Université de Perpignan Via Domitia

Master mention « Géosciences et Environnements Marins »

Spécialité « Environnements Océaniques »

LA MESURE DES SOUS-PRODUITS DE CHLORATION DANS LES EAUX DU GOLFE DE FOS



Djamel BOUDJELLABA

Année universitaire 2013-2014

Sous la direction de: Julien DRON

REMERCIEMENTS

Ce manuscrit est le résultat de 5 mois de travail, néanmoins, sans l'aide de certaines personnes ce rapport n'aurait pas pu voir le jour. A ce titre, je tiens à exprimer mes vifs remerciements en premier lieu à mon encadrant, M. Julien DRON, pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser ce stage, pour sa grande disponibilité et sa compréhension.

Je remercie également M. Jean-Luc BOUDENNE pour sa disponibilité et ses conseils précieux pour le bon déroulement des analyses.

En outre, je ne saurais oublier de remercier M^{me} Carine DEMELAS qui m'a été d'un apport appréciable durant les analyses.

Un grand remerciement pour le personnel de l'Institut Ecocitoyen à Fos-sur-Mer pour leur accueil chaleureux.

Je remercie également le personnel du Laboratoire Chimie Environnement à Saint-Charles (Marseille) qui a veillé au bon déroulement de mon stage lors de la période d'analyses.

Je termine en exprimant ma gratitude à toutes les personnes qui ont contribué au bon déroulement de mon stage et à la finition de mon rapport dans les délais impartis.

DEDICACE

A ma nièce Aya et à toute ma famille…

CONTRIBUTION PERSONNELLE

La présente étude s'est effectuée, en premier lieu, à l'Institut Écocitoyen pour la Connaissance des Pollutions (IECP, Fos-sur-Mer) et en second lieu au Laboratoire de Chimie Environnement (LCE, Aix-Marseille Université). Elle visait à mesurer les sous-produits de chloration dans les eaux du golfe de Fos.

La première partie du travail menée dans le cadre de cette étude a consisté en une campagne de prélèvements et de mesures en mer, dans le golfe de Fos. En vue de cette dernière, j'ai d'abord participé activement à la préparation du matériel nécessaire (conditionnement du matériel en suivant la norme US EPA, étalonnage de la sonde CTD...). Pendant la campagne, j'ai procédé aux prélèvements de la colonne d'eau à l'aide d'une bouteille Niskin, aux différentes stations préalablement définies après discussion avec mon encadrant Julien DRON. J'ai finalement recueilli et traité les mesures des paramètres physico-chimiques récoltées par la sonde CTD (voir matériels et méthodes pour plus d'informations).

Suite à cette campagne de prélèvements, une analyse des échantillons a été effectuée. Cette seconde partie a eu lieu au Laboratoire de Chimie Environnement. Dans le but d'analyser les concentrations en sous-produits de chloration, nous avons, Jean-Luc BOUDENNE et moi-même, adapté certains protocoles trouvés dans la littérature. Une fois les protocoles définis, j'ai procédé à l'analyse des échantillons par GC-ECD. Les données sont obtenues sous forme de chromatogrammes, le traitement de ces dernières a été réalisé par mes soins, après avoir suivi une petite formation avec Carine DELMAS.

En nous basant sur les résultats de la présente étude, nous avons établi, au cours d'une réunion avec l'ensemble des participants à l'étude (LCE et IECP), une stratégie d'échantillonnage pour la prochaine campagne, à laquelle je vais participer, qui aura lieu les 23 et 24 juin.

LISTE DES ABREVIATIONS

AHA	Acide haloacétique
C	Concentration
CTD	Conductivity Temperature Depth
GC-ECD	Chromatographie gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons
h	heure
HAN	Haloacétonitrile
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HP	Halophénol
LCE	Laboratoire Chimie Environnement
Max	Maximum
Min	Minimum
min	minute
Moy	Moyenne
MTBE	Méthyl tert-butyl ether
P	Profondeur
s	seconde
S	Surface
SF1	Solution Fille 1
SF2	Solution Fille 2
SPC	Sous-Produits de Chloration
St	Station
THM	Trihalométhane
US EPA	Agence de Protection de l'Environnement des Etats-Unis
V	Volume

