

TENTATIVE D'UTILISATION DES DÉTERGENTS ANIONIQUES COMME TRACEURS DE POLLUTION FÉCALE

Expériences réalisées sur l'émissaire du Lez à Palavas

par C. ARMANGAU

Le centre d'études et de recherches hydrogéologiques de la Faculté des Sciences de Montpellier étudie, depuis longtemps déjà, les effets des produits tensio-actifs et plus spécialement des détergents sur la perméabilité des roches et des sols. Les techniques mises en œuvre à cette occasion ont permis de dépasser le cadre de ces recherches et d'aborder des problèmes dont la solution est liée au dosage des détergents. C'est ainsi qu'une étude préliminaire fut réalisée en juillet 1967 sur l'émissaire du Lez à Palavas. Son but était de montrer s'il est possible de préciser l'extension des eaux résiduaires en dosant les détergents présents dans celles-ci et si, comme l'a écrit PAOLETTI en 1966 (8) ces détergents peuvent être utilisés comme indice chimique de la pollution fécale des eaux de surface.

I° Remarques préliminaires.

a - Les détergents anioniques.

On entend habituellement par « détergents anioniques » l'ensemble des agents tensio-actifs solubles dans l'eau et présentant un groupe hydrophile à caractère anionique. Un agent tensio-actif est un corps qui, même aux concentrations les plus faibles, a une action sur l'énergie superficielle de son solvant.

Ces détergents sont des hydrates de carbone terminés par un prolongement très variable de composition mais présentant toujours un caractère anionique. Ce sont, par exemple, parmi beaucoup d'autres :

- le laurate de sodium $(\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COO}-\text{Na})$,
- le stearate de calcium $(\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COO})_2\text{Ca}$,
- l'isododécylbenzène-sulfonate de sodium $(\text{Iso C}_{12} \text{H}_{25}(\text{Benz})\text{SO}_3\text{Na}$,
- le dodécyl sulfate de sodium $(\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{O}-\text{SO}_3\text{Na})$.

La quasi-totalité des produits tensio-actifs anioniques solubles dans l'eau présente aussi la propriété désignée sous le nom de « détergence » (du latin *detergere*, nettoyer); c'est pourquoi on peut indifféremment parler de « tensio-actif anionique » ou de « détergent anionique ». Par ailleurs, les produits de nettoyage actuellement commercialisés dans les pays européens sont encore, pour la plupart, des détergents anioniques. Ainsi, ces détergents anioniques représentent, par rapport à l'ensemble des détergents consommés en 1964 (1), les pourcentages suivants : 67,2 aux U.S.A., 93 en France, 92,3 en Grande-Bretagne, 80,0 en Allemagne, 87,0 en Suisse, 84,0 aux Pays-Bas, 85,0 en Belgique.

Les autres composants sont des détergents non ioniques dont le pourcentage tend d'ailleurs à s'accroître et des détergents cationiques qui n'entrent encore que pour une très faible part dans la composition de ces produits. De plus, il faut noter que les formes non ioniques sont plus facilement dégradables que les anioniques. Ainsi l'on peut, sans grande erreur, considérer que les produits de nettoyage rencontrés dans les eaux résiduaires ne sont pratiquement que des détergents anio-

niques. Dans ces conditions, le dosage de ces derniers donnera, à peu de chose près, la teneur en détergents de ces effluents. Les produits pouvant être rangés dans la catégorie des « détergents anioniques », nombreux et variés, se divisent en trois principaux groupes :

savons; alkylbenzènesulfonate de sodium (A.B.S.); sulfates d'alcool gras.

Dans les eaux résiduaires, les savons disparaissent par précipitation sous forme de sels de calcium insolubles. Les sulfates d'alcool gras sont presque tous bio-dégradables. Seuls les A.B.S. sont pratiquement stables. L'importance relative de chacune de ces catégories diffère d'une région à l'autre. Les concentrations en détergents des diverses eaux résiduaires ne sont donc pas directement comparables entre elles. La teneur en détergent ne peut indiquer de manière significative la dilution d'une eau résiduaire que pour un effluent donné.

