

INSTITUT SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE
DES PECHES MARITIMES

Laboratoire Micropolluants Organiques

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
AGRONOMIQUE DE RENNES

D. A. A. Halieutique

INSTITUT NATIONAL AGRONOMIQUE DE TUNIS

Section Halieutique

ETUDE DES HYDROCARBURES DANS LES SEDIMENTS

DE L'ESTUAIRE DE LA LOIRE

Mémoire de fin d'études présenté par : Jemaïel HEMANDI

à l'E.N.S.A. de Rennes le : 20 septembre 1982

E R R A T A

<u>page</u>	<u>ligne</u>	<u>erreur</u>	<u>rectification</u>
11	7	biomères	isomères
23	26	on	en
50	21	PITCHARD	PRITCHARD
IV	(annexe)	TR en secondes	en minutes

REMERCIEMENTS

Il m'est très agréable d'adresser mes plus vifs remerciements à M. Pierre MICHEL Chef du Laboratoire Micropolluants Organiques de l'ISTPM pour l'accueil chaleureux, les bonnes conditions d'encadrement qu'il m'a offertes et les conseils qu'il m'a fournis jusqu'à l'élaboration finale de ce mémoire.

Je suis très reconnaissant aux chercheurs et techniciens du laboratoire pour l'aide continue qu'ils m'ont fournie au cours de mon stage.

Que Mme J. MARCHAND du Laboratoire de Biologie marine de la Faculté des Sciences de Nantes et toutes les personnes qui m'ont aidé à réaliser ce travail trouvent ici ma profonde gratitude.

Pour M. J. COLLIGNON, Professeur responsable du D.A.A. halieutique et pour tous ses collègues de l'ENSA de Rennes qui ont accepté la participation au jury, mes remerciements les plus sincères.

o

o o

S O M M A I R E

RESUME

INTRODUCTION	1
1ère PARTIE : CONTAMINATION DU MILIEU MARIN PAR LES HYDROCARBURES	3
I. - ORIGINE DES HYDROCARBURES DANS LE MILIEU MARIN	3
I.1. - Nature des hydrocarbures	3
I.2. - Principales sources d'hydrocarbures dans le milieu marin	4
I.3. - Différents types de pollution	4
I.3.1. - Pollution provoquée par l'activité humaine	4
I.3.2. - Pollution accompagnant les processus géochimiques	5
II. - HYDROCARBURES DANS LES SEDIMENTS MARINS	5
II.1. - Comportement des hydrocarbures dans les sédiments ...	5
II.1.1. - Arrivée dans les sédiments	5
II.1.2. - Interstratification d'hydrocarbures dans les sédiments	6
II.1.3. - Migration des hydrocarbures dans les sédiments	7
II.2. - Concentration des hydrocarbures dans les sédiments...	7
II.3. - Devenir des hydrocarbures dans les sédiments	8
II.3.1. - Biodégradation et dissolution	8
II.3.2. - Processus naturel et décontamination	9
II.3.3. - Pénétration des hydrocarbures dans les chaînes alimentaires	9
III. - APERÇU SUR LES DIFFÉRENTES TECHNIQUES D'ANALYSE DES HYDROCARBURES DANS LES SEDIMENTS	10
III.1. - La spectrofluorimétrie	10
III.2. - La chromatographie gazeuse	10
III.3. - Couplage chromatographie gazeuse - spectrométrie de masse	11
III.4. - La chromatographie liquide sur colonne HPLC	12

.../...

2ème PARTIE : EFFETS DES HYDROCARBURES SUR LES ORGANISMES MARINS	13
INTRODUCTION	13
I. - TOXICITE DES PRODUITS PETROLIERS	13
II. - INFLUENCE DE LA POLLUTION PAR LES HYDROCARBURES SUR LES ORGANISMES MARINS	14
II.1. - Les poissons	14
II.1.1. - Impact sur la physiologie et la biologie des poissons	14
II.1.2. - Sensibilité des différents stades de développement à la toxicité des hydrocarbures	15
II.2. - Les crustacés	16
II.2.1. - Effets des hydrocarbures sur les stades de développement	16
II.2.2. - Effets sur la nutrition et la reproduction	17
II.3. - Les algues	17
II.4. - Les huîtres	18
II.5. - Autres organismes benthiques	18
III. - SENSIBILITES COMPAREES DES ORGANISMES MARINS	19
IV. - CANCERS DES ORGANISMES MARINS PROVOQUES PAR LES HYDROCARBURES AROMATIQUES	20

3ème PARTIE : ETUDE DE LA POLLUTION DES SEDIMENTS PAR LES HYDROCARBURES DANS L'ESTUAIRE DE LA LOIRE	22
I. - PRESENTATION DE L'ESTUAIRE	22
I.1. - Définition d'un estuaire	22
I.2. - Aspects géographiques et hydrauliques de l'estuaire de la Loire	22
I.3. - Phénomènes sédimentaires et turbidité dans l'estuaire de la Loire	23
I.3.1. - Le bouchon vaseux	23
I.3.2. - La crème de vase	24
I.3.3. - Mise en suspension	25

I.4. - Importance de l'estuaire de la Loire	25
I.4.1. - Navigation	25
I.4.2. - Industries	25
I.4.3. - Tourisme	26
I.4.4. - Pêche et conchyliculture	26
I.5. - Risques de pollution pétrolière dans l'estuaire de la Loire	26
II. - STATIONS ET TECHNIQUES DE PRELEVEMENT DES ECHANTILLONS	27
II.1. - Prélèvement dans l'estuaire externe	27
II.2. - Prélèvement dans l'estuaire interne	27
III. - ANALYSE DES HYDROCARBURES DANS LES SEDIMENTS	28
III.1. - Préparation des échantillons	28
III.1.1. - La lyophilisation	28
III.1.2. - Analyse granulométrique	28
RESULTATS	30
III.1.3. - L'extraction	33
III.2. - Analyse des hydrocarbures aromatiques totaux par chromatographie liquide avec détection en fluorescence (ou chromatographie liquide à haute performance).....	33
III.2.1. - Principe	33
III.2.2. - Matériel	34
III.2.3. - Produits	34
III.2.4. - Calcul des concentrations	34
REMARQUES	35
III.2.5. - Résultats et discussion	36
III.2.5.1. - Distribution quantitative des hydrocarbures aromatiques dans l'estuaire de la Loire	36
III.2.5.2. - Analyses qualitatives et quantitatives spécifiques	42
CONCLUSIONS GENERALES	47
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	49
ANNEXES	51

R E S U M E

Cette étude de la pollution par les hydrocarbures aromatiques dans l'estuaire de la Loire a été faite après la période des crues. L'examen de 33 échantillons de sédiments de surface, par chromatographie liquide, a montré que ce milieu est peu pollué. En effet, on a obtenu pour tout l'estuaire une moyenne de 2,32 mg d'hydrocarbures aromatiques totaux par kg de sédiment sec. Cependant les teneurs sont très variables d'une station à une autre et pour certains sites exposés quotidiennement aux rejets pétroliers, les analyses plus détaillées ont révélé quelques situations préoccupantes. La nécessité de contrôles périodiques dans ces sites reste prioritaire pour la protection et le maintien de l'équilibre de l'écosystème.

°
° °

I N T R O D U C T I O N

Grâce aux 40 000 hectares de zones humides d'eau douce qui l'entourent, la Loire avec ses vasières a toujours eu un rôle nourricier capital pour la façade atlantique où elle est la seule à posséder d'immenses zones de production et de transformation.

La Loire apparaît comme l'estuaire le plus productif de la façade atlantique car il réunit les caractéristiques principales suivantes :

- très grandes surfaces humides d'échanges,
- grand volume d'eau douce,
- grand volume d'eau de mer entrant.

La suppression de l'un de ces facteurs revient pratiquement à supprimer l'important rôle biologique de l'estuaire. Or, depuis longtemps, les problèmes en termes d'équilibre biologique et d'avenir économique de la pêche, y ont été sous-estimés. En effet, tous les travaux effectués dans l'estuaire ont tendu à faciliter la pénétration de la marée qui augmentait le tirant d'eau admissible et l'autodragage du chenal. Aujourd'hui les inconvénients de ces travaux sont nombreux notamment la réduction importante des vasières. Tous ces travaux menés périodiquement dès la fin du 19ème siècle ont eu deux vocations principales :

- vocation commerciale puisque jusqu'aux années 50 la Loire était une route de navigation très importante,
- vocation industrielle dont la situation actuelle de l'estuaire est témoin.

Le développement des industries sur les deux rives de l'estuaire provoque une pollution chimique importante qui a sans doute des effets néfastes sur la faune et la flore de l'estuaire et de toute la façade atlantique. La pollution par les hydrocarbures de l'estuaire de la Loire est particulièrement préoccupante. Elle est essentiellement causée par la raffinerie et le port pétrolier de Donges. Les rejets de la centrale électrique de Cheviré et des autres usines (Nantes, Donges, Paimboeuf, Basse Indre ...) ainsi que l'activité portuaire dans l'estuaire participent activement à cette pollution.

Nous essayons dans ce mémoire d'évaluer cette pollution par les hydrocarbures dans l'estuaire et de faire le point d'une situation qui n'a guère été prise en compte jusqu'alors. En premier lieu nous étudions l'évolution spatiale de la pollution pétrolière au niveau des sédiments des deux rives. Nous nous limitons uniquement aux sédiments vaseux et sablo-vaseux. En second lieu, nous essayons d'identifier les principaux hydrocarbures piégés dans les sédiments et qui peuvent être témoins d'un phénomène de pollution chronique. Il va de soi que toutes les perturbations du système bio-écologique dans l'estuaire de la Loire peuvent avoir des répercussions sur toute la façade atlantique.

A l'échelle mondiale, déjà depuis 1922 on s'est préoccupé de la pollution par les hydrocarbures. C'est cette année^{là} que le Congrès américain a appelé à une conférence internationale pour étudier la protection des océans contre la pollution pétrolière. Depuis cette date des chercheurs se sont orientés vers le domaine, spécialement après les grandes catastrophes causées en mer par les accidents des pétroliers et des forages off-shore. C'est ainsi que la nécessité de contrôler l'accumulation des produits pétroliers dans le milieu marin a suscité de multiples recherches. Plusieurs techniques ont été mises au point pour doser les hydrocarbures dans le milieu marin (sédiments, organismes ...). Du fait de leur concentration préférentielle dans les sédiments, l'analyse des hydrocarbures dans ces substrats constituent un indicateur favorable de pollution pétrolière.

Pour l'étude des hydrocarbures dans l'estuaire de la Loire, nous appliquons la technique de chromatographie liquide. Nous analysons les hydrocarbures aromatiques totaux et nous en identifions ceux qui pourront être les plus toxiques.

1ère PARTIE : CONTAMINATION DU MILIEU MARIN PAR LES HYDROCARBURES

I. - ORIGINE DES HYDROCARBURES DANS LE MILIEU MARIN

I.1. - Nature des hydrocarbures

Du point de vue origine on distingue les hydrocarbures fossiles et les hydrocarbures biologiques (ou biogéniques ou naturels). Les premiers sont ceux qui proviennent des pétroles bruts et des produits raffinés. Les deuxièmes sont synthétisés dans les organismes marins et terrestres.

Les pétroles bruts et les produits de raffinage comprennent généralement 90 p. 100 d'hydrocarbures. Le reste est constitué de composés contenant de l'oxygène, de l'azote, du soufre etc.

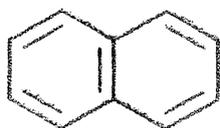
Du point de vue nature, les hydrocarbures peuvent être divisés en trois classes (LACAZE, 1980).

a) Les alcanes ou paraffines : Ils constituent une série d'hydrocarbures allant du méthane (CH_4) jusqu'à des composés ayant 60 atomes de carbone ou plus. Ils peuvent être à chaîne droite ou à chaîne ramifiée.

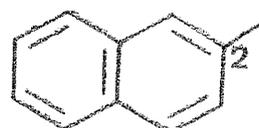
b) Les cycloalcanes ou naphtènes : Ils renferment des formes monocycliques saturées ayant 5 à 6 atomes de carbone tel que le cyclopentane et le cyclohexane. Des alkyl-substitutions sur les cycles sont fréquentes.

c) Les composés aromatiques : Ils sont généralement présents (25 à 50 p. 100) dans les bruts. Ils comptent le benzène et les alkylbenzènes tels que le toluène et les xylènes. Ils comptent également des composés polynucléaires dans les fractions à haut point d'ébullition. Dans le cas d'une pollution pétrolière, ils prennent une importance particulière du fait de leur toxicité vis-à-vis des organismes marins. Nous présentons pour illustration et mémoire les principaux hydrocarbures aromatiques (fig1).

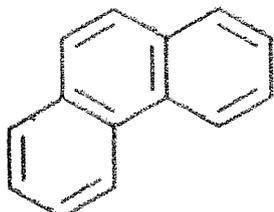
Il est nécessaire, dans le cas d'une étude de pollution par les hydrocarbures, de pouvoir distinguer entre fossiles et biologiques. En effet les produits pétroliers et les bruts comportent une plus grande variété par rapport aux organismes marins. Notamment, ils comportent un grand nombre de cycloalcanes et d'hydrocarbures aromatiques qui jusqu'à présent ne sont pas signalés chez les organismes.



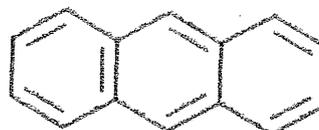
Naphthalène



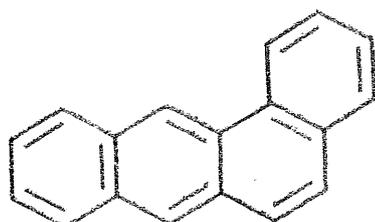
2 - méthyl-naphthalène



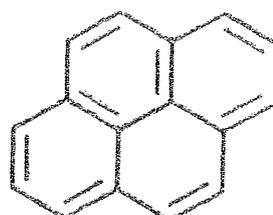
Phénanthrène



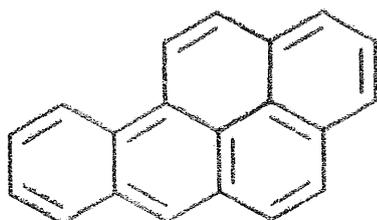
Anthracène



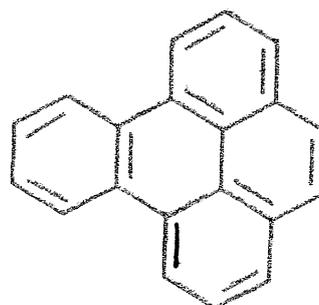
Benzo(a)anthracène



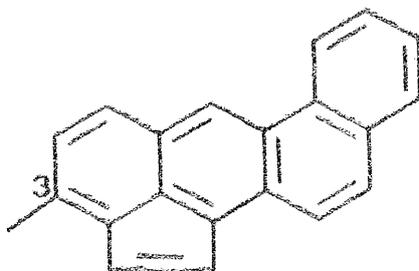
Pyrène



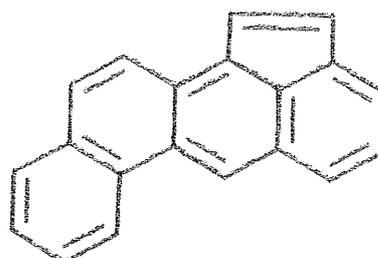
Benzo(a)pyrène



Benzo(a)pyrène

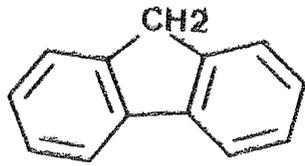


3 - méthylcholanthène

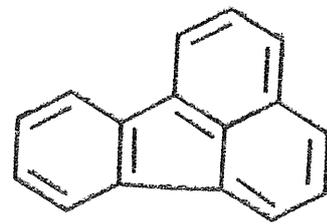


Benzo(j)aceanthrylène (cholanthène)

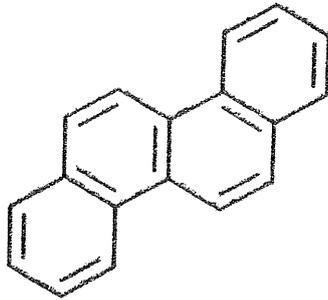
Figure 1. - Structures des principaux hydrocarbures aromatiques (d'après NEFF, 1979).



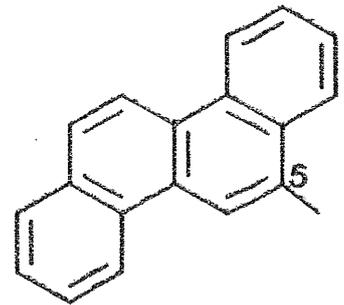
Fluorène



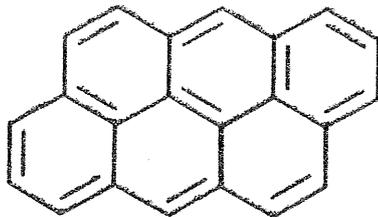
Fluoranthène



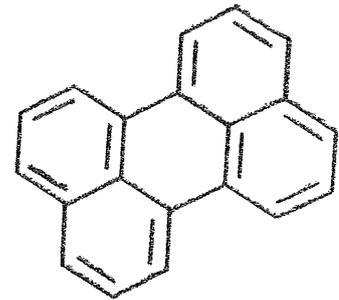
Chrysène



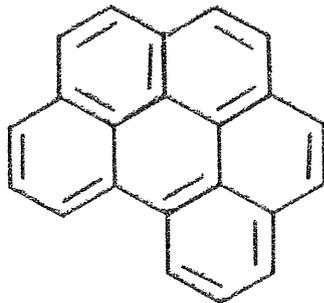
5 - méthylchrysène



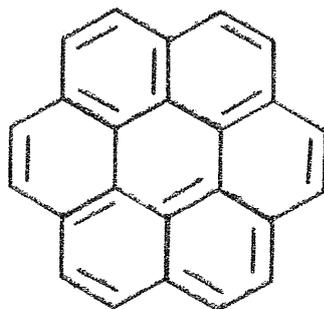
Dibenzo(cd , jk) pyrène



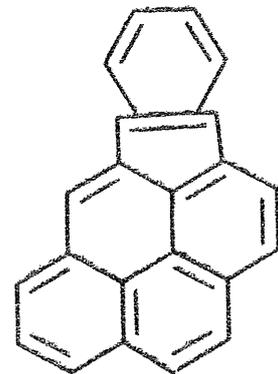
Perylène



Benzo(ghi) perylène



Coronène



Indéno(1,2,3-cd) pyrène

Figure 1 (suite). - Structures des principaux hydrocarbures aromatiques (d'après NEFF, 1979).