RESUME

L'utilisation de l'eau de mer dans les systèmes de refroidissement des installations industrielles (terminaux méthaniers, centrales thermiques, sidérurgie, raffineries) a un impact sur la qualité de l'eau dans le golfe de Fos. Le chlore, ajouté à l'eau de mer pour éviter le biofouling excessif, réagit avec le bromure pour former des oxydants plus réactifs qui, à leur tour, réagissent avec la matière organique naturelle pour former une large gamme de composés appelés des sous-produits de chloration (SPC). Dans cette étude, des concentrations importantes de certains SPC ont été trouvées. Quatre catégories de SPC ont été déterminées: les trihalométhanes, les halophénols, les haloacétonitriles et les haloacétones. Le bromoforme est l'élément dominant formé dans les effluents. Sa concentration moyenne est de 1,98 mg/L avec un maximum de 18,57 g/L. Le SPC ayant la deuxième concentration la plus élevée était le dibromoacétonitrile (DBAN) avec une concentration moyenne de 0,97 mg/L. D'autres SPC ont été détectés tels que : le dibromochlorométhane [0,79-0,81 g / L], le bromochloroacetonitrile [0,63-1,73 g / L] et le 2,4,6-tribromophénol [1,43-1,56 g / L].

Mots-clés : Chlore, Brome, Pollution, Sous-Produits de Chloration, GC-ECD, Refroidissement de l'eau de mer.

ABSTRACT

The use of seawater in cooling process employed by industrial installations (LNG terminals, power plants, steel factories, refineries) has an environmental impact on water quality in the Gulf of Fos. Chlorine added to seawater in order to avoid excessive biofouling reacts with bromide to form more reactive oxidants which then, react with natural organic matter present in seawater to form a wide range of compounds called chlorination by-products (CBP). In this study, significant concentrations of some CBP were measured. Four categories of CBPs were determined : trihalomethanes, halophenols, haloacetonitriles and haloacétones. Bromoform was found to be the major component formed in the effluents with a mean concentration of 1.98 µg/L and a maximal concentration of 18.57 µg/L. The second major CBP was dibromoacetonitrile (DBAN) with a mean concentration of 0.97 µg/L. Other CBPs detected were dibromochloromethane [0,79-0,81 µg/L], bromochloroacetonitrile [0,63-1,73 µg/L] and 2,4,6-tribromophenol [1,43-1,56 µg/L].

Keywords: **Chlorine**, Bromide, Pollution, Chlorine **By-Product**, GC-ECD, **Seawater Cooling.**

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS....1
LISTE DES ABREVIATIONS....3
RESUME ET ABSTRACT....4
I. INTRODUCTION....6
II. CHIMIE DES SOUS-PRODUITS DE CHLORATION....7
1. Le chlore et le brome libres....7
2. Le chlore et le brome combinés....8
3. La formation des composés organohalogénés....8
III. ZONE D'ETUDE....9
IV. MATERIELS ET METHODES....11
1. Localisation des stations et conditions de prélèvements....11
2. Echantillonnage et prétraitement....12
3. Méthodes expérimentales....14
3.1. Le chlore total....14
3.2. Préparation des solutions de SPC....15
3.3. Analyse des SPC (par GC-ECD)....16
V. RESULTATS....17
1. Les paramètres physico-chimiques....17
2. Chlore total....20
3. Validation de la méthode d'analyse....21
4. Concentrations en THM, HAN, HP et haloacétones....24
VI. DISCUSSION....27
VII. CONCLUSION ET PERSPECTIVES....30
VIII. BIBLIOGRAPHIE....31
LISTE DES FIGURES....33
LISTE DES TABLEAUX....33
LISTE DES ANNEXES....34

I. INTRODUCTION

Le golfe de Fos, situé en mer Méditerranée, accueille le plus grand port de commerce français et de Méditerranée (Grand Port Maritime de Marseille-Fos, GPMM). Il est bordé par l'embouchure du Rhône et l'Etang de Berre, qui constituent un apport conséquent en eau douce et en contaminants chimiques. En outre, il subit de nombreuses pressions anthropiques liées majoritairement à l'importante activité industrielle de la zone et, dans une moindre mesure, à l'agriculture et à l'urbanisation.

De nombreux sites industriels autour du golfe de Fos utilisent des volumes d'eau importants pour le refroidissement de leurs installations (centrales thermiques, sidérurgie, raffineries). Le golfe est aussi caractérisé par la présence de deux terminaux méthaniers d'envergure (Fos-Cavaou et Fos-Tonkin), qui emploient des systèmes de réchauffement afin de regazéifier le gaz naturel importé sous forme liquéfiée (GNL). Pour le terminal de Fos-Cavaou, cela représente un débit de 10 000 à 30 000 m^3/h d'eau de mer prélevée puis rejetée en continu. Le refroidissement de l'eau de mer engendré par cet échange thermique peut atteindre 6°C.