Un phénomène physico-chimique lié aux propriétés particulières des détergents est à prendre en considération, principalement aux faibles concentrations : les détergents ont tendance à venir se concentrer aux interfaces (contact eau-air, contact eau-parois). La pollution par les détergents suit donc des lois bien particulières; il est intéressant de voir si ces lois peuvent être rapprochées de celles qui régissent la pollution fécale. C'est ce que nous nous proposons d'examiner ici.

b - La pollution fécale des eaux de surface.

Une eau polluée est une eau renfermant des micro-organismes pathogènes; une eau polluée fécale est une eau renfermant des micro-organismes fécaux. Les plus caractéristiques de ces micro-organismes sont les Coliformes, plus particulièrement *Escherichia coli*. Telles sont les données essentielles communément admises. A l'heure actuelle, seule une détermination directe de ces micro-organismes permet de définir le caractère fécal d'une pollution.

Dans le cas des eaux de surface, principalement en ce qui concerne les mers et océans, de nombreuses études ont été faites ou sont en cours; elles montrent, entre autres choses, que la disparition en mer des bactéries terrigènes ne suit pas la dilution des effluents. C'est ainsi que l'emploi des traceurs peut indiquer la présence d'eaux résiduaires alors que les bactéries ont pratiquement disparu (2). Il est également prouvé qu'une partie des bactéries entraînées par les effluents se retrouve en surface. Cette propriété, qui est à rapprocher du comportement des détergents, relance l'intérêt d'utiliser ceux-ci comme traceurs. Se retrouve donc posé le problème de la correspondance entre les bactéries et les détergents pour un émissaire donné.

2° Techniques utilisées.

a - Prélèvements.

1° *Prélèvements pour dosage des détergents.* Pouvant disposer d'un canot pneumatique « Atlanta » équipé d'un moteur hors-bord de 3 cv, il nous a été possible d'effectuer nous-même les prises d'eau. Pour ce faire les flacons, lavés au préalable avec un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique à raison de 10 % d'acide, sont rincés trois fois avec l'eau du milieu et sont remplis en les plongeant à une dizaine de centimètres sous la surface. De plus, quelques autres prélèvements sont faits à divers niveaux jusqu'à 5 m de profondeur à l'aide d'une bouteille à renversement « Mécabolier » prêtée par le laboratoire de Sète de l'Institut des Pêches.

2° *Prélèvements pour analyses bactériologiques.* Les flacons stérilisés initialement et bouchés avec un tampon de coton cardé sont utilisés pour prélever les échantillons d'eau destinés aux analyses bactériologiques dans les mêmes conditions que précédemment. Le prélèvement fait, ils sont rebouchés à l'aide d'un bouchon de caoutchouc stérilisé et placés en glacière jusqu'au moment de l'analyse.

3° *Repérage de la position en mer.* Etant donné la proximité de la côte, la localisation des stations s'est faite par relevé d'amers ou en utilisant les bouées de balisage. Dans ces conditions la situation des stations est donnée à quelques mètres près dans les cas les plus favorables et à quelques dizaines de mètres près pour les points les plus éloignés.

b - Dosage des détergents.

Les dosages ont pu être faits sur place dans un local aimablement prêté par la Municipalité de Palavas. La méthode employée est celle donnée en 1955 par LONGWELL et MANIECE (7), en

tenant compte de modifications proposées en 1959 par WEBSTER et HALLIDAY (11) et en normalisant l'agitation. Le principe de cette technique est l'extraction, par le chloroforme, du complexe coloré formé par le détergent et le bleu de méthylène en milieu basique. Cet extrait chloroformé est ensuite lavé dans du bleu de méthylène acide et l'intensité de la coloration obtenue est mesurée à 655 millimicrons au spectrocromimètre. Le contrôle rigoureux du pH de la solution basique (qui doit être au départ de 10,5 et ne pas descendre au-dessous de 10,2) est indispensable. En effet, un pH initial trop acide ne permet pas la formation complète du complexe « détergent/bleu de méthylène », alors qu'un pH initial trop basique provoque la formation d'autres complexes qui ne sont plus détruits lors du passage en milieu acide. Par ailleurs, le système d'agitation manuelle prévue par les auteurs cités, long, fastidieux et difficile à reproduire, est remplacé par une agitation électromagnétique en erlenmeyer bouché, faite au moyen d'un barreau aimanté suffisamment gros pour