I.2. - Principales sources d'hydrocarbures dans le milieu marin

Environ 6 millions de tonnes d'hydrocarbures pétroliers sont déversées annuellement dans le milieu océanique du fait de l'activité humaine (NAS, 1975). Actuellement ce chiffre doit être augmenté suite au développement du marché international des pétroles. Ces hydrocarbures anthropogéniques ne constituent en fait qu'une partie des hydrocarbures présents dans le milieu marin. Viennent s'y ajouter les hydrocarbures biogéniques produits par les organismes marins, ainsi que ceux qui proviennent des suintements naturels à partir des fissures du plateau continental. La plus grande partie des hydrocarbures pétroliers pénètrent dans la mer de manière relativement discrète, dispersés sur des vastes étendues par les fleuves et les rivières.

I.3. - Différents types de pollutions

Deux types de pollutions par les hydrocarbures sont à considérer dans le milieu marin.

I.3.1. - Pollution provoquée par l'activité humaine

Les accidents pétroliers ne sont pas - et de loin - la seule cause de pollution. La cause première est l'apport des continents par les fleuves et les rivières et en second lieu, le déballastage des pétroliers. Ces pétroliers sont obligés de ballaster c'est-à-dire remplir leurs différents réservoirs avec de l'eau de mer pour assurer leur navigabilité lors de leur traversée de retour. En outre, les réservoirs doivent être nettoyés après le déchargement de la cargaison. Le rejet par-dessus bord de déballastage constitue une source de pollution importante de pollution. Pour minimiser celle-ci, un procédé "load on top" (L.O.T.) a été élaboré. Dans ce cas, les eaux polluées sont conservées temporairement à bord pour séparer les produits pétroliers après décantation. Le pétrole récupéré est alors incorporé dans la cargaison suivante. D'après les rapports de la NAS (1975) 80 p. 100 des pétroliers utilisent cette méthode. Les navires n'utilisant pas cette méthode rejettent à peu près un million de tonnes par an. Le rejet des navires utilisant ce procédé L.O.T. dépend du rendement de la compétence du personnel responsable du transport. Il est estimé à 0,13 million de tonne par an. Les déversements annuels provenant d'accidents pétroliers dépendent directement du nombre de ceux-ci et leur importance. On cite le cas du "Torrey Canyon" qui a fait 0,1 million de tonne et l'"Amoco-Cadiz" qui en a rejeté 0,2 million. Les catastrophes en mer lors des exploitations "off-shore" peuvent causer une pollution notable. C'est ainsi qu'en 1979, au golfe du Mexique 0,3 million de tonnes d'hydrocarbures ont envahi l'océan.

I.3.2. - Pollution accompagnant les processus géochimiques

La quantité de pétrole provenant des suintements marins naturels a été évaluée par la NAS (1975) à 0,6 million de tonnes par an. Ce qui représente à peu près 10 p. 100 du flux d'origine humaine. Les déversements naturels sont sous la dépendance des conditions géologiques et géochimiques. Ils émanent aussi bien des gisements exploités que de ceux qui ne le sont pas (LACAZE, 1980). On a observé une corrélation forte entre les zones de suintements notables et l'activité des zones de déformations tectoniques récentes. Ainsi les régions de suintements de Californie et du sud de l'Alaska sont des zones de déformations de l'écorce terrestre et sont soumises à des tremblements de terre importants. Par contre, Ghawar, le grand champ pétrolier du monde localisé sous la plate forme arabe, ne présente pas d'activités séismiques récentes. Par conséquent il ne présente pas de suintement naturel.

Enfin, notons que certains hydrocarbures peuvent provenir des organismes marins. Ils peuvent être ingérés puis métabolisés ou synthétisés par ces organismes.

II. - HYDROCARBURES DANS LES SEDIMENTS MARINS

II.1. - Comportement des hydrocarbures dans les sédiments

II.1.1. - Arrivée dans les sédiments

Une fois déversé le pétrole a immédiatement tendance à s'étaler à la surface de l'eau. Ce processus provoqué par la gravité dépend aussi des caractéristiques physico-chimiques du pétrole (viscosité, densité).

Les qualités physiques de la mer au moment et à l'endroit du déversement jouent un rôle très important dans l'étalement du pétrole. Avec le temps, l'altération modifie les caractéristiques physico-chimiques et on a alors une résistance à l'étalement. Ce processus se freine donc de lui-même.

Les nappes de pétrole peuvent évoluer suivant des processus différents : évaporation, dissolution, émulsification, oxydation et sédimentation. C'est ce dernier processus qui nous intéresse spécialement. La sédimentation est le passage du pétrole de la masse d'eau ou de la surface vers le fond. Elle se présente lorsque la densité des résidus goudronneux excède celle de l'eau de mer.

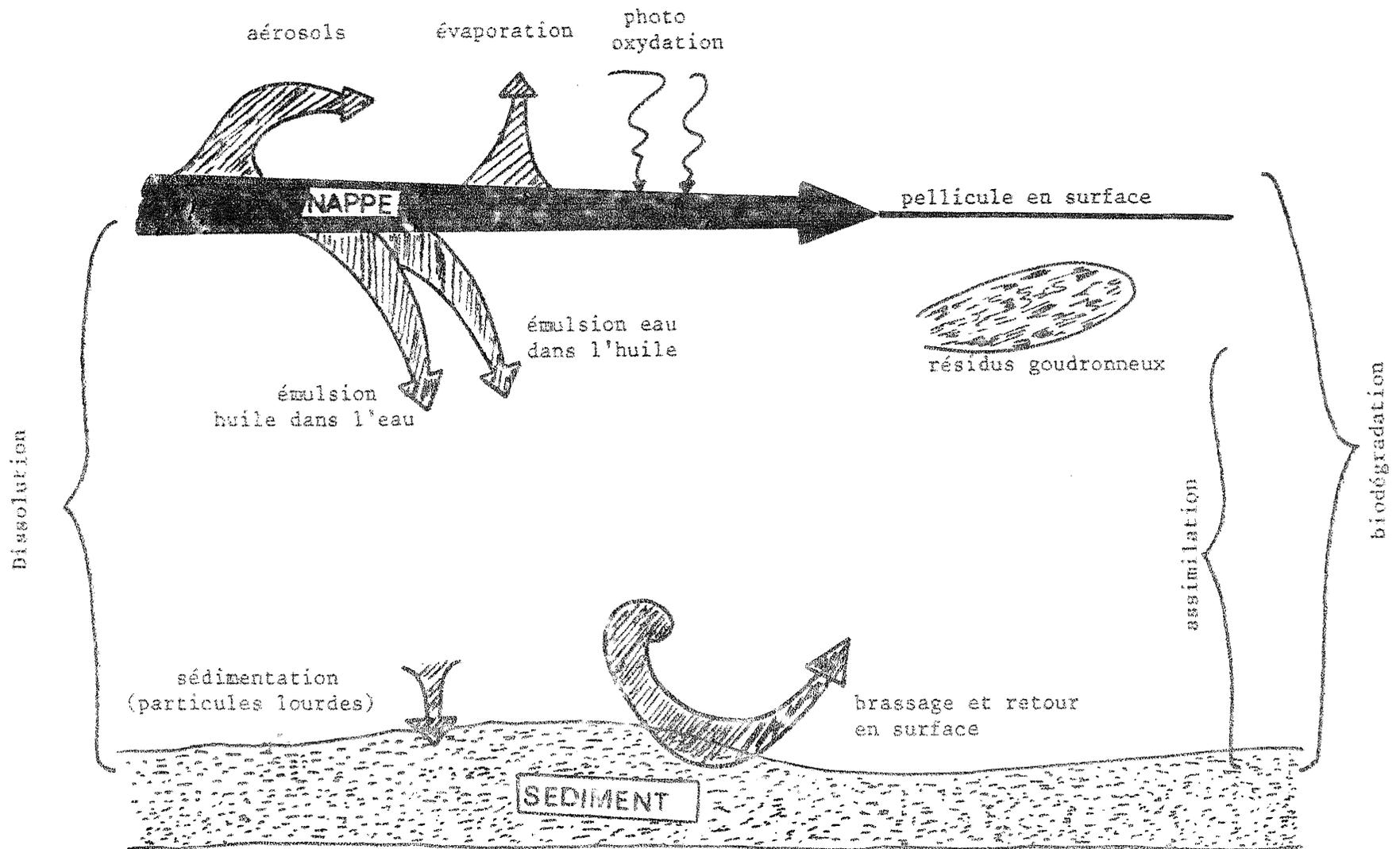


Figure 2. - Evolution du pétrole dans le milieu marin (d'après LCAZE, 1980).

Dans les eaux côtières peu profondes et dans les estuaires, les mouvements turbulents peuvent apporter en surface du matériel sédimentaire en suspension.

Le pétrole se trouve absorbé sur ces matières en suspension, il est entraîné ensuite sur le fond lors de la sédimentation. Certains pétroles bruts et les fractions de distillation les plus lourdes ont des gravités spécifiques très proches de l'unité (LACAZE, 1980). L'incorporation à ces produits de très petites quantités de matières minérales est alors suffisante pour annoncer le processus de dépôt.

Le vieillissement des produits pétroliers avec l'évaporation et la solubilisation des composés de faible poids moléculaire augmentent leur densité (LACAZE, 1980). Les processus d'oxydation et de dégradation combinés à ces modifications aboutissent à la formation des glomérules ou boules de goudron semi-solides qui flottent en surface. Une dégradation plus poussée de ces particules goudroneuses conduit à la formation des formes plus petites et plus denses qui coulent sur les fonds.

II.1.2. - Interstratification d'hydrocarbures dans les sédiments

Sous l'effet des vents, il y a variation des processus de dynamique sédimentaire. Ce qui permet l'accumulation de sable sous la partie supérieure des plages ouvertes aux vents. De ce fait les hydrocarbures déposés à marée descendante peuvent se retrouver interstratifiés dans le sable à la marée montante suivante. Les plages montrant ce phénomène sont constituées de sable grossier fin (OZOUVILLE et al ., 1979). Souvent il a été observé deux couches d'hydrocarbures interstratifiées. La profondeur d'enfouissement était en moyenne de 15 à 20 cm mais pouvait atteindre 70 cm. Ainsi piégés, les hydrocarbures ont tendance à migrer en profondeur dans le sédiment par suite des fluctuations de la nappe phréatique d'eau salée ou du lessivage par l'eau de pluie.

Une remise en suspension des hydrocarbures est possible suite à l'érosion des plages par le vent.

II.1.3. - Migration des hydrocarbures dans les sédiments

Dans le cas d'une plage de sable polluée, constituée de sable grossier ou de galets et à faible niveau énergétique, il n'y a pas d'interstratification. On observe plutôt une percolation très rapide du pétrole sous plusieurs dizaines de centimètres de profondeur (OZOUVILLE et al ., 1979). Cette migration peut être favorisée par une viscosité faible.

Piégé dans les sédiments, le pétrole aussi bien interstratifié que percolé subissait un mouvement de migration dû aux fluctuations de la nappe phréatique d'eau salée et au déferlement des vagues dans l'estran. Ce mouvement est plus ou moins rapide selon la granulométrie du sédiment.

II.2. - Concentration des hydrocarbures dans les sédiments

La concentration des hydrocarbures dans les sédiments marins présentent d'importantes variations. Les eaux côtières non polluées et les sédiments prélevés au large des côtes contiennent 1 à 4 ppm en poids sec d'hydrocarbures, moins de 100 ppm dans les sédiments côtiers jusqu'à 12 000 ppm dans les régions très polluées (LACAZE, 1980). Ces analyses ne permettent généralement pas de distinguer les hydrocarbures biogéniques des hydrocarbures pétroliers. BLUMER et SASS (1972) décrivent cependant une technique de distinction après l'étude de la stratification des sédiments fortement pollués de la baie de Buzzard. Ils déterminent que les matériaux recueillis à des profondeurs supérieures à 7,5 cm, contiennent peu ou pas d'hydrocarbures pétroliers, alors que les strates de surface en renferment abondamment.

Les sédiments de surface contiennent des hydrocarbures à point d'ébullition des produits pétroliers, tandis que les sédiments plus profonds présentent une prédominance en composés à points d'ébullition supérieurs à ceux des hydrocarbures fossiles.

La concentration des hydrocarbures dans les sédiments est souvent plus grande que celle dans l'eau (NEFF, 1979). Du fait de leur hydrophobie et leur faible solubilité, les hydrocarbures sont en concentration très élevée dans les fractions organiques et inorganiques en suspension comparée à celle dans la colonne d'eau qui les abrite. Ces matériaux en suspension sédimentent progressivement avec les hydrocarbures qu'elles ont absorbés.

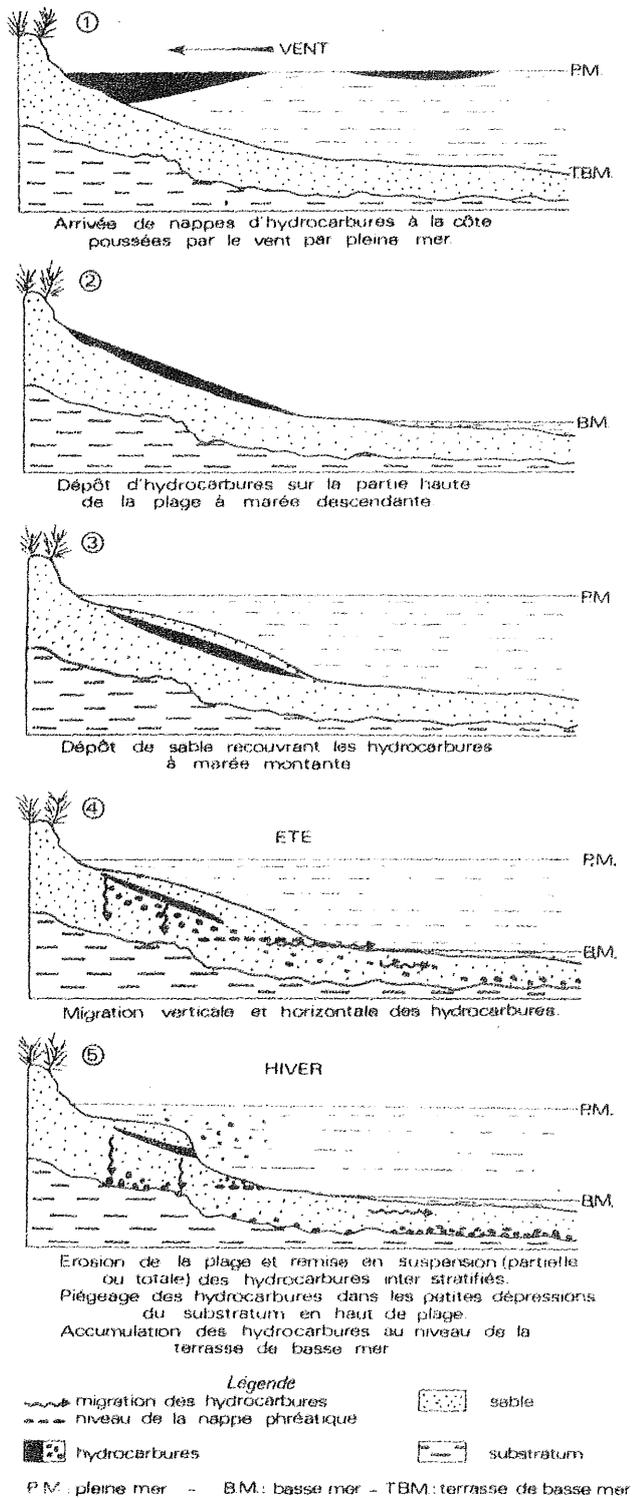


Figure 3. - Comportement des hydrocarbures sur une plage : interstratification et migration (d'après Ozouville, 1979).

Dans les estuaires, la floculation des particules argileuses en suspension se produit à mesure que le gradient de salinité croît (NEFF, 1979). Une fois déposés dans les sédiments, les hydrocarbures sont moins soumis aux oxydations chimiques et biologiques, en particulier quand le sédiment est anoxique. Ainsi les hydrocarbures tendent à des hautes concentrations et à une persistance entière.

Du fait de leur plus grande persistance dans les sédiments que dans l'eau, les hydrocarbures y sont à des concentrations toujours plus importantes. Ainsi la concentration dans les sédiments peut être parfaitement utilisée comme indice de contamination du milieu à étudier. C'est à quoi nous allons procéder dans l'estuaire de la Loire.

II.3. - Devenir des hydrocarbures dans les sédiments

II.3.1. - Biodégradation et dissolution

LACAZE (1980) rapporte que des études effectuées dans la baie de Buzzard après un déversement accidentel ont montré une rémanance considérable des hydrocarbures dans les sédiments marins. Le taux de décomposition pour les hydrocarbures ramifiés et cycliques sont encore plus bas que pour les formes normales. La biodégradation est particulièrement faible sous la surface du sédiment. Celui-ci devient alors un véritable réservoir à "fractions toxiques" où s'accumulent partiellement les hydrocarbures aromatiques à bas point d'ébullition. Les études dans la baie de Buzzard ont prouvé deux résultats trouvés par BLUMER et SASS (1972) :

- la disparition du pétrole dans le sédiment résulte de sa biodégradation et sa dissolution,
- cette dissolution est quantitativement plus importante.

On a constaté en effet une augmentation relative, en une année, des composés les plus fortement substitués du benzène et du naphthalène aux dépens de leurs homologues moins élevés et plus solubles.

Il est difficile d'évaluer quantitativement la dispersion des hydrocarbures dans les sédiments de l'environnement marin et en particulier estuarien car un grand nombre de paramètres physiques et biologiques interviennent à partir du moment où le pétrole a commencé à se répandre dans le milieu marin.