Afin d'éviter la prolifération et la fixation d'algues et de moules (biofouling) sur les parois internes des circuits hydrauliques, pouvant entraîner de graves conséquences (réduction de l'efficacité du transfert de chaleur ou des blocages de tuyauterie et ponceaux), les industriels ont recours à des procédés de chloration **(**Allonier *et al*., 1999 ; Khalanski *et al*., 2000). La chloration est mise en œuvre soit par dissolution de chlore gazeux (de concentration de 0,5 à 1,5 mg/L exprimée en Cl_2) (Allonier *et al*., 2000 ; Allonier *et al*., 1999) soit par addition d'hypochlorite de sodium (NaHClO). Ce dernier peut être apporté par des solutions stockées sur site ou produit directement par électrolyse de l'eau de mer (Khalanski et Jenner, 2012).

Le problème environnemental majeur engendré par la chloration est la production de composés organiques appelés sous-produits de chloration (SPC) dont les principaux sont les trihalométhanes (THM) chlorés et bromés (le chloroforme, le bromoforme, le dichlorobromométhane et le dibromochlorométhane), des haloacétonitriles, des halophénols ainsi que des acides haloacétiques (AHA) (Allonier *et al.,* 1999 ; Khalanski *et al*., 2000). Le chloroforme est formé principalement dans les eaux douces tandis que « c'est le bromoforme qui est formé majoritairement en eau de mer et en eau estuarienne » ajoutent Marchand *et al.* (1988). Les concentrations de SPC mesurées dans l'eau sont liées à l'intensité des réactions physico-chimiques conditionnées, notamment par la dose de chlore initialement ajoutée, la quantité de matière organique, le pH, le temps de réaction et la température. **Les SPC résultent des réactions entre le chlore, les ions bromures et les composés organiques présents naturellement (ou non) dans l'eau de mer.**

Certains SPC sont persistants et s**ont avérés ou suspectés toxiques, mutagènes ou cancérigènes pour les animaux ou les humains sur une base d'exposition à long terme**. D**'autre part**, **l'utilisation du chlore pour contrôler le développement de l'**encrassement biologique dans les **systèmes d'eau de refroidissement est soumise à des restrictions par des réglementations nationales ou locales qui imposent** des **concentrations limites dans les effluents chlorés** (Khalanski et Jenner, 2012).

A ce jour, les seules études sur l'identification des sous-produits chlorés et bromés dans l'eau de mer se sont intéressées aux exutoires et aux abords directs de grandes installations isolées comme des centrales nucléaires ou des stations de désalinisation. Toutefois, aucune étude n'a été menée à l'échelle d'une unité territoriale telle que le golfe de Fos, où les rejets d'eaux chlorées sont multiples. Ces côtes, très industrialisées, sont la source de nombreux contaminants pouvant aussi aboutir à la production d'une quantité importante de sous-produits de nature inconnue. Du fait de l'absence de données relatives à la mesure des sous-produits de chloration dans les eaux du golfe de

Fos, la présente étude a pour but de mesurer leurs concentrations dans les eaux de l'ensemble du golfe et si possible d'apporter un premier éclairage sur la situation réelle d'une éventuelle contamination aux SPC. Pour cela, ce rapport s'articule autour des points suivants : la localisation des stations et conditions de prélèvements, le mode opératoire d'analyse en laboratoire et l'interprétation des résultats obtenus, enfin l'identification des principaux SPC. Ce stage s'est déroulé en collaboration avec l'Institut Ecocitoyen pour la Connaissance des Pollutions (IECP, Fos-sur-Mer) et le Laboratoire de Chimie de l'Environnement (LCE, Aix-Marseille Université).

Parmi les différentes études conduites par l'Institut Ecocitoyen sur l'ensemble des thématiques de santé et environnement, le sujet des SPC fait partie des priorités pour le milieu marin d'autant que la construction d'un troisième terminal méthanier (Fos-Faster) est actuellement évoquée. L'Institut Ecocitoyen est ancré sur le territoire intercommunal de Ouest Provence, au cœur de la zone industrialo-portuaire de Fos-sur-Mer (ZIP de Fos). Face à un environnement profondément modifié par l'homme tel que le golfe de Fos, l'Institut Ecocitoyen cherche à mieux connaître les pollutions et leurs effets sur l'environnement et la santé afin de permettre l'information des citoyens et des décideurs. Cette zone est en effet particulièrement concernée par les risques environnementaux et sanitaires, liés principalement à la forte densité industrielle, mais aussi à d'autres sources telles que les trafics routier, aérien et maritime, ou encore l'agriculture.