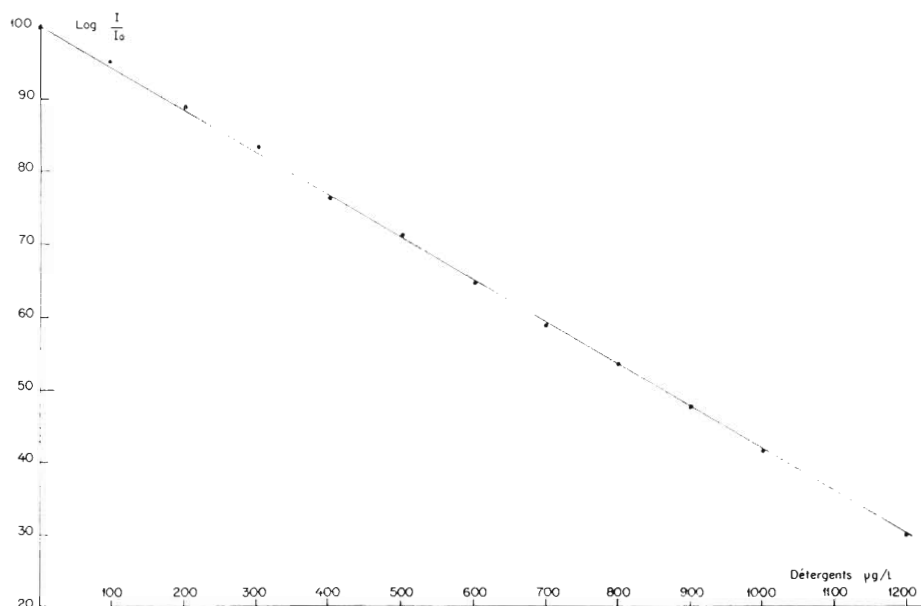


FIG. 1. — Courbe d'étalonnage pour le dosage des détergents. En abscisse la concentration en détergent, en ordonnée le logarithme du pourcentage de lumière transmise dans le spectrocromimètre.

éviter la formation d'une émulsion difficile à séparer. Le temps d'agitation ne doit pas être inférieur à deux minutes pour l'extraction et une minute pour le lavage. Enfin, il est nécessaire d'effectuer journalièrement une pré-extraction, par le chloroforme, du bleu de méthylène concentré, même s'il a été fraîchement préparé. On prépare ainsi la quantité nécessaire aux dosages de la demi-journée. Il faut noter qu'en effectuant, à chaque série de dosages, une extraction sur de l'eau distillée avec le bleu de méthylène lavé pour caler le zéro du colorimètre, on doit se replacer rigoureusement sur la même droite d'étalonnage (fig. 1).

c - Analyses bactériologiques.

Elles furent réalisées au laboratoire de l'Institut des Pêches de Sète ⁽¹⁾ selon la méthode pratiquée dans cet Institut et décrite par FAUVEL (5). Il s'agit de la méthode de BUTTIAUX (4) qui consiste en une recherche des coliformes sur bouillon lactosé ordinaire incubé à 30°C pendant 48 heures. La mise en évidence d'*Escherichia coli* se fait ensuite par repiquage d'une « öse bouclée » du contenu de chaque tube positif sur eau peptonée ordinaire ainsi que sur bouillon lactosé bilié au vert brillant; sont considérés comme positifs les tubes dans lesquels se produit une fermentation

(1) Nous tenons à témoigner notre vive gratitude à M. MAURIN, Chef du laboratoire et à M. FAUVEL, Inspecteur régional, pour la part qu'ils ont prise à la réalisation de ce travail.

du lactose avec production nette de gaz. L'ensemble est mis en incubation au bain-marie à 44° pendant 24 h. *E. coli* est caractérisé par un test EIJKMAN positif et par une production d'indole à 44°. Différents volumes d'ensemencement sont employés; ils sont fonction de la qualité bactériologique présumée de l'échantillon analysé. Le dénombrement des *E. coli* est fait en se rapportant aux tables données par BOURY en 1955 (3).

3° Conditions de travail.

En l'absence de documents précis sur les variations du régime hydrologique du Lez à son embouchure en fonction de différents facteurs (marée, pression atmosphérique, régime des vents, etc.), il fallut réaliser de façon systématique un grand nombre d'observations. C'est ainsi que pour le dosage de détergents plusieurs séries de prélèvements comprenant chacune une dizaine de prises d'eau furent effectuées, chaque jour, à différentes heures. La comparaison des données ainsi obtenues a permis :

- de définir les périodes pendant lesquelles le Lez rejette ses eaux en mer,
- de préciser la direction prise par les eaux résiduelles et l'extension en mer de la zone polluée.