II.3.2. - Processus naturel de décontamination

Dans le cas d'un estuaire, il existe souvent un processus naturel de décontamination. Ce processus est lié à deux facteurs essentiels : la nature du sédiment et l'hydrodynamisme (vagues, houles, courants ...) plus ou moins prononcé de la zone d'estuaire. Les sédiments vaseux constituent un piège aux hydrocarbures. Ainsi le processus de décontamination n'y est pas observé. L'hydrodynamisme (en particulier la marée et son courant) de la zone d'estuaire permet une décontamination favorable des sables fins non vaseux. La décontamination est parfaite dans le cas d'un sédiment sableux et la présence d'un hydrodynamisme prononcé (MOREL et COURTOT, 1979). Cependant, elle est freinée par l'existence de la vase. Le caractère abrité ou battu du secteur considéré a aussi une importance considérable dans le phénomène de décontamination. C'est ainsi que la pollution des sédiments par les hydrocarbures dans les zones semi-fermées demeure notable pour longtemps.

II.3.3. - Pénétration des hydrocarbures dans les chaînes alimentaires

La pénétration des hydrocarbures dans les chaînes alimentaires marines est clairement démontrée par leurs teneurs importantes dans des nombreuses espèces aquatiques. Les hydrocarbures s'accumulent dans les tissus riches en lipides endogènes (FERAL et al. cités in LACAZE, 1980). En milieu marin, le pétrole peut être absorbé directement par les organismes ou indirectement par l'intermédiaire d'une nourriture contaminée. Après son ingestion il sera, selon les cas, stocké, métabolisé ou excrété. Des travaux récents portant sur le métabolisme et sur les modifications des hydrocarbures pétroliers chez les poissons et les invertébrés marins indiquent que les hydrocarbures aromatiques et les hydrocarbures paraffiniques sont dégradés par ces organismes (LACAZE, 1980). Certains invertébrés marins peuvent éliminer les hydrocarbures aussitôt après leur ingestion. Il semble par contre que d'autres invertébrés, certains phytoplanctons et zooplanctons ne sont pas capables de dégrader ces composés qui restent alors présents dans ces organismes longtemps après ingestion.

../..

III. - APERCU SUR LES DIFFERENTES TECHNIQUES D'ANALYSE DES HYDROCARBURES DANS LES SEDIMENTS

Plusieurs techniques existent aussi bien pour la quantification que pour l'identification des hydrocarbures en milieu marin dans les sédiments ou la matière vivante. Nous ne faisons ici qu'un passage en revue des différentes techniques et nous nous limitons à décrire en détail la chromatographie liquide de haute performance (HPLC), technique utilisée pour nos analyses. Ainsi pour la mesure des hydrocarbures nous citons :

III.1. - La spectrofluorimétrie

C'est une technique de détection des hydrocarbures basée sur le principe de fluorescence. En effet, les hydrocarbures aromatiques ont la propriété d'émettre un rayonnement quand ils sont excités par un faisceau lumineux de longueur d'onde convenable. Le signal de fluorescence, détecté par un spectrofluorimètre est proportionnel à la concentration de l'hydrocarbure correspondant dans la solution. Le spectre est différent pour chaque hydrocarbure. C'est une méthode d'emploi très général. Elle peut avoir, surtout pour les produits organiques tels que les hydrocarbures, une très grande sensibilité. Elle présente enfin l'avantage d'être une technique rapide.

III.2. - La chromatographie gazeuse

Le choix de la technique de chromatographie est aussi bien influencé par la bonne détection que par la bonne séparation des hydrocarbures à analyser. D'ailleurs la large majorité des matières organiques dans les échantillons environnementaux sont analysés par chromatographie gazeuse. Ceci est dû probablement à la grande sensibilité obtenue par les détecteurs.

Un système de chromatographie gazeuse typique consiste à une colonne capillaire d'environ 0,25 mm de diamètre et quelques mètres de longueur, un système de contrôle de température et un système de détection. La phase mobile est constituée d'un gaz vecteur qui passe à travers la colonne en un débit uniforme préalablement réglé ; il transporte les hydrocarbures devant le système de détection. L'approvisionnement, en échantillons, présentés sous forme d'extrait liquide, se fait en avant de la colonne par injection à travers un septum. Le volume injecté est de quelques micro-litres.

Cette technique est principalement destinée à analyser certains hydrocarbures présents en quantité notable dans les échantillons lors d'une pollution récente. Cependant elle nécessite au préalable la séparation entre hydrocarbures saturés et aromatiques. Pour ces derniers on ne peut rechercher à l'aide de la chromatographie gazeuse que les naphthalènes, les phénantrènes, les dibenzothiophènes et leurs biomères méthyls et diméthyls.

Dans les résidus subsistants après biodégradation d'un pétrole, compte tenu de la complexité des échantillons contenant des milliers d'isomères alkyls aromatiques, la résolution des colonnes est insuffisante et cette technique n'est plus d'aucun secours.

III.3. - Couplage chromatographie gazeuse - spectrométrie de masse

Une des plus puissantes techniques disponibles pour l'identification spécifique des matériaux organiques, notamment des hydrocarbures, dans les échantillons environnementaux est la spectrométrie de masse. C'est dans cette intention qu'elle est souvent directement couplée à la chromatographie gazeuse. Ce couplage permet aussi bien de confirmer la présence et la concentration des produits trouvés par chromatographie que d'identifier d'autres. Le spectromètre de masse sépare les molécules polaires des atomes. La molécule organique est ionisée et fragmentée. Le spectromètre de masse enregistre la quantité et le nombre de masse des fragments chargés pour engendrer un spectre à partir duquel la molécule originale peut être identifiée.

Aucune de ces techniques n'est finalement adaptée pour doser en routine plusieurs centaines d'échantillons pour un éventuel contrôle continu du milieu. C'est de là que vient l'intérêt de la chromatographie liquide car en fait le couplage CG/MG s'est avéré trop coûteux et la chromatographie gazeuse sur colonne capillaire n'est pas adaptée pour un suivi de la pollution à long terme par les hydrocarbures aromatiques.

D'autres techniques telles que la spectrographie d'absorption ultraviolette et visible ont pu caractériser des polluants pétroliers.

III.4. - La chromatographie liquide sur colonne HPLC

Le principe, le processus opératoire et le calcul des résultats de cette technique sont détaillés ultérieurement dans la partie expérimentale de ce mémoire.

La chromatographie liquide est destinée essentiellement à estimer les hydrocarbures aromatiques. Elle est de ce fait significative pour l'évaluation des hydrocarbures fossiles donc adaptée pour le suivi à long terme d'une pollution pétrolière. En effet les teneurs en aromatiques biogènes sont très faibles et parmi les hydrocarbures fossiles, cette technique tient en compte précisément des plus toxiques pour l'écosystème.

Pour un échantillon donné, on peut, sur le profil chromatographique obtenu, apprécier le nombre de cycles aromatiques, ceci nous permet d'être mieux orientés dans la sélection des sites les plus menacés et d'y procéder à une analyse qualitative détaillée.

La chromatographie liquide est une technique très sensible. Nous avons pu obtenir pour certains hydrocarbures des seuils de sensibilité au dixième du microgramme par kilogramme de sédiment sec.

../..

2ème PARTIE : EFFETS DES HYDROCARBURES SUR LES ORGANISMES MARINS

INTRODUCTION

Dans cette partie nous évoquons les principaux effets que peut avoir une pollution pétrolière aiguë ou chronique sur les organismes marins. Puisque nous étudions la pollution par les hydrocarbures au niveau des sédiments, nous sommes particulièrement intéressés par les organismes benthiques et tous ceux qui s'approchent temporairement du fond. Pratiquement tous les organismes marins que nous citerons passent au moins un stade de leur vie à l'état benthique (oeuf, larve ou adulte).

En plus des effets de la pollution, nous évoquons la sensibilité de ces organismes à la toxicité des hydrocarbures et les principaux facteurs naturels susceptibles d'y agir. Ces facteurs sont principalement la température et la lumière.

I. - TOXICITE DES PRODUITS PETROLIERS

Il est généralement admis que les hydrocarbures aromatiques sont responsables des effets toxiques des pétroles et des produits raffinés. L'importance relative des différents hydrocarbures aromatiques vis-à-vis de la toxicité n'est pas clairement définie. LACAZE (1980) indique que la toxicité augmente avec le poids moléculaire. Elle est maximale avec les composés possédant 4 et 5 cycles.

Plusieurs chercheurs ont prouvé que les hydrocarbures aromatiques mono et binucléaires interviennent beaucoup dans la toxicité. Ils observèrent des corrélations entre les effets néfastes et les concentrations en hydrocarbures aromatiques des tissus. Du fait de leur solubilité très peu élevée les hydrocarbures aromatiques polynucléaires contribuent probablement peu à la toxicité aiguë des solutions de pétrole dans l'eau. Cependant ils sont susceptibles à long terme de provoquer des dommages non négligeables s'ils s'accumulent à des concentrations notables dans les tissus des organismes. Il serait toutefois prématuré de conclure que les hydrocarbures aromatiques sont les seuls responsables de la toxicité. La présence et la toxicité des dérivés polaires ou de produits polaires d'oxydation des hydrocarbures pétroliers ne sont pas généralement prises en compte car ces composés sont les plus difficiles à identifier et à doser. Il existe des différences de toxicité entre les produits pétroliers. C'est ainsi que les extraits pétroliers sont généralement

plus toxiques que les pétroles bruts. Les extraits pétroliers proportionnellement les plus riches en aromatiques sont aussi les plus toxiques (NEFF, 1979). Ils produisent des effets toxiques à des concentrations inférieures à un milligramme par litre. Les produits raffinés outre leurs concentrations en hydrocarbures aromatiques généralement plus importantes, sont généralement moins visqueux que les pétroles bruts. Ainsi pour atteindre des concentrations toxiques, ils nécessitent un brassage moindre.

Dans des conditions standard il est possible de comparer différents produits entre eux. C'est ainsi qu'OTTAWAY en 1978 (cité in LACAZE, 1980) a observé des grandes différences entre les toxicités de 20 pétroles bruts vis-à-vis du gastéropode Littorina littoralis. Il a trouvé que les pétroles les plus toxiques - tout au moins à court terme - sont ceux qui possèdent les plus importantes quantités d'hydrocarbures à bas point d'ébullition.

II. - INFLUENCE DE LA POLLUTION PAR LES HYDROCARBURES SUR LES ORGANISMES MARINS

II.1. - Les poissons

II.1.1. - Impact sur la physiologie et la biologie des poissons

Les effets néfastes des hydrocarbures se sont traduits par plusieurs anomalies physiologiques. Nous en citons dans ce paragraphe les plus importants.

Des anguilles pêchées après la contamination par les hydrocarbures du milieu estuarien ont présenté une prolifération anormale des ionocytes (cellules à chlore) et des cellules à mucus au niveau des branchies. Dans les ovaires, des inclusions intracytoplasmiques de substances basophiles reflètent probablement l'accumulation des hydrocarbures. Les noyaux ovocytaires montrent des signes de psycnose (chromatine reticulée, nucléoles hypertrophiés). La nécrose de nombreux follicules va en s'accroissant et provoque après 3 mois une dégénérescence complète des ovocytes. On a remarqué que l'interréal est fortement stimulée. Ce qui s'est traduit par une hypertrophie glandulaire, accroissement des capacités corticostéroïdegeniques et augmentation du taux plasmatique du cortisol. Les poissons présentent, après 8 mois après la

..//..

contamination de leur milieu, des signes d'épuisement, Cette réaction endocrinienne a toutes les caractéristiques d'une réponse à un stress intense et de longue durée (LOPEZ et al ., 1979).

Chez les poissons plats (plies, soles, limandes) l'impact de la pollution s'est traduit par une absence de recrutement. En effet, pendant une année à partir de la pollution aiguë affectant leur milieu, il n'y a pas eu d'apparition de juvéniles. On pense à la possibilité de mortalité larvaire importante. Un ralentissement de croissance a été observé en particulier chez la plie (CONAN et FRIHA, 1979). Les sujets observés ont fait le plus souvent l'objet d'altérations morphologiques de plusieurs types. DESAUNAY (1979) a observé une érosion des nageoires. Il s'agit d'une irrigation excessive des nageoires qui deviennent alors sanguinolentes. Toute une partie des nageoires se trouve détruite, la membrane intermédiaire et les rayons osseux eux-mêmes étant érodés. Chez les plies, l'altération habituelle porte sur la partie postérieure du poisson et sur la pectorale en contact avec le fond. On a aussi remarqué chez les poissons plats une crispation des nageoires. Ce syndrome apparaît soit en même temps que l'érosion soit après et évoque une reconsolidation. Les nageoires semblent "cassées". Des flexions des rayons se produisent sur presque toute la longueur de la nageoire.

Chez les gadidés, la caudale est érodée en premier lieu.

Dans l'estuaire de la Loire AWAD (1979) a trouvé que la teneur en hydrocarbures chez les poissons varie peu suivant les saisons. C'est ainsi qu'elle est minimale en période d'étiage et maximale en période de crue pour tous les groupes (poissons plats, poissons maigres, poissons gras).

II.1.2. - Sensibilité des différents stades de développement à la toxicité des hydrocarbures

Des oeufs appartenant à trois espèces de poisson (Cyprinus variegatus, Fundulus heteroclitus et Fundulus simulus) ont été soumis pendant 8 jours à 10 mg/l de fuel n° 2 contenant 2 ng/l de composés naphthaléniques et à 20 mg/l d'un autre pétrole contenant 0,3 mg/l de ces composés. Les oeufs des différentes espèces furent détruits. Par contre pour des concentrations moitié moindre, la moitié des éclosions avait lieu.

Les effets sont alors proportionnels au contenu en composés naphthaléniques du fuel et du pétrole (LACAZE, 1980).

Chez des alevins de saumons roses (Onchorynchus gorboscha) exposés pendant 10 jours à des concentrations de 1 à 6 mg/l de pétrole brut, on a noté que la croissance des alevins évaluée 50 jours après la période d'exposition est inversement proportionnelle aux concentrations en hydrocarbures.

Du pétrole a été incorporé à la nourriture des truites non mûres afin d'étudier l'influence éventuelle de ce traitement sur la reproduction de ces poissons. Les oeufs provenant des parents nourris avec une nourriture polluée sont contaminés par les hydrocarbures. Par contre, ceci ne semble pas avoir d'incidence sur l'éclosion et sur la survie des alevins.

II.2. - Les crustacés

II.2.1. - Effets des hydrocarbures sur les stades de développement

La survie d'une espèce dépend de la survie de chacun de ses stades de développement. Généralement les oeufs sont considérés comme les plus résistants aux produits pétroliers que les autres stades car ils sont protégés par leurs enveloppes chorioniques. Des études récentes ont montré que les sensibilités des larves et des jeunes varient considérablement, la sensibilité dépendant des stades de développement et des espèces considérées. C'est ainsi que le stade 1 des larves de Homarus americans est plus sensible que le stade 4 (LACAZE, 1980).

Il semble que les animaux les plus sensibles au pétrole sont les larves de crustacés. Les larves de la crevette Pandalus hypsinotis sont en période de mue, environ 5 fois plus sensibles qu'en période d'intermue. La résistance est réduite durant la mue car avant ce processus, il y a augmentation de la perméabilité et prise rapide de fluide (pollué et riche en toxiques). Ce qui constitue une pression hydrostatique suffisante pour déchirer l'endosquelette. Les organismes qui présentent une mue sont donc plus vulnérables au pétrole.

II.2.2. - Effets sur la nutrition et la reproduction

LACAZE (1980) indique que des concentrations en hydrocarbures totaux et en aromatiques totaux provoquent une diminution de la croissance ou de la survie chez les crustacés. Il indique aussi que de faibles concentrations d'hydrocarbures pétroliers, principalement de composés aromatiques, sont capables de modifier les activités liées à la reproduction et à la nutrition. Chez les crabes, par exemple, de très faibles concentrations en kérosène ou naphthalène peuvent supprimer la réponse aux stimuli chimiques associés à l'alimentation. Chez ces mêmes crustacés, des concentrations faibles en hydrocarbures provenant d'un pétrole brut inhibent les chemorecepteurs contrôlant les activités nutritionnelles et la parade sexuelle.

II.3. - Les algues

D'une manière générale, les dégradations constatées dans les ceintures d'algues sont fonction de la durée de contact avec le mazout plutôt que leur sensibilité spécifique. Ainsi FLOCH et DIOURIS (1979) ont trouvé que les algues les plus touchées sont celles des niveaux supérieurs des roches abritées (Pelvetia, Fucus), c'est-à-dire celles situées entre les pleines mers de mortes eaux et les pleines mers des vives eaux.

Le pétrole agit progressivement sur les algues. Son action étant faible lors des deux premières semaines, devient de plus en plus accusée. Dans le cas d'une pollution accidentelle, l'effet de celle-ci se prolonge jusqu'à 8 mois au moins.

Les premières réactions des algues à la pollution par le pétrole se manifestent par des signes de détérioration variables suivant les groupes. Le plus souvent on assiste à un changement de couleur du thalle. C'est ainsi qu'on assiste à un verdissement chez les algues brunes, un blanchissement chez les vertes et un virage à l'orange chez les rouges. Ce sont en fait des signes classiques visibles à la mort des tissus. Il arrive quelques fois qu'on n'a aucun signe visible, dans ce cas des observations plus détaillées permettent de voir un affaiblissement de la fixation du thalle au substrat.

Les constatations faites sur le terrain ne permettent pas d'établir un ordre de sensibilité des algues. Ceci ne peut se faire qu'à pollution équivalente, chose qui n'est pas réalisée sur le terrain. On ne peut donc pas faire une comparaison de sensibilité à la toxicité comme c'était fait pour les poissons et les crustacés.

