the sea.I: Decomposition of marine plant and animal residues by bacteria. *Biol. Bull. Woods Hole*, 65, 57-59.

**Walker, R.W., Wun Chun, K. & Litsky W., 1982.** Coprostanol as an indicator of fecal pollution. *CRC Crit. Rev. Environm. control*, 10, 91-112.

**Walter, L., 1961.** Composition of sewage and sewage effluents II. *Wat. Sewage works*, 108, 408.

**Wannigama, G.P., Volkman, J.K., Gillan, F.T., Nichols, P.D. & Johns, R.B., 1981.** A comparison of lipid components of the fresh and dead leaves and pneumatophores of the mangrove *Avicannia marina*, *Phytochem.*, 20, 659-666.

**Weete, J.D. 1973** Sterols of the fungi: Distribution and biosynthesis. *Phytochem.*, 12, 1843-1864.

**William, J.A., Sharma, A., Morris, L.J & Holman, R.T., 1960.** Fatty acid composition of feces and fecaliths. *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 105, 192.

**Wolff, J.P., 1968.** Manuel d'analyse des corps gras. Azoulay eds. Paris.

**Yamaoka, Y., 1983.** Distribution of fatty acids in sediments of the eastern part of Seto Inland Sea. *Nipon Nogeikagadu Kaishi*, 57, 845-849.

## Fate of urban wastewaters fatty acids and sterols in the littoral environments.

This study reports on fatty acids and sterols composition of wastewaters, their "in vitro" degradation and their "in situ" variations subsequent to discharge in the Morlaix estuary and in the bay of Toulon (France).

Anthropogenic fatty acids and sterols have specific characteristics which could be recognizable in the coastal ecosystems. The "in vitro" study showed that degradation of total anthropogenic fatty acids and sterols was rapid. However, detailed analyses of different fractions showed the formation of particulate polar lipids with monounsaturated and branched fatty acids, which was related to bacterial development. Formation of sterols and polar lipids with polyunsaturated fatty acids was due to the development of protozoans. The degradation was accompanied with transfers between particulate and dissolved phases which may influence lipid fate in the ecosystems. The 5 $\beta$ -stanols are good markers for anthropogenic organic matter undergoing degradation and may be used to calculate the fraction of the latter in the total organic matter. The "in situ" variations of fatty acids and sterols shows that anthropogenic lipids are rapidly diluted and degraded when they are discharged in an open bay by a sub-marine outfall. Discharge at the head of an estuary leads to a high sedimentation of particulate lipids which are then only partially degraded. The extend to which this occurs is a fonction of estuarine geomorphology, and in the case of the Morlaix estuary, even persistence of strong tidal currents would not prevent a sedimentation of particulate lipids discharged at the head.

### KEY - WORDS

fatty acids, sterols, sewage, degradation, sewage influence, Morlaix river estuary, bay of Toulon, gas chromatography.

## Devenir des acides gras et des stérols issus des effluents urbains après leur rejet dans les environnements littoraux.

Les acides gras et les stérols provenant des effluents urbains ont été analysés. Leur dégradation a été étudiée dans des conditions "in vitro" et leurs variations "in situ" ont été mesurées dans l'estuaire de Morlaix et la rade de Toulon.

Les acides gras et les stérols anthropogéniques présentent des caractéristiques très marquées et l'empreinte des effluents est très reconnaissable dans les milieux naturels. L'étude "in vitro" montre que les acides gras et les stérols totaux sont rapidement dégradés. L'analyse détaillée de différentes fractions met en évidence la dégradation rapide des lipides particuliers neutres et des lipides dissous. La formation de lipides particuliers polaires contenant des acides gras monoinsaturés en (n-7) et des acides gras branchés traduit le développement des bactéries hétérotrophes. La formation de stérols et de lipides polaires contenant des acides gras polyinsaturés traduit le développement de protozoaires bactériophages. La décroissance de ces organismes est accompagnée d'une formation d'acides gras et de stérols dissous. Les transferts d'acides gras et de stérols entre les phases particulières et dissoutes, observés durant la dégradation, peuvent influencer de manière importante sur le devenir des acides gras et des stérols anthropogéniques dans les milieux naturels. Les 5 $\beta$ -stanols se révèlent être de bons marqueurs de la matière organique anthropogénique en cours de dégradation; ils peuvent être utilisés pour mesurer l'importance de la matière organique anthropogénique au sein de la matière organique particulière ou sédimentaire. Les variations "in situ" des acides gras et des stérols montrent que les lipides anthropogéniques sont rapidement dilués et dégradés quand ils sont déversés dans une baie ouverte, par un émissaire sous-marin. Les rejets d'effluents en tête d'estuaire conduisent à une forte sédimentation des lipides particuliers qui ne sont alors que partiellement dégradés. L'influence de forts courants de marées ne suffit pas à compenser les effets négatifs induits par la géomorphologie des estuaires.

### MOTS - CLES.

Acides gras, stérols, effluents urbains, dégradation, impact des effluents, estuaire de la rivière de Morlaix, rade de Toulon, chromatographie en phase gazeuse.