Ces résultats acquis et après un essai préliminaire, deux nouvelles séries de prélèvements simultanés pour dosage des détergents et analyses bactériologiques, furent faites en choisissant les périodes de sortie du Lez. Mais, avant toute chose, se posait la question de savoir si notre technique de dosage mise au point pour l'eau douce était également valable pour l'eau de mer; il fallait y répondre.

a - Validité de la méthode en eau de mer.

Des expériences préalables ont permis de montrer que si l'on ajoute du détergent à l'eau de mer on le retrouve dans les dosages :

après l'adjonction d'une quantité déterminée de détergent à une eau de mer déjà dosée, un nouveau dosage est effectué;

la quantité supplémentaire de détergent décelée est comparée à la quantité théoriquement ajoutée.

Les différences enregistrées sont, chaque fois, inférieures au coefficient d'erreur de la méthode de dosage. Par exemple, pour des mesures faites le 27 février 1967, 200 microg./l de détergent furent ajoutés à deux échantillons d'eau de mer contenant respectivement 15 microg./l et 170 microg./l. La concentration finale obtenue était de 220 microg./l dans le premier cas et de 360 dans le second.

Par la suite, lors de la campagne de juillet 1967, il a été possible de préciser que l'eau située au-delà de 1 km à 1,500 km de la côte ne contenait aucune quantité décelable de détergent. Ceci a permis de montrer qu'aucune réaction parasite n'intervient dans le dosage lorsque la méthode décrite est employée pour de l'eau de mer.

b - Stabilité des détergents.

Il a paru utile de se faire une idée de la proportion de détergent susceptible de disparaître entre le prélèvement et le dosage. Dans ce but, deux dosages sont faits successivement sur chacun des échantillons récoltés en des lieux différents, le temps d'attente entre les deux dosages variant selon les cas. En voici les résultats :

prélèvements en mer	27 microg./l	48 heures	17 microg./l
	175 »	48 »	135 »
	92 »	6 jours	62 »
prélèvements dans le canal .	1 990 »	24 heures	1 970 »
	2 170 »	13 jours	620 »
Lez	6 000 »	8 heures	5 700 »
égout de Palavas	32 000 »	3 jours	25 000 »

Pour chaque échantillon, le premier nombre indique la teneur en détergent trouvée lors du premier dosage, le second la durée de l'attente et le dernier le résultat au deuxième dosage.

L'examen de ces données montre que si l'on peut parfois enregistrer de fortes variations ce n'est qu'après une longue période d'attente; on peut considérer les différences enregistrées moins

de 24 heures après le prélèvement comme très faibles. Ce fait peut s'expliquer facilement : les eaux des égouts de Montpellier qui arrivent à Palavas après un trajet d'une dizaine de kilomètres, cheminent très lentement, du fait d'une très faible pente, et la majeure partie des produits dégradables a le temps de disparaître. Connaissant le débit moyen d'étiage du Lez à Palavas (environ 400 l/s) et la concentration moyenne en détergent (5 à 6 mg/l) on peut estimer que la quantité de détergents résistant à la dégradation se situe entre 2 000 et 2 400 mg/s.

L'eau de la ville de Palavas est très calcaire et, de ce fait, les savons précipitent rapidement. De plus, les eaux usées passent par trois stations d'épuration dont l'une se déverse dans l'étang où les détergents peu stables ont le temps de disparaître; même si les deux autres ne donnaient que des produits dégradables, ce qui n'est évidemment pas le cas, on aurait, au maximum 1/4 de produits susceptibles de disparaître rapidement, le débit moyen de ces deux stations étant de 20 l/s et la concentration moyenne en détergent de 30 mg/l.

Dans ces conditions on peut considérer que les détergents présents dans le canal de Palavas près de son embouchure sont des produits stables; leur disparition en mer est due à une dilution ou à une fixation sur des particules qui sédimentent. Ce premier résultat est important car, au cours de notre campagne, les dosages ont été généralement faits moins de 6 heures et dans tous les cas moins de 24 heures après le prélèvement; ceci nous permet de considérer les valeurs obtenues par le dosage comme représentant bien la composition de l'échantillon au moment du prélèvement.