II.4. - Les huîtres

Chez les huîtres plates et creuses ayant fait l'objet d'un suivi suite à une pollution accidentelle, plusieurs constatations ont été faites. Au niveau histologique on a observé des lésions. Celles-ci pourraient correspondre à une nécrose cellulaire, épithéliale ou gonadique. Elle est particulièrement prédominante dans le tube digestif puis les zones interstitielles et les gonades. Ces lésions sont toujours identiques chez les huîtres plates et les creuses. BALOUET et PODER (1979) ont montré que les huîtres transférées sont plus atteintes que les huîtres gardées dans leur milieu déjà contaminé. Ceci est expliqué par le stress supplémentaire, facteur dont l'action paraît prolongée pendant plusieurs mois. La pollution a provoqué chez les deux espèces d'huîtres une irrégularité des indices gonadiques, voire une absence de ponte aussi bien chez les lots transférés que chez les témoins. Ces faits sont associés à la présence d'altérations histologiques dégénératives dans la gonade génitale.

Quinze jours après l'accident de l'"Amoco-Cadiz" devant les côtes bretonnes, MICHEL et al. (1979) ont montré que les huîtres dans les abers ne sont pas décontaminées. Cependant dans certains points de la côte où on a observé un phénomène de décontamination, ^{les huîtres étaient saines.} Ceci met en évidence la relation qui lie étroitement l'état de pureté des huîtres (animaux filtreurs) aux conditions du milieu où elles se trouvent.

II.5. - Autres organismes benthiques

Les communautés du macrobenthos, constituées d'animaux sédentaires ou fixés généralement assez stables dans la composition spécifique, sont des témoins permanent de l'environnement. L'importance de ces organismes vient du fait qu'ils constituent un des principaux maillons de la chaîne trophique dans le milieu marin.

Une pollution pétrolière peut avoir des effets sur la répartition spatiale de ces organismes. Elle affecte ainsi la densité et la biomasse existante. Dès les premiers jours on assiste à un phénomène de mortalité sélective. Ceci est principalement sous l'influence des hydrocarbures aromatiques. Les principales victimes sont les amphipodes et quelques espèces de mollusques (CABIOCH et al., 1979).

Après cette phase initiale, on entre dans un phénomène de pollution chimique. De nombreuses espèces reprennent leurs cycles de vie normale. Particulièrement, on remarque une prolifération des polychètes opportunistes. Il semble que les stades larvaires du polychète Neautes arenocerodontata sont les organismes benthiques les plus résistants (LACAZE, 1980). Contrairement à ces vers, le retratement d'autres espèces demeure longtemps perturbé.

III. - SENSIBILITES COMPAREES DES ORGANISMES MARINS

Des études dans des conditions technologiques différentes portant sur le même type d'hydrocarbure pétrolier ont été effectuées. On a trouvé des CL 50 du même ordre, ce qui laisse penser que les sensibilités de la plupart des organismes vis-à-vis de la toxicité des hydrocarbures sont voisines. La plus récente est une étude faite au laboratoire sur 27 espèces de poissons et d'invertébrés marins. Une bonne comparaison de sensibilité de ces différentes espèces est alors possible car on a utilisé des méthodes et des températures similaires. Les poissons et les crevettes sont généralement parmi les espèces les plus sensibles. Les animaux intertidaux sont les plus tolérants. Ces derniers peuvent s'isoler temporairement du milieu contaminé au moins jusqu'à ce que les concentrations dans ce milieu correspondent à un niveau supportable.

Les poissons et les crevettes d'eau froide semblent avoir une sensibilité plus importante que les espèces correspondantes de climats plus chauds. Bien qu'elles existent ces différences de sensibilité ne sont pas très importantes. Les espèces d'eau froide peuvent apparaître plus sensibles car les températures plus basses augmentent la persistance des hydrocarbures toxiques. En effet, LACAZE (1980) a indiqué après des expériences menées au laboratoire que la toxicité est plus faible pour des températures plus élevées.

L'action de la lumière est aussi importante sur la toxicité. L'augmentation de la toxicité des hydrocarbures dans le milieu marin est générale lorsque ces derniers sont soumis à une illumination artificielle ou naturelle. Ce phénomène a été récemment mis en évidence chez les poissons, les invertébrés et les algues.

IV - CANCERS DES ORGANISMES MARINS PROVOQUES PAR LES HYDROCARBURES AROMATIQUES

Il a été découvert depuis quelques années que certains hydrocarbures aromatiques peuvent provoquer un cancer. Des corrélations ont été élaborées entre le "cancer professionnel" ou toute autre exposition aux hydrocarbures aromatiques et l'indice de cancer chez l'homme. Cependant, il a été démontré que les aromatiques ne sont pas tous cancérigènes et entre ceux qui le sont, la cancérigénéité varie. Ce sont les aromatiques à 4, 5 et 6 cycliques qui ont les plus hauts degrés de cancérigénéité (NEFF, 1979).

Ce degré de cancérigénéité est relié à la structure et à la réactivité de la plus grande partie des métabolites. En plus, il est possible que les alkylations modifient substantiellement la cancérigénéité des hydrocarbures. La position des substituants dans ce cas est extrêmement importante.

En 1976, NEWMAN (cité in NEFF, 1979) a comparé l'activité cancérigène de 12 monométhylbenz (a) anthracènes. Il a trouvé que le 7 - méthylbenz (a) anthracène était le plus actif. Le 6-, 8- et 12 - méthyl isomères étaient peu actifs et tous les autres étaient inactifs.

Des résultats similaires ont été obtenus avec les méthylchrysènes par HECHT et al., en 1976 (cité in NEFF, 1979). Le 5 - méthylchrysène a prouvé une haute activité cancérigène égale ou plus grande que celle du benzo (a) pyrène. Le 2 - méthylchrysène avait une activité modérée et les autres méthylchrysènes étaient inactifs.

NEFF (1979) a remarqué que la sensibilité des organismes à la cancérogenèse des hydrocarbures varie beaucoup. Ceci peut s'expliquer par les différences interspécifiques des niveaux d'activité des MFO - Cytochrome P 450 (système d'enzymes pour l'activation métabolique des hydrocarbures), de la stéréochimie des réactions catalysées par les enzymes des différentes espèces et du taux auquel les métabolites actifs sont convertis en produits moins actifs. Bien que beaucoup d'organismes marins possèdent les systèmes d'enzymes indispensables pour l'activation métabolique des hydrocarbures, il reste tout à fait incertain dans plusieurs cas si ces enzymes produisent les mêmes métabolites que ceux produits par les enzymes des mammifères.

3ème PARTIE : ETUDE DE LA POLLUTION DES SEDIMENTS PAR LES
HYDROCARBURES DANS L'ESTUAIRE DE LA LOIRE

I. - PRESENTATION DE L'ESTUAIRE

I.1. - Définition d'un estuaire

Dans un article intitulé "qu'est-ce qu'un estuaire, le point de vue physique" PRITCHARD (1967) a écrit : "Un estuaire est une masse d'eau côtière semi-fermée qui a une libre ouverture avec la mer et dans laquelle, l'eau de mer est notablement diluée avec l'eau douce issue du drainage continental".

On peut noter que l'estuaire de la Loire s'accorde parfaitement avec cette définition, aussi bien sur le fait qu'un estuaire est une masse d'eau côtière semi-fermée que celui de la libre connection avec la mer du large.

I.2. - Aspects géographiques et hydrauliques de l'estuaire de la Loire

La Loire est le plus long fleuve de France (1012 km) et son bassin couvre 115 000 km² (environ le cinquième de la France). Elle débouche sur l'Atlantique entre la pointe de Chemoulin au nord et la pointe de Saint-Gildas au sud. Son estuaire d'environ 60 km de longueur commence à Nantes. Il peut être divisé en deux parties ; le pont de Saint-Nazaire est la limite entre les deux estuaires :

a) Estuaire interne de Nantes à Saint-Nazaire. Cet estuaire est lui-même divisé en trois secteurs :

- . Secteur de transition : de Saint-Nazaire à Donges - Paimboeuf,
- . Secteur intermédiaire : de Donges - Paimboeuf à la Martinière,
- . Secteur endigué : de la Martinière à Nantes.

b) Estuaire externe de Saint-Nazaire à l'Océan.

Généralement la côte sud de l'estuaire est basse, formée de dunes, parfois de rochers. Son aspect diffère assez nettement de celui de la côte nord caractérisée par des pointes rocheuses entrecoupées de plages.

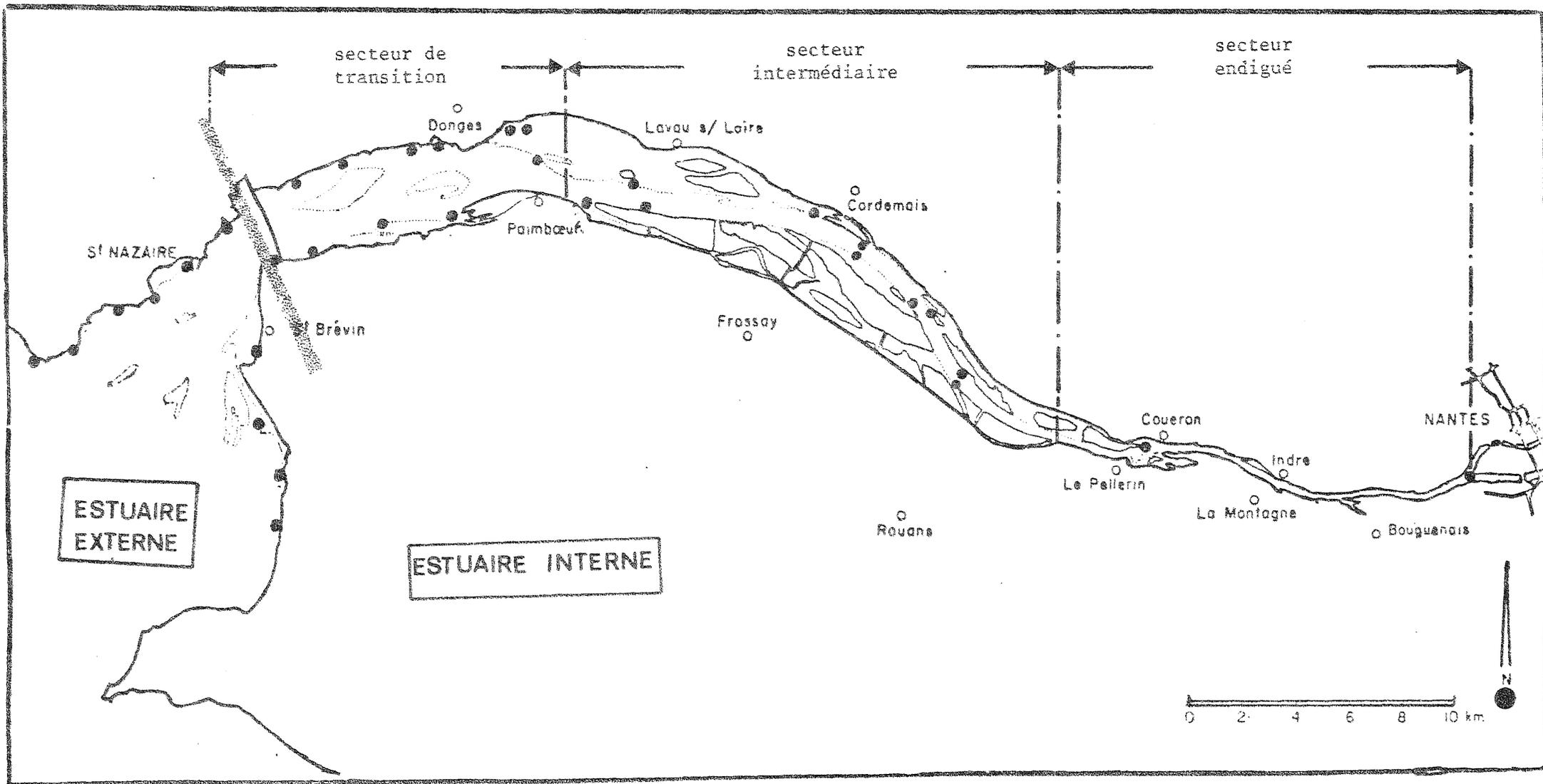


Figure 4. - Présentation morphologique de l'estuaire de la Loire.

La topographie des fonds de l'estuaire externe est caractérisée par la présence de deux chenaux principaux :

- le chenal nord qui reçoit au jusant la plus grande part des flux d'eau douce. Il vient de Donges, passe par Saint-Nazaire et se dirige au niveau de la pointe de L'Eve vers le sud-ouest de l'estuaire. Ce chenal correspond à la zone la plus profonde ;

- le chenal sud qui reçoit surtout le courant du flot, moins profond, vient du sud-ouest de l'estuaire (juste au nord de la pointe de Saint-Gildas) et se dirige vers les Brillantes entre Donges et Paimboeuf.

I.3. - Phénomènes sédimentaires et turbidité dans l'estuaire de la Loire

La Loire est le fleuve le plus irrégulier de France à cause de sa topographie et son régime essentiellement pluvial. Elle est caractérisée par des étiages et des crues d'amplitude très variable. En effet, son débit varie considérablement : 6 000 m³/s en période de crue en 1910 contre 75 m³/s en année de sécheresse telle que 1976 (LE DOUAREC, 1978). L'une des caractéristiques de l'estuaire de la Loire est la présence d'une formation à densité très élevée de matière en suspension.

I.3.1. - Le bouchon vaseux

C'est CALLENNE (1974) qui a bien étudié les accumulations turbides de l'estuaire de la Loire. Il a défini le bouchon vaseux comme suit : "Le bouchon vaseux est une zone de turbidité élevée, produite par une concentration de sédiments fins transportés en suspension". En effet ce même auteur a estimé que les turbidités moyennes dans l'estuaire sont supérieures à 50 mg/l. Cette accumulation peut avoir 20 à 40 kilomètres de long selon les saisons et se déplace dans l'estuaire et on dépasse même les limites à l'aval comme à l'amont selon les débits fluviaux.

En général le bouchon vaseux est situé de part et d'autre mais surtout à l'amont du front de salinité. Toutefois par suite des mélanges diffusifs, la salinité peut être aussi bien sensible en amont qu'en aval du bouchon vaseux. L'importance de ce bouchon est d'autant plus grande qu'il se situe en amont (périodes d'étiage).

../..

Dans ce cas il peut être même extrêmement développé en eau douce comme en 1976 où il s'étalait jusqu'à Thouaré en amont de Nantes.

La floculation des argiles au contact de l'eau salée et surtout les phénomènes dynamiques telle que la circulation résiduelle, sont responsables de cette accumulation turbide dans l'estuaire. La position de cette formation vaseuse varie avec la marée.

Les déplacements des sédiments entraînent souvent l'envasement des berges. CALLENNE (1974) a montré que la zone de Donges - Paimboeuf est précisément la zone de séjour du bouchon vaseux. La présence du bouchon vaseux a des grandes conséquences sur la faune benthique. En effet dans les zones de stationnement de cette formation sédimentaire, il ne peut s'établir qu'une faune peu diversifiée.

FRENEL (1978) a constaté que le bouchon vaseux joue un rôle double en pollution :

- a) fixation des polluants chimiques et des bactéries,
- b) désorption des polluants chimiques et enrichissement de l'eau sus jacente par l'augmentation de la salinité.

I.3.2. - La crème de vase

Dans certaines conditions dynamiques en particulier aux étales ou dans les souilles, il se produit une décantation du bouchon vaseux. Les particules les plus lourdes (ou les plus grosses) descendent et s'accumulent vers le fond. Lorsque la concentration atteint environ 10 g/l, la chute des particules n'obéit plus à la loi de STOKES mais on a une vitesse plus réduite. Ce qui maintient les particules en suspension. On a alors au niveau du fond une boue fluide dont la concentration varie en moyenne aux environs de 100 à 150 g/l mais pouvant atteindre localement 400 à 500 g.

L'épaisseur de cette crème sur le fond est d'environ 3 mètres en moyenne. Cependant elle peut se réduire à un mètre en crue ou atteindre 5 mètres dans certains creux en étiage.

.../...

La longueur de cette crème de vase est en gros proportionnelle à la longueur du bouchon vaseux : environ un tiers et se trouve localisée au centre de gravité du bouchon vaseux.

La masse de cette crème de vase est estimée à 300 000 jusqu'à 350 000 tonnes (Laboratoire de Géologie Marine et Appliquée de Nantes, 1978).

1.3.3. - Mise en suspension

Sous l'action de courants violents, la crème de vase est remise en suspension. Elle réalimente donc le bouchon vaseux dont elle est issue. Elle se reforme en période calme. Donc le bouchon vaseux et la crème de vase sont deux aspects d'un seul et même phénomène. On conçoit ainsi les conséquences que peut présenter cette crème de vase :

- sur la faune et la flore,
- pour les dépôts et accumulations dans les souilles,
sur les berges et les ports,
- pour le captage d'eau en Loire,
- pour la fixation des polluants.

1.4. - Importance de l'estuaire de la Loire

1.4.1. - Navigation

La Loire est une voie maritime importante. Cette importance augmente au cours des années ce qui a nécessité une amélioration et aménagement continus de son estuaire. Le trafic maritime s'est intensifié. C'est ainsi qu'au bout des quarante dernières années le tonnage des marchandises transportées est passé de 2,945 millions de tonnes à 16,790 millions de tonnes (statistiques de la Marine Marchande, Nantes, 1981). 81 p. 100 de ce trafic est lié au port pétrolier de Donges.

1.4.2. - Industries

Sur les deux rives de l'estuaire de la Loire, plusieurs industries d'importance économique étaient implantées au cours des dernières années (industrie chimique, papier, raffinerie, port, centrale électrique, etc...). Ces industries sont essentiellement concentrées dans la zone industrielle de Donges et celle de Nantes.

1.4.3. - Tourisme

Une population touristique très importante est attirée sur les plages et les ports de plaisance en aval de Saint-Nazaire. Ces plages sont situées aussi bien sur la côte nord que sur la côte sud de l'estuaire externe.

1.4.4. - Pêche et conchyliculture

La production totale de l'estuaire de la Loire en poissons, crustacés et mollusques en 1981 a été aux environs de 3 616 tonnes. Ce qui représente une valeur de 82,883 millions de francs (statistiques de la Marine Marchande, Nantes, 1981). Un centre mytilicole très important est implanté près de Saint-Brévin. Les bouchots pour la mytiliculture dans cette zone couvrent environ 1 500 hectares.