4° Etude des rejets.

Avant de décrire nos observations, il convient de préciser qu'elles ne peuvent être considérées comme une étude complète du régime des eaux du Lez à Palavas. Une telle étude devrait s'étendre sur une longue période et rassembler des données météorologiques et courantométriques. Nos données nous paraissent pourtant suffisantes pour répondre au but final : l'utilisation des détergents comme traceurs de pollution fécale.

La sortie en mer des eaux du Lez n'est ni continue ni régulière. L'extension vers le large des effluents alterne avec la remontée des eaux marines. Par temps calme le rythme de ces alternances suit celui des marées; mais, celles-ci étant très faibles, il est très fréquemment perturbé par les vents. C'est ainsi que le vent du nord favorise la sortie alors que le vent du sud l'empêche; ce phénomène est grandement facilité par la très faible pente du Lez; il faut remonter à plus de 2 km de l'embouchure pour trouver la cote + 0,60 m.

Le mécanisme général peut se décrire en quelques phrases. Lorsque la mer est basse toutes les eaux polluées, précédemment refoulées par la haute mer, ressortent. Leur débit atteint plusieurs dizaines de m³ par seconde même en période d'étiage; les eaux des canaux sont alors très sales. Les eaux polluées du Lez, diluées au moins trois fois ⁽¹⁾ par les eaux marines à l'intérieur du canal, sont entraînées vers la mer.

Lorsque la sortie a lieu dans la journée, surtout l'après-midi, la différence de densité entre les eaux polluées et les eaux de mer, accentuée par l'échauffement des eaux terrestres, empêche un mélange immédiat avec les eaux marines. Plus légères, les eaux polluées restent en surface sur moins d'un mètre d'épaisseur et s'étendent rapidement autour de la jetée. Suivant la direction de la brise côtière elles se dirigent, selon les cas, vers l'est (rive gauche) ou vers l'ouest (rive droite) de l'embouchure. Au cours du mois de juillet 1967 c'est surtout vers la rive gauche qu'étaient poussées ces eaux polluées du fait d'une brise dominante du sud-ouest et de la forme de la jetée. La vitesse de progression des pollutions a pu être estimée à l'occasion d'un phénomène d'« eaux rouges » (prolifération planctonique exceptionnelle). Le 26 juillet 1967 (fig. 2), le front du nuage rouge correspondant au front des eaux polluées a parcouru 1,5 km les deux premières heures et 1 km les deux heures suivantes. La brise était alors bien établie au sud-ouest ce qui repousse les eaux vers la côte; la largeur maximale de la zone fortement polluée n'excédait pas 500 m.

Sur un total de 12 séries de mesures, 9 ont montré une extension de la zone polluée vers la rive gauche.

(1) La teneur moyenne en détergent des eaux du Lez est de 6 mg/l alors que celle des eaux entraînées vers la mer ne paraît pas dépasser 2 mg/l.

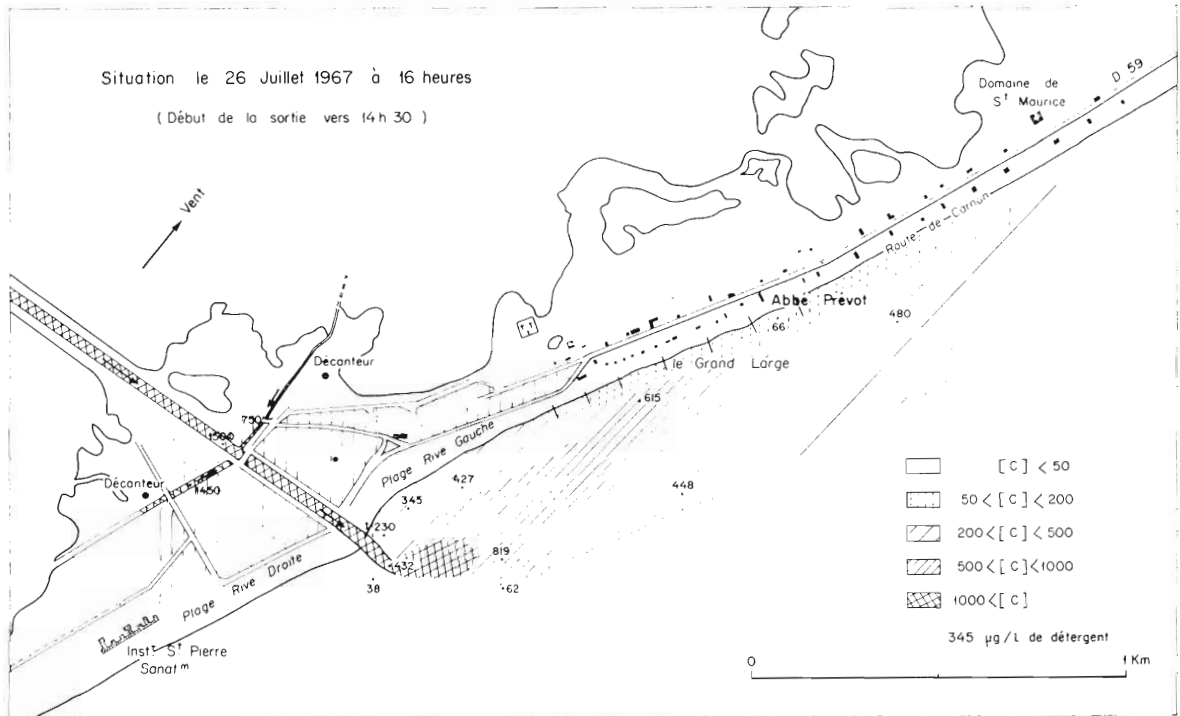


FIG. 2. — Etat de la pollution en détergents en période de sortie des eaux du Lez par vent du sud-ouest.

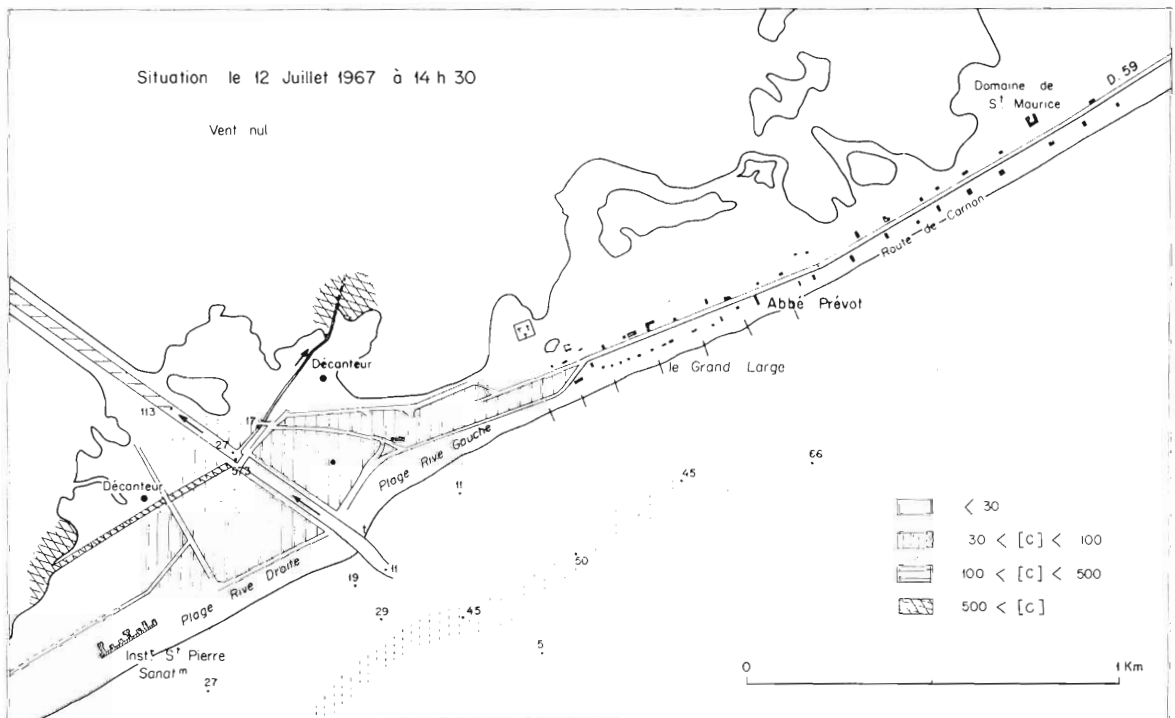


FIG. 3. — Etat de la pollution en détergents par mer entrante et vent nul. Remarquer l'existence d'une bande parallèle à la côte correspondant à des eaux contenant de 30 à 100 microg./l de détergent.