1.5. - Risques de pollution pétrolière dans l'estuaire de la Loire

Le long de l'estuaire, entre Nantes et Saint-Nazaire près de 20 industries polluent le fleuve (voir annexe n° I). Les chiffres communiqués par l'Agence de Bassin Loire Bretagne ne sont que des minima. En effet, les bases de calcul sont fournies par les industriels eux-mêmes et doivent être majorées.

La pollution par les hydrocarbures demeure et de loin la plus importante. La raffinerie de Donges a une importance particulière. Quotidiennement, elle rejette des effluents de volume égal à 150 000 m³. Ces effluents représentent un flux de pollution par hydrocarbures que l'on peut estimer à une tonne par jour soit environ 360 tonnes par an (Service des Mines, Nantes). Il convient d'y ajouter la pollution qu'implique l'activité du port pétrolier pour laquelle les estimations sont plus difficiles. Les risques de pollution par les accidents pétroliers n'est pas à négliger. En effet, en 1977, trois accidents ont eu lieu dans l'estuaire de la Loire : Le "Pierre Poulin" le 24 mars à Donges, pétrolier contenant des produits raffinés. Le 3 avril à Donges l'"Hudson", pétrolier de 250 000 tonnes et le 24 décembre (MARCHAND et al., 1977). Si ces accidents ont été sans conséquences graves, il n'en a pas été de même pour ceux de "Blaise Pascal" en janvier 1955 et plus récemment du "Princess Irène" en août 1972. Il y a eu un déversement des produits pétroliers entre 50 et 150 tonnes.

II. - STATIONS ET TECHNIQUES DE PRELEVEMENT DES ECHANTILLONS

Le long des deux rives de l'estuaire de la Loire (de l'amont de Nantes jusqu'à la pointe de Chemoulin au nord et la plage de Tharon au sud) nous avons choisi 33 stations de prélèvement de sédiments. Nous avons fait nos prélèvements de sorte à couvrir la plus grande partie de l'estuaire. Dans la suite du texte les stations seront le plus souvent désignées par leurs numéros respectifs qui leur sont attribués (tableau I). Les prélèvements ont été réalisés sur trois étapes.

II.1. - Prélèvement dans l'estuaire externe

Dans l'estuaire externe nous avons procédé à 11 prélèvements répartis sur les deux rives. Les échantillons ont été pris à marée basse. A l'aide d'une petite spatule nous avons raclé la couche superficielle du sédiment épaisse de 0,5 à 1 centimètre. A cause de l'apparition des sédiments sableux à partir de Saint-Marc au nord (station n° 2) et de l'Ermitage au sud (station n° 31), nous avons peu avancé vers les côtes et nous avons fait peu de stations sableuses (1, 2, 31, 32, 33).

Celles-ci, en effet, ne sont pas intéressantes pour l'étude de la teneur des sédiments en hydrocarbures vu la faible capacité de piégeage de ces derniers par le sable. Le simple intérêt de ces stations réside au fait simple qu'elles appuient notre objet d'avoir une idée sur la variation spatiale de la teneur en hydrocarbures dans l'estuaire de la Loire.

II.2. - Prélèvement dans l'estuaire interne

La deuxième et troisième séries de prélèvements ont été effectuées dans l'estuaire interne. Nous avons remonté la Loire de Saint-Nazaire à Couëron à bord d'un petit zodiac. Les échantillons ont été recueillis à l'aide d'une petite benne de 3 kg. Celle-ci se referme au contact avec le fond et racle ainsi la couche superficielle. Nous avons pris 22 échantillons répartis sur les deux rives mais principalement situés dans le secteur de transition. C'est cette partie de l'estuaire qui est en contact avec l'océan et qui de ce fait joue, avec l'estuaire externe, un rôle principal dans les échanges faunistiques et en matières nutritives. C'est aussi dans cette partie que sont installées les principales sources de pollution pétrolière de l'estuaire (port et raffinerie de Donges). A l'intérieur les stations sont plus dispersées.

La presque totalité des échantillons ont été prélevés dans le chenal, seuls ceux des stations 25 et 18 proviennent des berges. Tous les sédiments de l'estuaire interne sont vaseux.

Les échantillons de sédiments ont été recueillis dans des piluliers de 100 ml et congelés avant leur préparation pour l'analyse.

III. - ANALYSE DES HYDROCARBURES DANS LES SEDIMENTS

III.1. - Préparation des échantillons

La préparation des échantillons consiste dans toutes les opérations de prétraitement qui précèdent l'analyse proprement dite.

III.1.1. - La lyophilisation

Le principe de la lyophilisation est d'extraire l'humidité des échantillons de sédiments à basse pression. Cette opération est nécessaire aussi bien pour l'étude granulométrique des sédiments que pour l'extraction des hydrocarbures qui se font très bien sur des échantillons secs.

III.1.2. - Analyse granulométrique

Nous étudions en détail la structure des échantillons qui ont un aspect sableux, situés dans les stations (1, 2, 31, 32, 33) de l'estuaire externe. Pour le reste des stations les sédiments sont constitués de la vase franche.

Sur une colonne à quatre tamis dont les diamètres sont respectivement et de haut en bas : 2 ; 1 ; 0,25 et 0,04 millimètres nous avons fait passer, par agitation mécanique, les différentes fractions d'un échantillon à poids connu.

Après avoir pesé ces différentes fractions, le calcul des pourcentages cumulés, celui des fines et la recherche de la médiane permettent de préciser la nature des sédiments. Pour être plus précis, nous rappelons les deux définitions suivantes :

..//..

Rive	Numéro	Nom de la station
R I V E N O R D	1	Pointe de Chemoulin
	2	Saint-Marc
	3	Rocher de la Rougeole
	4	Ville es-Martin
	5	Jetée ouest du port de Saint-Nazaire
	6	Chantiers navals de Saint-Nazaire
	7	Est du pont de Saint-Nazaire
	8	Roche de Montoir
	9	Les Bassènes
	10	Raffinerie de Donges
	11	Port pétrolier de Donges
	12	Est du port pétrolier
	13	Tourelle des moutons
	14	Ile de la Pierre
	15	Ile de la Nation
	16	Centrale de Cordemais
	17	Etier de Vair
	18	Ile Demangeal
	19	Couëron
R I V E S U D	20	Port de Rezé (sortie de Nantes)
	21	Ile des Masses
	22	En face de l'étier de Vair
	23	Belle Ile
	24	Ile du Petit Carnet
	25	Est de Paimboeuf
	26	Ouest de Paimboeuf
	27	Ile Saint Nicolas
	28	Est d'Hospice
	29	Port de Mindin
	30	Le Pointeau
	31	L'Ermitage
	32	Plage Le Redois
	33	Plage de Tharon

Tableau L. - Stations de prélèvements de sédiments dans l'estuaire de la Loire.

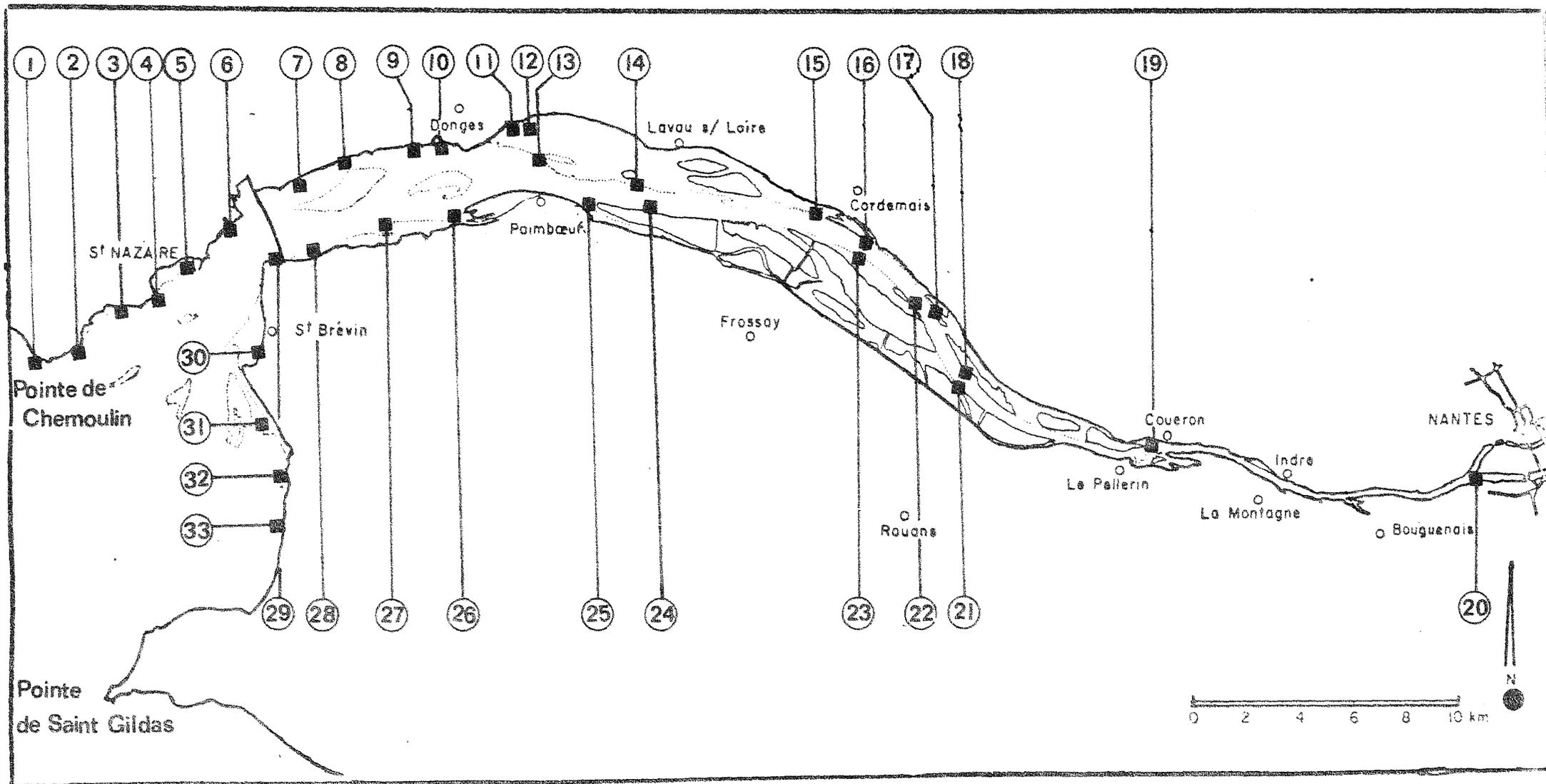


Figure 5 : Stations de prélèvement de sédiment dans l'estuaire de la Loire.

- La médiane d'un échantillon de sédiment est le diamètre de grain théorique pour lequel 50 p. 100 sont supérieurs et 50 p. 100 sont inférieurs.

- Le pourcentage des fines est celui des grains de diamètre inférieur à 0,04 mm. Si ce pourcentage est élevé la probabilité d'une pollution importante est plus grande.

RESULTATS

Echantillon n° 1

Diamètres des grains (mm)	Poids de la fraction (g)	Poids cumulés (g)	Pourcentages cumulés
D > 2	0,06	0,06	1,4
2 > D > 1	0,66	0,72	3,5
1 > D > 0,25	10,93	11,65	57,9
0,25 > D > 0,04	8,4	20,05	99,7
D < 0,04	0	20,05	99,7

poids total = 20,1 g
pourcentage des fines = 0

médiane = 0,30 mm
nature du sédiment = sable fin

Echantillon n° 2

Diamètres des grains (mm)	Poids de la fraction (g)	Poids cumulés (g)	Pourcentages cumulés
D > 2	0	0	0
2 > D > 1	0	0	0
1 > D > 0,25	7,89	7,89	37,5
0,25 > D > 0,04	12,74	20,63	98,2
D < 0,04	0,03	20,66	98,4

poids total = 21 g
pourcentage des fines = 0,14

médiane = 0,17 mm
nature du sédiment = sable fin

Echantillon n° 31

Diamètres des grains (mm)	Poids de la fraction (g)	Poids cumulés (g)	Pourcentages cumulés
D > 2	0	0	0
2 > D > 1	0,004	0,004	0,1 %
1 > D > 0,25	6,07	6,11	26,5 %
0,25 > D > 0,04	16,84	22,95	99,7 %
D > 0,04	0,03	22,98	99,9 %

pois total = 23 g
pourcentage des fines = 0,1

médiane = 0,15 mm
nature du sédiment = sable fin

Echantillon n° 32

Diamètres des grains (mm)	Poids de la fraction (g)	Poids cumulés (g)	Pourcentages cumulés
D > 2	0	0	0
2 > D > 1	0	0	0
1 > D > 0,25	10,16	10,16	50,3
0,25 > D > 0,04	9,96	20,12	99,6
D < 0,04	0	20,12	99,6

pois total = 20,2
pourcentage des fines = 0

médiane = 0,5 mm
nature du sédiment = sable fin

..//..

Echantillon n° 33

Diamètres des grains (mm)	Poids de la fraction (g)	Poids cumulés (g)	Pourcentages cumulés
D > 2	0	0	0
2 > D > 1	0	0	0
1 > D > 0,25	19	19	92,7
0,25 > D > 0,04	1,45	20,45	99,7
D < 0,04	0	20,45	99,7

poids total = 20,5
pourcentage des fines = 0

médiane = 0,47
nature du sédiment = vase sableuse

En résumé nous pouvons donc dresser le bilan suivant
relatif à la granulométrie des stations et qui nous sera utile pour
l'interprétation des pollutions par secteur :

- les stations 1, 2, 31, 32, présentent du sable fin,
- le sédiment de la station 33 est vaso-sableux,
- toutes les autres stations présentent de la vase franche.

.../...

III.1.3. - L'extraction

Le but de cette phase de préparation est d'extraire les hydrocarbures contenus dans les sédiments. On y sépare sommairement ces hydrocarbures des lipides. Une purification parfaite sera réalisée au niveau de la colonne de chromatographie.

L'extraction est réalisée sur des appareils soxhlet. Dans un extracteur nous avons placé 10 g de sédiment et 5 g de florisil préalablement activé au four à 300° C pendant 5 heures puis désactivé par addition de 2 p. 100 d'eau. Dans un ballon de 250 ml nous avons versé 100 ml de pentane. Après la réalisation du montage (figure 6) on met le circuit de réfrigération en marche et on règle le chauffage du pentane afin d'avoir environ une goutte par seconde au bas du réfrigérant.

Le florisil joue le rôle fondamental dans la purification des hydrocarbures et ceci en retenant les lipides et tous les composés polaires.

Après 10 heures d'extraction, on évapore à sec, sous vide dans un évaporateur rotatif à la température de 25° C.

On reprend enfin par 5 ml d'hexane chacun des résidus des ballons. Les échantillons ainsi sous forme d'extrait liquide seront analysés en chromatographie.

La verrerie utilisée doit être préalablement rincée aux détergents puis passée en étuve ventilée à 300° C pendant 8 heures.

III.2. - Analyse des hydrocarbures aromatiques totaux par chromatographie liquide avec détection en fluorescence (ou chromatographie liquide à haute performance)

III.2.1. - Principe

Cette technique utilise d'une part les possibilités de séparation des hydrocarbures par HPLC, d'autre part la spécificité relative d'un détecteur spectrofluorimétrique. L'évaluation des hydrocarbures fluorescents (polyaromatiques) est faite par intégration du signal total obtenu et comparaison avec celui fourni par un standard (le chrysène). Les résultats

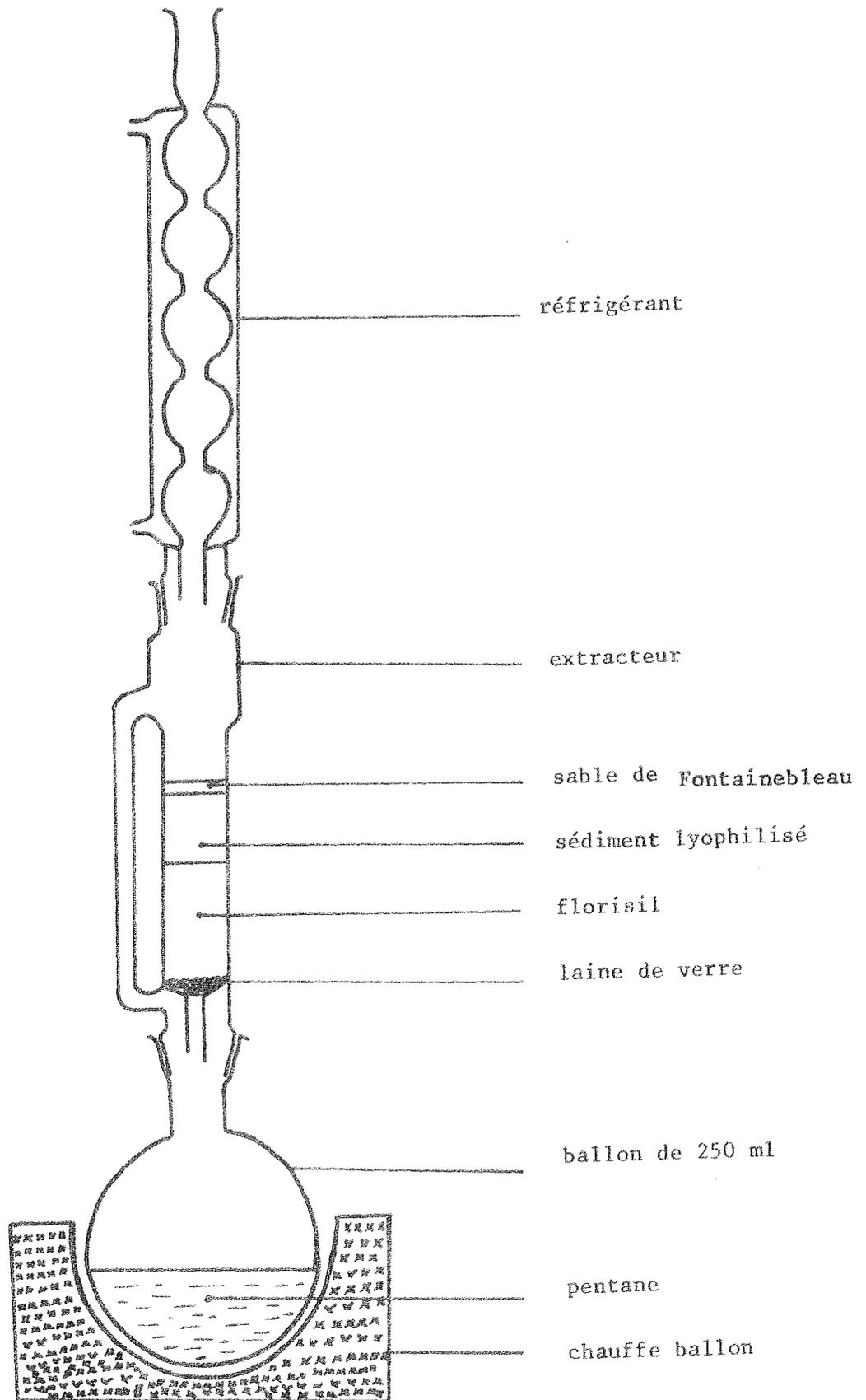


Figure 6 : Système d'extraction des hydrocarbures

sont comparables à ceux obtenus en spectrofluorimétrie directe mais avec l'avantage de l'obtention d'un profil caractéristique. Les hydrocarbures aromatiques sont en effet élués avec des temps de rétention qui augmentent en fonction du nombre de cycles benzéniques.

III.2.2. - Matériel

- Chromatographie HPLC HP 1081 isocratique avec injecteur automatique
- Colonne HIBAR MERCK Si 60 5 microns 125 mm
- Détecteur spectrofluorimétrique
- Intégrateur HP 5880

III.2.3. - Produits

- Echantillons à analyser (dilués dans l'hexane)
- Eluant n - hexane + 0,5 p. 100 d'acétonitrile
- Hélium pour dégazer l'éluant.

III.2.4. - Calcul des concentrations

Soient V_s = volume injecté d'une solution standard d'hydrocarbures de concentration C_s connue exprimée en $\mu\text{g/ml}$

A_s = aire du pic correspondant à la solution standard

V_e = volume injecté de l'extrait à analyser $V_e = V_s$

C_e = concentration dans l'extrait à analyser

A_e = aire du pic correspondant à l'extrait à analyser

On a :

$$C_e = \frac{A_e \times C_s}{A_s} \mu\text{g/ml} \quad (1)$$

../. .

Pour l'échantillon de poids P et si le volume d'extrait final est de 5 ml, la teneur en hydrocarbure est donc :

$$\frac{5 \times C_e \times 1\ 000}{P} \text{ } \mu\text{g/ml} \quad (2)$$

ou

$$\frac{5 \times C_e}{P} \text{ } \text{mg/kg} \quad (3)$$

REMARQUES

1°) Il est essentiel de dégazer parfaitement le solvant d'élution car le signal de fluorescence est très affecté en présence de traces d'oxygène. Par exemple pour le chrysène ou le benzopyrène le coefficient de réponse peut varier de 1 à 5 en fonction du dégazage.

2°) Les conditions de manipulations sont fixées suivant les caractéristiques de la colonne HPLC et de l'hydrocarbure étalon (chrysène dans notre cas). Nous avons :

température = 35° C

pression = 60 bars

débit = 2 ml/mn

3°) L'injection des échantillons dans la colonne HPLC est assurée automatiquement, la quantité injecté est de 10 microlitres.

4°) Nous présentons en annexe une illustration relative à l'expression et la présentation des résultats par un chromatographe HPLC.

III.2.5. - Résultats et discussion

III.2.5.1. - Distribution quantitative des hydrocarbures aromatiques dans l'estuaire de la Loire

Les teneurs en hydrocarbures aromatiques totaux dans les différentes stations sont très variables. Nous avons enregistré pour différents secteurs de l'estuaire les résultats suivants :

Station de prélèvement	Teneur en hydrocarbures aromatiques (mg/kg)
1	1,2
2	0,5
3	2,7
4	2,8
5	2,0
6	2,0
7	2,3
8	2,5
9	1,7
10	7,4
11	2,1
12	2,7
13	2,7
14	2,6
15	1,1
16	3,1
17	3,1
18	2,4
19	4,0

Tableau II. - Teneur en hydrocarbures aromatiques totaux dans les sédiments de la rive nord.

Station de prélèvement	Teneur en hydrocarbures aromatiques (mg/kg)
20	1,7
21	3,0
22	2,4
23	1,9
24	4,9
25	2,3
26	2,0
27	2,3
28	0,8
29	3,6
30	1,4
31	0,9
32	1,0
33	1,3

Tableau III. - Teneur en hydrocarbures aromatiques totaux dans les sédiments de la rive sud.

Teneurs moyennes (mg/kg)	Zones considérées
2,32	- Tout l'estuaire
2,62	. Rive nord
2,10	. Rive sud
1,76	. Estuaire externe
2,89	. Estuaire interne
2,75	- Secteur de transition
2,68	- Secteur intermédiaire

Tableau IV. - Distribution spatiale de la pollution par les hydrocarbures aromatiques dans l'estuaire de la Loire.

La moyenne des résultats obtenus le long de l'estuaire de la Loire est de 2,32 mg/kg. La dispersion des résultats n'est pas très élevée comme l'indique l'écart type (=1,84) qui est inférieur à la moyenne.

L'étude de variation de la teneur en H.A.T. en fonction de la distance (en partant de Nantes et en allant vers l'Océan) a montré que ces deux variables sont linéairement corrélées et l'on a un coefficient de corrélation de 0,81 , significatif à 90,9 p. 100.

Cependant 8 stations s'écartent notablement de cette moyenne. (Nous verrons ultérieurement les causes locales de ces écarts). Les teneurs restantes sont très bien regroupées autour de la droite de régression (fig. 7-a). Si l'on excepte ces valeurs anormales l'écart type des échantillons "sélectionnés" devient 0,7 pour une moyenne de 2,05 mg/kg.

Ainsi donc la teneur en H.A.T. diminue au fur et à mesure que l'on s'approche de l'Océan. Ceci traduit directement l'effet de l'hydrodynamisme dans l'estuaire qui est de plus en plus prononcé quand on va vers l'aval.

Cependant, les phénomènes de courantologie, de turbidité et de marées ne sont pas les seuls à être considérés ; l'effet de la répartition géographique de la pollution se manifeste plus nettement dans une régression de second degré. La courbe de régression (figure 7-b) en forme de parabole présente un dôme situé aux alentours de 40 kilomètres de Nantes. Celui-ci correspond bien au secteur Donges-Paimboeuf, zone des plus importants rejets industriels de l'estuaire (stations 10 et 24).

Hormis cet aspect global de l'estuaire, les points pour lesquels des valeurs anormales ont pu être constatées ont fait l'aspect d'un examen particulier. Ces résultats peuvent être divisés en 3 groupes.

.../...

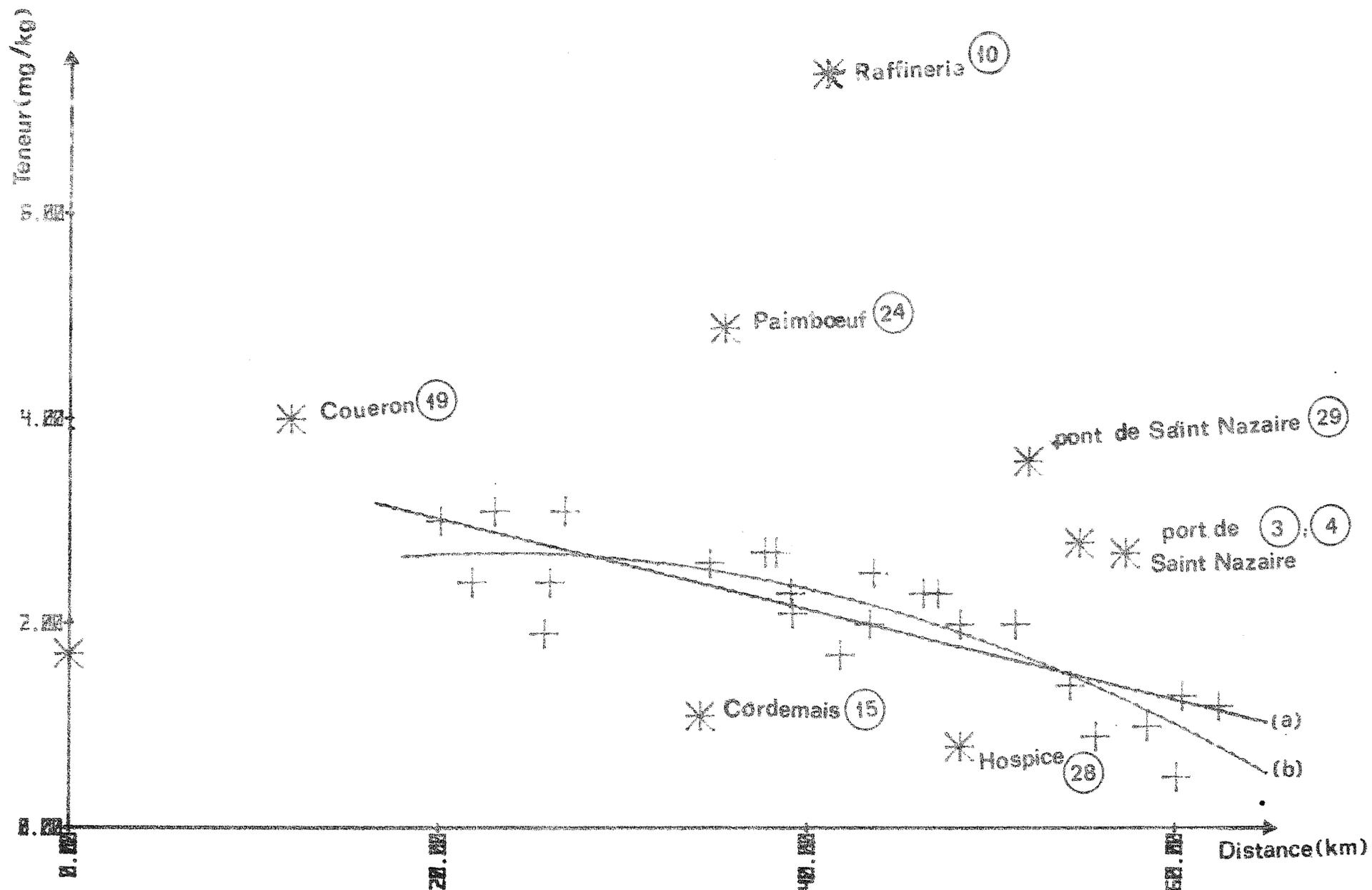


Figure 7 : Variation de la teneur en hydrocarbures aromatiques totaux en fonction de la distance (à partir de Nantes vers l'estuaire externe de la Loire).

a) Teneur en H.A.T. trop faible par rapport à la moyenne :

Station 15 : Ce site subit d'une façon permanente l'effet d'un courant d'eau provenant du circuit de refroidissement de la centrale électrique de Cordemais. Ce courant empêche alors le dépôt en quantités importantes des hydrocarbures dans les sédiments.

Station 28 : Suite à un courant d'eau très localisé érodant les berges, il arrive que les sédiments des niveaux supérieurs et peu touchés par la pollution tombent sur le fond. Ainsi au niveau de cette station où la morphologie bordière est favorable à ce genre de courant, nos échantillons pourraient provenir de ces types de sédiments relativement propres.

b) Teneur en H.A.T. trop élevée par rapport à la moyenne :

Station 10 : Les prélèvements de sédiments ont été faits tout près du déversement des rejets pétroliers de la raffinerie de Donges. Le rythme quotidien de ces rejets (durant toute la journée) et son importance quantitative (environ 1 tonne par jour) suffisent à eux seuls pour expliquer les 7,4 mg/kg d'hydrocarbures aromatiques.

Station 19 : Le prélèvement a été fait dans un site soumis en permanence aux rejets du bac qui relie les 2 rives de l'estuaire. En plus la station de prélèvement est situé dans une sorte de bassin limité par des rochers et où toute chance de mouvement d'eau, pour une éventuelle épuration, est éliminée.

Station 24 : L'interprétation de la teneur élevée au niveau de cette station demeure incertaine. Il pourrait s'agir plutôt d'un phénomène accidentel très ponctuel (incendie, rejet de résidus de combustion).

Station 29 : La morphologie de la côte sud à la sortie de l'estuaire montre que cette station, tout près du port de Mindin, est bien abritée et offre de ce fait de bonnes conditions pour la contamination des sédiments par les hydrocarbures.

c) Positions non conformes avec la régression

Les stations 3 et 4, bien que situées dans l'estuaire externe, ont des teneurs en H.A.T. légèrement plus élevées que celles des stations plus à l'intérieur. Ceci s'explique par l'absence de courants du fait de leur situation géographique. Les sédiments pollués par les hydrocarbures s'y accumulent donc préférentiellement.

Les niveaux de présence des H.A.T. sur la rive nord de la Loire sont plus élevés que sur la rive sud, ce qui est parfaitement explicable par la courantologie. En effet, au jusant les eaux de la Loire longent plutôt la rive nord de par la position du chenal alors qu'au flot l'apport d'eau de mer longe plutôt la rive sud.

En plus, il est important de rappeler que les plus grands rejets pétroliers dans la Loire s'effectue sur la rive nord (Port pétrolier et raffinerie de Donges, Centrale électrique de Cordemais, Port et Chantiers navals de Saint-Nazaire ...).

Enfin, la granulométrie des sédiments vient s'ajouter à l'hydrodynamisme prononcé dans l'estuaire externe pour en faire un secteur à moindre accumulation (1,76 mg/kg). En effet sur 11 stations de prélèvement, 5 présentent du sédiment sableux à faible surface spécifique et où peut s'effectuer un processus de décontamination.

L'action de la courantologie dans l'estuaire externe sur le déplacement des grains - et donc sur leur décontamination - a été étudiée en détail par SALMON (1976). Ses résultats montrant une diminution des courants dans la partie nord-ouest et leur absence le long de la côte extrême sud de l'estuaire peuvent expliquer les teneurs en H.A.T. relativement élevées dans les stations 1 et 33 aux sédiments sableux (1,2 et 1,3 mg/kg).

../..

CONCLUSION

L'hydrodynamisme (courantologie, marée, débit du fleuve), les positions géographiques des rejets pétroliers et la granulométrie des sédiments sont les principaux facteurs intervenant dans la distribution quantitative des H.A.T. dans l'estuaire de la Loire. Bien que l'effet de certains d'entre eux paraisse dominant, il existe une synergie complexe entre ces différents facteurs.

La quantité d'hydrocarbures aromatiques totaux contenus dans les sédiments superficiels de l'estuaire de la Loire, pour les stations et la période de l'année considérées, n'est jamais supérieure à 7,4 mg/kg de sédiment sec. Si l'on examine les valeurs données par la NAS (1975) suivant lesquelles pour les régions côtières à contamination élevée on trouve de 100 mg à 1 g d'hydrocarbures par kg de sédiment sec et pour les zones non polluées et les eaux profondes des valeurs inférieures à 70 mg/kg, on peut considérer qu'a priori l'estuaire de la Loire n'est pas pollué de façon massive par les hydrocarbures. Cependant, on doit noter que les valeurs indiquées par la NAS parlent des hydrocarbures totaux. Donc si l'on veut ne considérer que les hydrocarbures aromatiques - qui expriment avec certitude un impact pétrolier - il faut minorer ces indications à 50 et même 25p.100. En tout cas cela ne changera en rien notre conclusion sur l'état de l'estuaire.

III.2.5.2. - Analyses qualitatives et quantitatives spécifiques

Introduction : Cette partie analytique est destinée principalement aux hydrocarbures aromatiques reconnus par l'Organisation Mondiale de la Santé comme les plus dangereux.

La chromatographie en phase liquide est un moyen sensible et précis pour l'analyse quantitative des hydrocarbures polycycliques. Cependant compte tenu de la complexité des mélanges à analyser, le temps de rétention est un critère insuffisant pour la quantification d'hydrocarbures individuels. En complément on analyse donc la sélectivité d'un spectrofluorimètre en choisissant la longueur d'onde d'émission et la longueur d'onde d'excitation en fonction de l'hydrocarbure à analyser.

a) Suivi du Benzo(a)Pyrène

La réputation de cet hydrocarbure aromatique par ses propriétés cancérigènes nous a conduit à lui donner une partie importante de nos analyses.

Sur les 33 stations de prélèvement dans l'estuaire de la Loire, 15 ont présenté une teneur en B(a)P supérieure ou égale à 0,05 µg/kg de matière sèche. Toutes les stations à teneur en H.A.T. inférieure à la moyenne ont des teneurs en B(a)P inférieures au seuil de 0,05 µg/kg. En revanche, l'inverse n'est pas évident et pour certaines stations à teneur en H.A.T. voisine ou supérieure à la moyenne, on est situé à des quantités de B(a)P inférieures au seuil.

Ce sont les deux stations les plus contaminées de l'estuaire (10 et 24) qui ont les plus fortes teneurs en B(a)P. La station 24 présente un maximum avec environ 150 µg/kg (tableau V).

La variation spatiale de la teneur en B(a)P dans l'estuaire de la Loire est un peu aléatoire. Elle ne semble être reliée à la variation d'aucun des facteurs déjà signalés. La marée et la courantologie n'y ont aucune influence particulière.

Rappelons qu'il existe deux modes de contamination par les hydrocarbures : d'une part les rejets pétroliers directs que contiennent peu de B(a)P, d'autre part les résidus de combustion riches en B(a)P. Manifestement il n'existe aucune relation linéaire entre ces deux modes de rejets. Cela explique la non concomitance des variations constatées ici.

b) Examens détaillés de la pollution par les hydrocarbures aromatiques au niveau des stations 10 et 24

Parmi les 9 hydrocarbures aromatiques analysés (tableau VI), nous avons trouvé 3 à l'état de traces. Il s'agit du Benzo(ghi)perylène, Indéno(1,2,3-cd)pyrène et du Dibenzanthracène. Les autres sont en quantités variables et plus ou moins importantes. Il s'agit du Phénanthrène, Pyrène, Fluoranthène, Benzo(a)anthracène, Benzo(a)pyrène et du Benzo(k)fluoranthène.