Indiquons par ailleurs qu'il existe toujours par temps calme, même en période de haute mer, une bande parallèle à la côte qui évolue entre 300 et 600 m de celle-ci. Elle a, en permanence, une concentration en détergents comprise entre 30 et 100 microgrammes par litre. Les zones situées en-deçà et au-delà de cette bande ont une teneur en détergent nettement plus faible (fig. 3).

5° Parallélisme détergents/bactéries.

Dans la recherche du parallélisme entre la présence des détergents et celle des bactéries dans les eaux résiduaires, les résultats peuvent paraître contradictoires.

Ainsi, dans une série de prélèvements effectués le 26 juillet, on trouve pour certaines stations une relation évidente entre les quantités de détergents et le nombre de bactéries présentes dans les eaux résiduaires. Par exemple pour un prélèvement donnant 820 microg./l de détergent on dénombre 500 000 *E. coli*; à une valeur de 430 microg./l de détergent correspond 200 000 *E. coli*. La proportionnalité entre ces nombres montre qu'il s'agit bien là d'une même eau diluée environ deux fois.

En revanche, dans d'autres prélèvements faits le même jour, on note une augmentation du nombre de germes alors que la teneur en détergent décroît :

1 430 microg./l	400 000 <i>E. coli</i>
819	— 500 000 —
732	— 1 000 000 —

Dans ce cas ces différences peuvent s'expliquer par le mélange de trois eaux correspondant à des sources de pollution distinctes dans lesquelles le rapport détergent/bactéries est différent.

Enfin et le plus souvent, on constate que le taux de disparition des bactéries est plus important que le taux de diminution de la teneur en détergents (fig. 4). Il semble que le mécanisme de disparition des bactéries soit plus rapide que celui des détergents, ces derniers se comportant comme un simple traceur chimique.

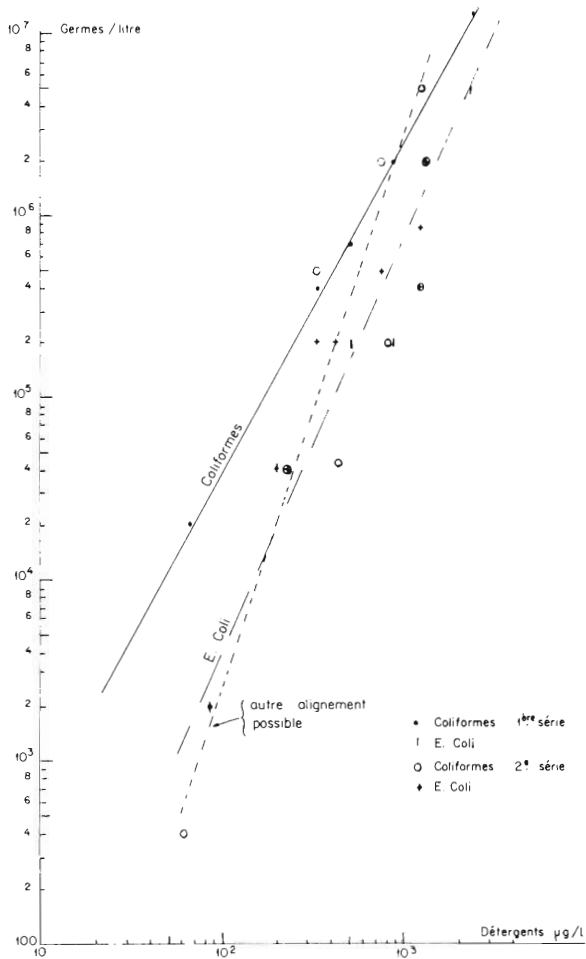


FIG. 4. — Essai de corrélation détergents/bactéries sur diagramme bilogarithmique.

Conclusion.

L'examen de ces quelques résultats et des conditions dans lesquelles ils ont été obtenus permet de définir les cas dans lesquels on trouve un parallélisme entre le détergent et les bactéries. Il permet aussi de dégager les limites dans lesquelles les détergents peuvent être considérés comme indice chimique de pollution fécale.