Au niveau des deux stations c'est le Phénanthrène qui domine - et de très loin - tous les autres hydrocarbures.

Station	Teneur en B(a)P ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Teneur en H.A.T. (mg/kg)
3	0,97	2,7
7	4,97	2,3
8	8,33	2,5
9	3,01	2,7
10	75,44	7,4
13	0,05	2,7
16	8,28	3,2
18	2,43	2,4
19	2,38	4,0
20	23,96	1,7
21	11,43	3,0
24	150,2	4,9
25	5,97	2,3
27	24,85	2,3
29	21,37	3,6

Tableau V . - Suivi spatial de la teneur en Benzo(a)Pyrène dans l'estuaire de la Loire (concentration du témoin : $0,1 \mu\text{g}/\text{ml}$ et surface du pic témoin : 21674).

HYDROCARBURES AROMATIQUES	Temps de rétention	Teneur dans le sédiment (µg/kg)		T 24 / T 10
		Station 10	Station 24	
Phénanthrène	3,26 - 3,30	3304	2350	0,7
Pyrène	3,50 - 3,54	557	614	1,1
Fluoranthène	3,68 - 3,73	562	679	1,2
Benzo(a)Anthracène	4,22 - 4,30	177	344	2
Benzo(a)Pyrène	4,72 - 4,77	59	160	2,7
Benzo(K)Fluorathène	4,84 - 4,86	276	763	2,7
Benzo(ghi)Perylène	5,16 - 5,17	< 1	< 1	-
Indeno(1,2,3- Pyrène	5,37	< 1,5	< 1,5	-
Dibenzo anthracène	5,89 - 5,90	< 0,3	< 0,3	-

Tableau VI : Teneur en hydrocarbures aromatiques les plus dangereux (dans les stations 10 et 24) dans l'estuaire de la Loire.

T24/T10 : teneur dans la station 24 divisée par la teneur dans la station 10.

A l'exception du Phénanthrène qui est en quantité plus importante dans la station 10, la teneur pour chacun des hydrocarbures aromatiques analysés est plus élevée dans la station 24 que celle dans la station 10. Ces hydrocarbures représentent à peu près 96 p. 100 du total des hydrocarbures aromatiques dans la station 24, alors que pour la station 10 ils ne totalisent que 60 p. 100 environ. Cette constatation vient appuyer la thèse d'une pollution très ponctuelle et particulière au niveau de la station 24. Cette pollution ponctuelle ne peut provenir que des résidus de combustion (feux d'incendie ou combustion de produits pétroliers) lesquels résidus sont très riches en hydrocarbures aromatiques. Ce qui n'est pas le cas au niveau de la station 10 où l'on est sûr qu'il s'agit de rejets pétroliers.

c) Conclusion

Avec une moyenne d'environ 22,9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de sédiment sec dans l'estuaire de la Loire, la teneur en B(a)P reste relativement faible et ne semble pas préoccupante. Contrairement à cela, les teneurs en différents hydrocarbures aromatiques dans les stations 10 et 24 laissent une impression de crainte sur l'avenir écologique de l'estuaire. En effet, provenant d'un rejet continu, les hydrocarbures aromatiques au niveau de la station 10 peuvent signifier une pollution chronique susceptible de s'intensifier. A moins qu'elle ne se répète dans plusieurs points de l'estuaire, la pollution accidentelle de la station 24 malgré son importance, ne semble pas très inquiétante et ceci du fait de son caractère ponctuel dans le temps et dans l'espace.

CONCLUSIONS GENERALES

Nous avons, au cours de ce travail, déterminé la teneur en H.A.T. dans les sédiments de l'estuaire de la Loire. Nous avons aussi étudié, pour certaines stations, l'aspect qualitatif des H.A.T.

Contrairement à certaines analyses antérieures et qui traitaient des hydrocarbures totaux englobant ainsi ceux d'origine anthropogénique et biologique, notre travail a été destiné principalement aux hydrocarbures aromatiques totaux (H.A.T.) et traduit donc strictement une pollution pétrolière.

Sur le plan quantitatif, avec une moyenne de 2,32 mg/kg de sédiment sec et un maximum de 7,24 mg/kg on peut dire que l'estuaire de la Loire est très peu pollué par les hydrocarbures. La teneur en hydrocarbures aromatiques diminue au fur et à mesure que l'on s'approche de l'océan. Ceci traduit deux faits antagonistes dans les deux parties de l'estuaire :

- les rejets pétroliers plus importants dans l'estuaire interne et ses sédiments vaseux favorisent les teneurs en H.A.T.,
- l'hydrodynamisme prononcé dans l'estuaire externe et ses sédiments - en partie - sableux favorisent un phénomène de décontamination naturel dans ce secteur.

La complexité des facteurs agissant dans l'estuaire (marée, courantologie, débit fluvial, morphologie des rives, situation géographique des rejets et la granulométrie des sédiments) et surtout la synergie de leurs effets rendent délicates toutes les interprétations des résultats. C'est ainsi que la variation du débit fluvial selon un rythme saisonnier peut influencer la courantologie et le niveau de montée de la marée dans l'estuaire d'où la variation de leurs effets sur les sédiments.

Ainsi nos résultats quantitatifs ne sont pas définitifs et conservent l'estuaire de la Loire pendant une période bien déterminée de l'année (l'après saison des crues). Ces résultats peuvent constituer des points de repère pour une éventuelle étude au cours d'une année complète.

Sur le plan qualitatif, le Benzo(a)pyrène, le Phénanthrène, le Pyrène, le Benzo(k)fluoranthène et d'autres hydrocarbures aromatiques connus par leur longévité dans les sédiments et leurs propriétés cancérigènes ont été analysés. Des quantités importantes en ont été décelées dans les stations 10 et 24. Ils peuvent avoir des effets néfastes qui pourront influencer localement la faune et la flore de l'estuaire. En effet les rejets pétroliers, bien que quantitativement peu importants, risquent de provoquer un phénomène de pollution chronique. D'où la nécessité d'un suivi qualitatif saisonnier des hydrocarbures pour voir de près leur mode de dégradation et d'évolution.

Les multiples accidents se produisant dans l'estuaire de la Loire, peuvent donner naissance à une pollution aiguë très importante malgré sa ponctualité (tel est le cas de la station 24).

Enfin, sur un plan écologique, l'appel lancé par MARCHEAND et al (1977) pour épargner l'estuaire de la Loire et éviter sa pollution pourra être satisfait si un système de contrôle de l'environnement soit mis en place. Sa réussite dépendra beaucoup de la collaboration de tous les intéressés par l'exploitation de l'estuaire (navigateurs, pêcheurs, industriels, etc...).

La production halieutique dans l'estuaire de la Loire s'améliore légèrement ces dernières années et ne semble pas être influencée par une pollution quelconque. Cependant depuis 1977 aucune étude approfondie n'a été entreprise pour examiner l'état de la faune dans l'estuaire et il conviendrait donc de faire un nouveau point sur ce sujet.

../. ..

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

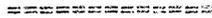
- AWAD (H.), 1979. - Etude comparée de la contamination par les hydrocarbures de deux écosystèmes estuariens. - Thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences, Université de Provence, Aix-Marseille II.
- BALOUET (G.) et PODER (M.), 1979. - Effets biologiques de la pollution par les hydrocarbures de l'"Amoco-Cadiz" sur l'ostréiculture en Bretagne nord. - "Conséquences d'une pollution accidentelle par les hydrocarbures", CNEXO, 703 - 714.
- BLUMER (M.) et SASS (J.), 1972. - Indigenous and petroleum arrived hydrocarbons in a polluted sediment. - Mar. Pollut. Bull., 3, 92 - 93.
- CABIOCH (L.), DAUVIN (J.C.), GENTIL (F.), RETIERE (C.) et RIVAIN (V.), 1979. - Perturbations induites dans la composition et le fonctionnement des peuplements sublittoraux sous l'effet des hydrocarbures de l'"Amoco-Cadiz". - "Conséquences d'une pollution accidentelle par les hydrocarbures", CNEXO, 513 - 526.
- CONAN (G.) et FRIHA (M.), 1979. - Effets des pollutions par les hydrocarbures de l'"Amoco-Cadiz" sur la croissance des soles et des plies dans l'estuaire de l'Aber Benoit. - "Conséquences d'une pollution accidentelle par les hydrocarbures", CNEXO, 749 - 774.
- DESAUNAY (Y.), 1979. - Evolution des stocks de poissons plats dans la zone contaminée par l'"Amoco-Cadiz". - "Conséquences d'une pollution accidentelle par les hydrocarbures", CNEXO, 727 - 736.
- FLOC'H (J.Y.) et DIOURIS (M.), 1979. - Impact du pétrole de l'"Amoco-Cadiz" sur les algues de Portsall : suivi écologique dans une anse polluée. - "Conséquences d'une pollution accidentelle par les hydrocarbures", CNEXO, 381 - 392.
- FRENEL (P.), 1978. - Relations entre l'hydrologie et les bactéries témoins de contamination fécale dans l'estuaire externe de la Loire. - Thèse de 3e Cycle, Fac. de Sc. Univers. de Nantes.
- GALLENNE (B.), 1974. - Les accumulations turbides de l'estuaire de la Loire. Etude de la crème de vase. - Thèse de 3e Cycle, Fac. de Sc. Univers. de Nantes.
- LACAZE (J.C.), 1980. - La pollution dans le milieu marin. - Masson, Paris.
- LE DOUAREC (P.), 1978. - L'intrusion saline dans l'estuaire de la Loire. Etude du front de salinité et de ses variations saisonnières. - Thèse de 3e Cycle, Fac. de Sc. Univers. de Nantes.
- LOPEZ (E.), LELOUP-HATEY (J.), HARDY (A.), LALLIER (F.), MARTELLY (E.), OLIDOT (J.) et FONTAINE (A.Y.), 1979. - Modifications histologiques et stress chez les anguilles soumises à une exposition prolongée aux hydrocarbures. - "Conséquences d'une pollution accidentelle par les hydrocarbures", CNEXO, 645 - 654.

- MARCHAND (J.), DENAYER (K.J.) et MONTFORT (D.), 1977. - Etude écologique de la basse Loire de Nantes à Saint-Nazaire (Invertébrés et vertébrés). - Contrat OREAM n° 956 - 76 - 002 - 04, Fac. de Sc. Univers. de Nantes.
- MICHEL (P.), GRIZEL (H.), ABARNOU (A.) et GUEGAN (B.), 1979. - Incidences de l'"Amoco-Cadiz" sur les exploitations ostréicoles. - "Conséquences d'une pollution accidentelle par les hydrocarbures", CNEEXO, 715 - 726.
- MOREL (G.) et COURTOT (P.), 1979. - Evolution des hydrocarbures dans l'eau et les sédiments de l'Aber Benoit. - "Conséquences d'une pollution accidentelle par les hydrocarbures", CNEEXO, 107 - 128.
- NATIONAL ACADEMY OF SCIENCE (NAS), 1975. - Petroleum in marine environment Workshop on inputs, fates and effects of petroleum in the marine environment. - Airlie House, Virginia.
- NEFF (J.M.), 1979. - Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment (Sources, Fates and biological effects). - Applied Science Publishers, London.
- OZOUVILLE(L.)d', BERNE (S.), GUNDLACH (E.R.) et HAYES (M.O.), 1979. - Evolution de la pollution du littoral breton par les hydrocarbures de l'"Amoco-Cadiz" entre mars 1978 et novembre 1979. - "Conséquences d'une pollution accidentelle par les hydrocarbures", CNEEXO, 55 - 78.
- PITCHARD (D.), 1967. - Observations of circulation in coastal plain estuaries - Estuaries, 83, 37 - 44.
- SALMON (J.C.), 1976. - Modèle mathématique de la propagation de la marée en estuaire et des transports sableux associés. Applications aux estuaires de la Loire et de la Seine. - CNEEXO, Brest.

RAPPORTS et DOCUMENTS :

- ANONYME, 1978. - Résumé des conditions hydrologiques et caractéristiques des eaux dans l'estuaire de la Loire. - Synthèse réalisée à partir des travaux déjà existants au laboratoire de géologie marine et appliquée, Fac. de Sc. Univers. de Nantes.
- MARINE MARCHANDE, 1977, 1978, 1979 et 1981. - Statistiques des pêches dans l'estuaire de la Loire.
- OREAM, 1978. - Région des pays de Loire - Estuaire 78
Tableau de bord de l'estuaire de Loire.

A N N E X E S



VILLE	ACTIVITES	INDUSTRIES EN RESIDUS DE BASE
NANTES	Sidérurgie, métallurgie, construction mécanique.	Résidus de traitement de surface, traitement matériel d'équipement, Al, Co, Cu, Zn, Pb.
	Verre, amiante, chaux, ciment, céramique.	Acide sulfurique, fluorhydrique et chlorhydrique.
	Matériaux de construction, ciment, travaux publics.	Anhydride sulfureux et silicique, eau de javel, lessive, acide sulfurique.
	Transformation des produits d'origine animale et végétale.	Raffinerie de sucre, abattoirs, brasseries, stockage vins, conserves légumes, transformation en laiterie.
	Industrie du papier et carton.	Papier et carton.
	Industrie de cuir	Cuir.
	Polygraphie, presse, édition.	Imprimerie.
PAIMBOEUF	Industrie chimique	Ammoniac, noir de cobalt, eau de javel, insecticides, engrais, lessive, phosphate.
LE PELLERIN	Agro-alimentaire	Transformation en laiterie.
SAINT-NAZAIRE	Elevage industriel	Purin, pesticides, résidus de silos
	Sidérurgie, métallurgie, Construction mécanique	Résidus de traitement de surface Al, Co, Cu
	Industries chimiques	Anhydride sulfureux, silice
	Industrie de transformation des produits d'origine animale	Abattoirs
	Industrie agro-alimentaire	Conserves poissons
	Industrie textile	Teinture, impression, blanchisseries;
TRIGNAC	Sidérurgie, métallurgie	Al, Co, Cu, Zn, Pb, Cd
MONTOIR	Elevage industriel	Résidus de silos, purin, pesticides
	Sidérurgie métallurgie	Résidus traitement de surface
	Construction mécanique	Al, Co, Cu, Zn, Pb, Cd
	Industrie chimique	Anhydride sulfureux et silicique
		Ammoniac, phosphate, noir de cobalt, eau de javel
	Agro-alimentaire	Transformation en laiterie.
DONGES	Industrie pétrolière	Huile surnageante, résine acide, phénols, naphtalènes, acides....
	Industrie chimique	"non déterminées"

III

STATION	POIDS DE L'ECHANTILLON(g)	Teneur en hydrocarbures aromatiques (mg/kg)		
		C < 3	C = 4	C = 5
1	10,16	1,1	0,1	< 0,1
2	10,03	0,5	< 0,1	"
3	10,23	2,3	0,4	"
4	10,09	2,5	0,2	"
5	10,06	1,9	0,1	"
6	10,06	2,0	0,1	"
7	10,10	2,1	0,2	"
8	10,20	2,3	0,2	"
9	10,03	1,5	0,1	"
10	10,14	6,5	0,9	"
11	10,12	1,0	0,1	"
12	10,05	2,6	0,1	"
13	10,17	1,9	0,1	"
14	10,11	2,5	0,1	"
15	10,26	1,0	0,1	"
16	10,24	2,8	0,3	"
17	10,23	2,8	0,3	"
18	10,06	2,3	0,2	"
19	10,04	3,6	0,4	"
20	10,06	1,3	0,3	"
21	10,00	2,8	0,3	"
22	10,05	2,2	0,2	"
23	10,02	1,7	0,2	"
24	10,04	3,1	1,7	0,1
25	10,01	2,1	0,2	< 0,1
26	10,06	1,9	0,1	"
27	10,01	1,9	0,4	"
28	10,06	0,7	0,1	"
29	10,04	2,0	0,5	"
30	10,02	1,2	0,1	"
31	10,01	0,7	0,1	"
32	10,03	0,9	0,1	"
33	10,11	1,2	0,1	"

ANNEXE II : Teneur en hydrocarbures aromatiques classés par nombre de cycles (C) dans les sédiments de La Loire.

HC	TR	HC λ	Fluo	B(a)A	DBA	Phen	B(K)F	I Pyr	Pyr	B(a)P	B(ghi)P
			286/433	287/384	296/393	293/361	307/404	314/497	333/382	366/404	382/418
Phen	3,26 - 3,30			2		6					
Pyr	3,50 - 3,54				2		6		28		
Fluo	3,68 - 3,73		16				2	5		3	
B(a)A	4,22 - 4,30		23	66	6		12		12	5	
B(a)P	4,72 - 4,77		77		73		10			91	56
B(K)F	4,84 - 4,86						253	6		96	
B(ghi)P	5,16 - 5,17		13	4	10		5				37
I.Pyr	5,37							17			
DBA	5,89 - 5,90		13	4	87						

ANNEXE III - Recherche des longueurs d'onde d'émission et d'excitation convenables pour l'identification des hydrocarbures aromatiques en fonction des temps de rétention.