1. La limite de détection des détergents se situe aux environs de 10 microg./l. La concentration moyenne d'un émissaire en détergents est, pour une grande ville de France, de 14 mg/l; or, le maximum observé à Palavas est de 36 mg/l. Il n'est possible de déceler les détergents que si la dilution n'excède pas 2 à 4.10³. Il n'en est évidemment pas de même pour les bactéries et l'on peut trouver des eaux manifestement fécales qui ne contiennent pas de détergents décelables.

2. Les détergents qui arrivent en mer se dégradent lentement : ils suivent les eaux résiduaires comme un traceur chimique ordinaire. De par la faculté qu'ils ont de se concentrer aux surfaces on peut les retrouver dans des zones où la dilution est supérieure à celle indiquée plus haut; il peut y avoir, dans ce cas, une accumulation au cours du temps. On sait par ailleurs que les bactéries terrigènes peuvent disparaître même au bout de temps relativement courts. On peut donc trouver des eaux contenant des détergents mais ne contenant plus de bactéries fécales.

3. L'emploi massif de détergents pour la solubilisation des hydrocarbures permet de les retrouver dans des secteurs où l'on n'aurait jamais pu envisager une arrivée d'eau fécale même en utilisant un excellent traceur chimique.

Pour considérer les détergents comme indice chimique de pollution fécale il faut préciser le sens à donner au mot indice. En effet, la présence de détergents ne permet pas, dans tous les cas, de se passer d'un dosage bactériologique pour affirmer que l'origine d'une pollution est fécale. En revanche, et surtout dans le cas d'une eau de surface, la présence de ces détergents incite à penser à la présence parallèle de bactéries fécales. Ces produits sont alors considérés comme annonciateurs de pollution bactérienne.

Ceci prend tout son sens, même dans le cas d'eaux souterraines, où l'apparition de teneurs croissantes en détergents semble précéder l'arrivée des bactéries pathogènes. Quoi qu'il en soit, et dans l'état actuel des choses, les détergents permettent de retrouver facilement les eaux résiduaires en mer dans les zones proches des émissaires, nettement au-delà du secteur où l'observation visuelle est encore efficace.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) ANONYME, 1965. — Normes internationales pour l'eau de boisson. — *Organ. mond. de la Santé*, Genève.
- (2) AUBERT (M.), 1965. — Le comportement des bactéries terrigènes en mer. Relations avec le phytoplancton. — *C.E.R.B.O.M.*, **19** et **20**.
- (3) BOURY (M.), 1955. — Méthode pondérée du dénombrement bactériologique en milieu liquide. — *Inst. Pêches marit.*, Paris, instructions internes (Roneo).
- (4) BUTTIAUX (R.), 1958. — La standardisation des méthodes bactériologiques de l'eau. — *Rev. Hyg. Méd. soc.*, **6** (2) : 170-192.
- (5) FAUVEL (Y.), 1967. — La pollution bactérienne des eaux et des coquillages de l'étang de Thau. — *Rev. Trav. Inst. Pêches marit.*, **31** (1).
- (6) GIRAUD (A.), 1960. — Etude des propriétés inhibitrices d'oxydation des détergents anioniques synthétiques présents dans les eaux fluviales et effluents urbains. — Thèse, Université de Lyon.
- (7) LONGWELL et MANIÈCE (W.M.), 1955. — Determination of anionic detergents in sewage effluents and river waters. — *Analyst*, **80** : 167-171.
- (8) PAOLETTI (A.), 1966. — Les détergents. Nouvel indice chimique de la pollution fécale des eaux de surface. — *Rev. intern. Océanogr. méd.*, **3** : 5-10.
- (9) PRAT (S.) et GIRAUD (A.), 1964. — La pollution des eaux par les détergents. — *Organ. Coop. Dévelop. écon.*, Paris.
- (10) SCHWARTZ (A.M.) et PERRY (J.W.), 1955. — Chimie et technologie des agents tensio-actifs. — Paris, DUNOD Edit.
- (11) WEBSTER (H.L.) et HALLYDAY (H.), 1959. — Determination of alkylbenzenesulphonates in river waters and sewage. — *Analyst*, **84** : 552-559.