HC : hydrocarbures
 TR : temps de rétention (en secondes)
 λ : longueur d'onde (en μm)
 Fluo : fluoranthène
 B(a)A : benz(a)anthracène
 DBA : dibenzoanthracène

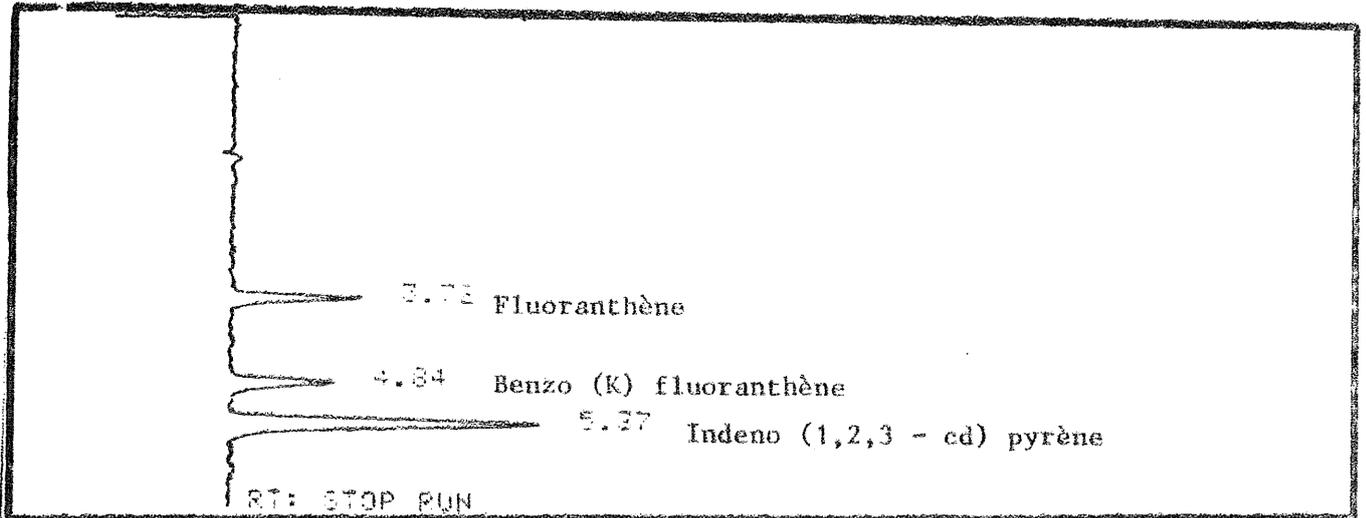
Phen : phenanthrène
 B(K)F : benzo(K)fluoranthène
 I Pyr : indénopyrène
 Pyr : pyrène
 B(a)P : benzo (a) pyrène
 B(ghi)P : benzo (ghi) perylène

Signification des abréviations

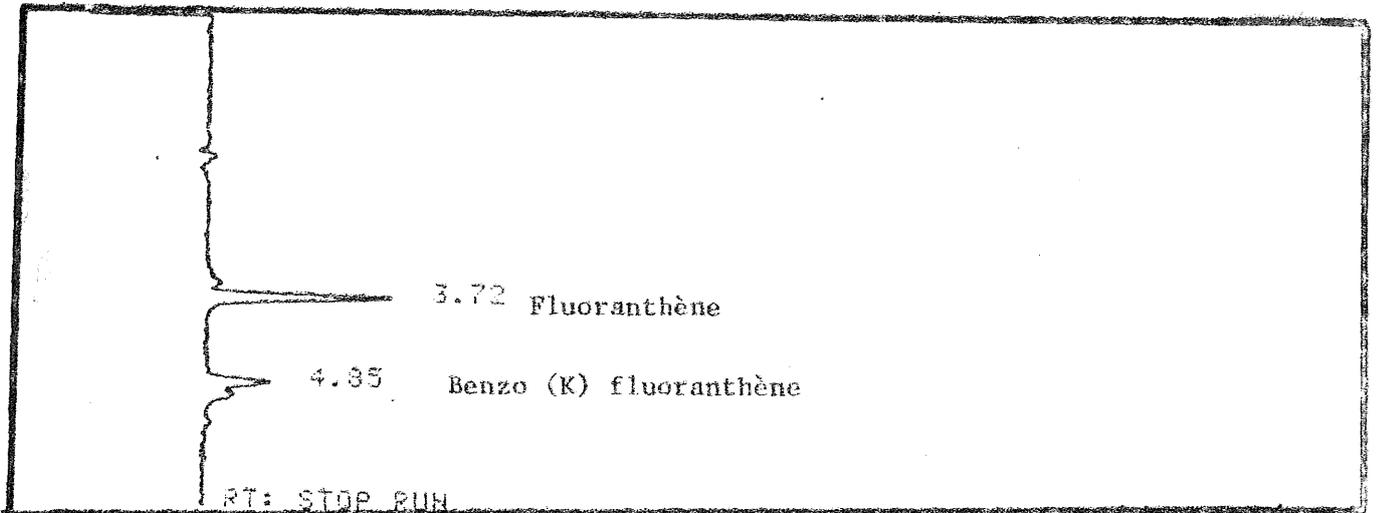
HYDROCARBURES AROMATIQUES	E T A L O N S		AIRES DES PICS DES ECHANTILLONS	
	Concentration (µg/ml)	Aires des pics	Station 10	Station 24
Phen	1,05	6163	39491	27675
Pyr	1,00	27500	31142	33858
Fluo	0,89	16237	20859	24966
B (a) A	1,16	65680	20682	39201
B (a) P	0,89	91263	12691	32775
B (K) F	0,89	38956	24452	66954
B (ghi)	1,13	37012	< 54	< 54
I Pyr	1,00	17083	< 54	< 54
D B A	1,03	97515	< 54	< 54

ANNEXE IV - Complément sur la quantification des principaux hydrocarbures aromatiques (dans les stations 10 et 24)
dans les sédiments de l'estuaire de la Loire.

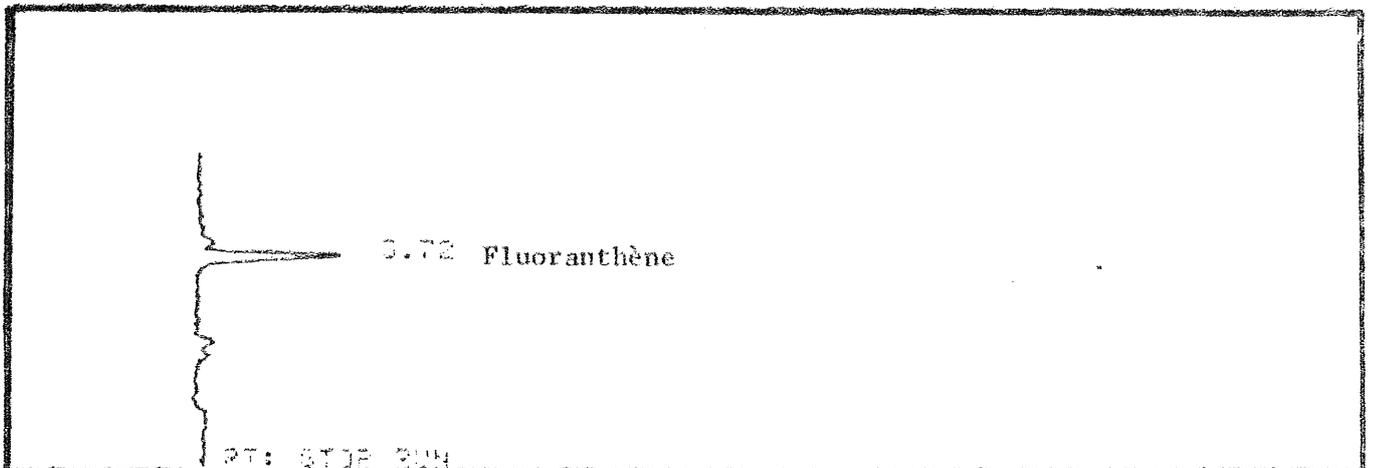
(54) est l'aire la plus faible détectée puis évaluée par l'intégrateur



Standard



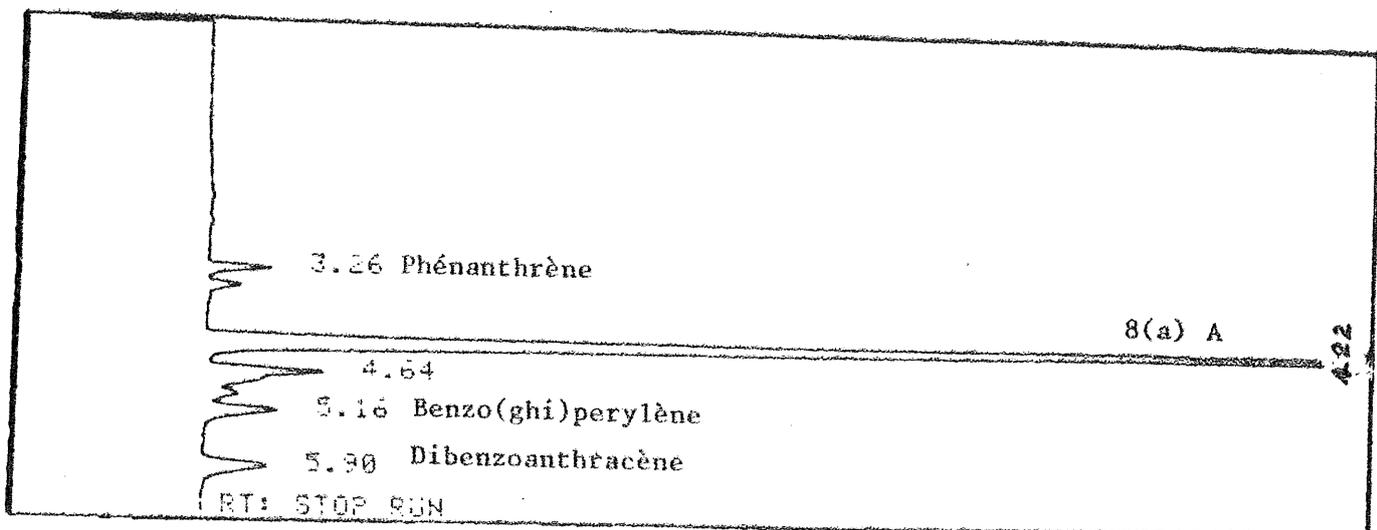
Station n° 10



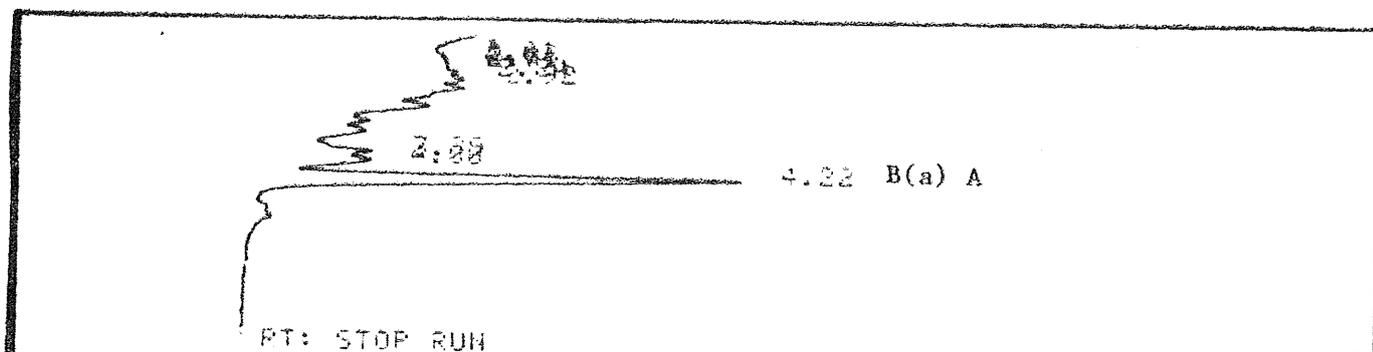
Station n° 24

ANNEXE V : Chromatogramme d'analyse qualitative et quantitative d'un hydrocarbure aromatique : le Fluoranthène

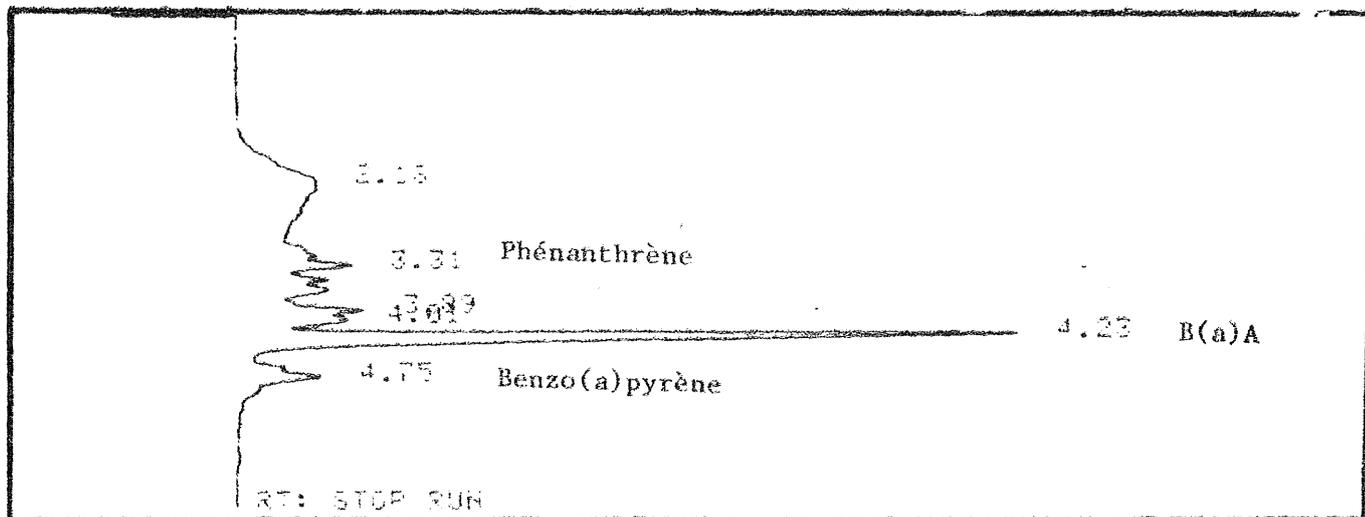
VII



Standard

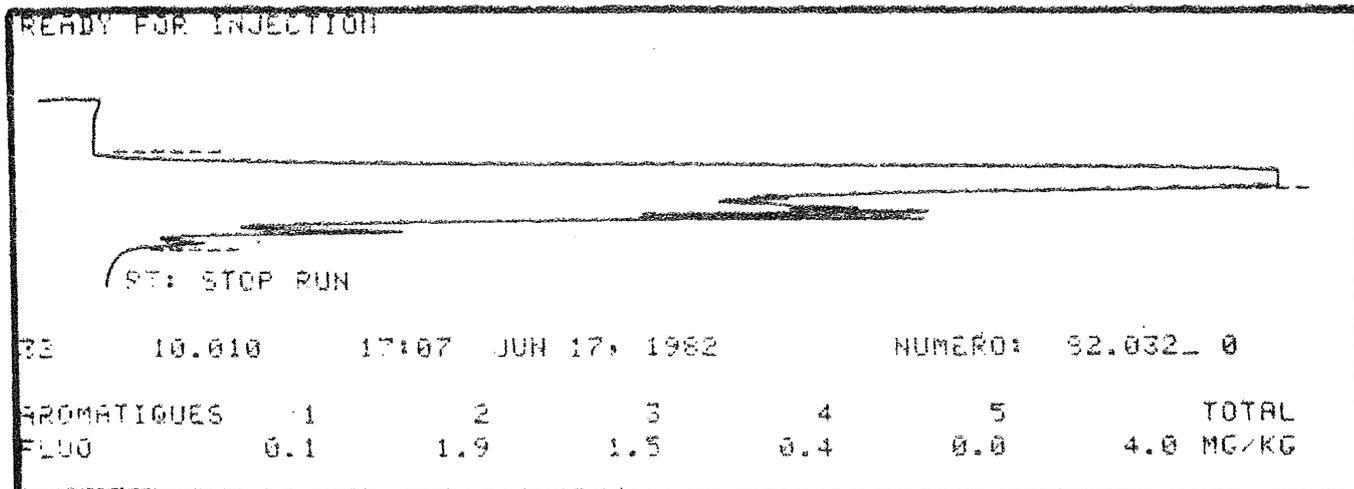


Station 10

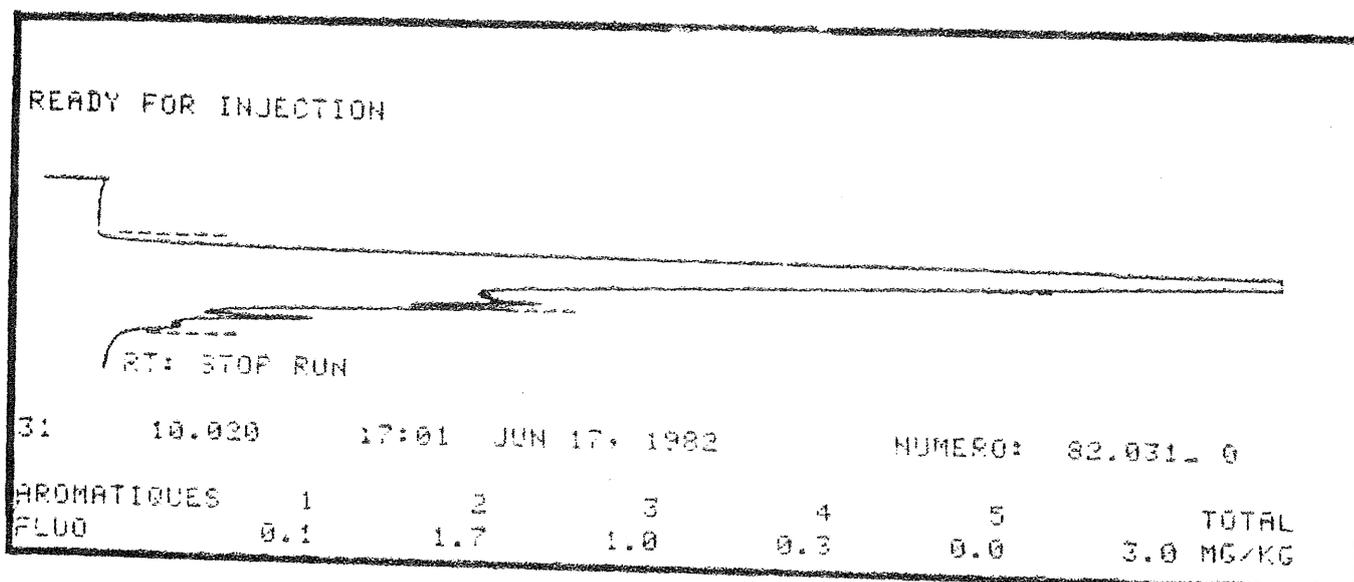


Station 24

ANNEXE V (suite) : Chromatogramme d'analyse qualitative et quantitative d'un hydrocarbure aromatique : Le Benzo(a)Anthracène.



Station 19



Station 21

ANNEXE VI : Chromatogramme d'analyse des hydrocarbures aromatiques totaux dans les stations 19 et 21.