II. CHIMIE DES SOUS-PRODUITS DE CHLORATION

On appelle chlore ou brome actif total la somme du chlore et du brome actif libre (HOCl + HOBr) et du chlore et du brome actif combiné. On distingue principalement 3 types d'espèces chimiques oxydantes formées suite aux rejets de la chloration dans l'eau de mer.

1. Le chlore et le brome libres

Le chlore est un élément oxydant et peut être utilisé sous la forme gazeuse. Ce dernier se dissout rapidement dans l'eau de mer et s'hydrolyse pour donner l'acide hypochloreux (HOCl) et les ions **hypochlorites (OCl^-)** (Khalanski et Jenner, 2012 ; Won *et al*., 2009) (Quelques installations industrielles chlorent directement avec le chlore sous forme de HOCl.

$$Cl_2 \text{ (gaz)} \rightarrow Cl_2 \text{ (dissout)} \qquad (1)$$

$$Cl_2 \text{ (dissout)} + H_2O \rightarrow HOCl + HCl \qquad (2)$$

Les eaux saumâtres et l'eau de mer contiennent des bromures **à** des **concentrations relativement élevées (65 mg/L dans l'eau de mer)** (Allonier *et al*., 2000)**. Le chlore issu de la chloration participe fortement à l'oxydation des bromures en acide hypobromeux (HOBr) et en ions hypobromeux (OBr^-) comme le montrent les équations (3) et (4) (**Khalanski et Jenner, 2012).

$$\mathbf{HOCl + Br^- \rightarrow HOBr + Cl^-} \qquad \mathbf{(3)}$$

$$\mathbf{HOBr \rightarrow H^+ + OBr^-} \qquad \mathbf{(4)}$$

Plusieurs auteurs ont démontré l'absence de chlore libre (Fiquet, 1978) et la formation de brome dans les eaux de mer chlorées (Wong et Davidson, 1977; Péron et Courtot-Coupez, 1980).

La demande immédiate en chlore se définit comme une consommation très rapide du chlore et formation des chlorures (Cl^-) lors de la présence d'un ou plusieurs réducteurs. Les composés

réducteurs susceptibles de se trouver dans l'eau de mer peuvent être des composés minéraux (anions : Br^- ; cations : Fe^{2+}) ou des composés organiques (**ammoniac,…).**

Dans l'eau de mer, 99% des réactions (3) et (4) se font en 10 s **(**Khalanski et Jenner, 2012).

Dans l'eau de mer caractérisée par un pH compris entre 7.8 et 8.2 la forme non dissociée du brome (HOBr) prédomine avec une réactivité et une activité biocide plus élevées **(**Khalanski et Jenner, 2012).

2. Le chlore et le brome combinés

L'acide hypochloreux et l'acide hypobromeux réagissent avec l'ammoniac et l'azote de certains **composés organiques pour former des halamines : chloramines et bromamines.**

La réaction avec l'ammoniac et les amines se **produit par substitution séquentielle de chacun des atomes d'hydrogène de la manière suivante** :

- Avec l'acide hypochloreux **(**Khalanski et Jenner, 2012 ; Freyfer, 2006 ; Rajagopal, 2012)

$NH_3 + HOCl \rightarrow NH_2Cl + H_2O$ (monochloramine)

$NH_2Cl + HOCl \rightarrow NHCl_2 + H_2O$ (dichloramine)

$NHCl_2 + HOCl \rightarrow NCl_3 + H_2O$ (trichloramine)

Les chloramines constituent le chlore actif combiné. Ces dernières sont moins oxydantes que le chlore. Le pH du milieu marin et les concentrations initiales en chlore et en ammoniac contrôlent le taux de formation des chloramines.

- Avec l'acide hypobromeux **(**Khalanski et Jenner, 2012 ; Freyfer, 2006)

$NH_3 + HOBr \rightarrow NH_2Br + H_2O$ (monobromamine)

$NH_2Br + HOBr \rightarrow NHBr_2 + H_2O$ (dibromamine)

$NHBr_2 + HOBr \rightarrow NBr_3 + H_2O$ (tribromamine)

3. La formation des composés organohalogénés

Un composé organohalogéné est le résultat de l'association d'un halogène (Cl, Br,…) avec une molécule organique. La formation des composés organohalogénés et principalement les organobromés et les organochlorés dans l'eau de mer augmente le risque de toxicité lié à leur persistance dans le milieu et leur possible bioaccumulation.

Ce rapport concernera 4 familles d'organohalogénés : les trihalométhanes, les haloacétonitriles, les halocétones et les halophénols.

- **Trihalométhanes (THM)**

Les réactions du chlore et du brome avec les nombreux composés organiques (les cétones**, les composés phénoliques**, les acides aromatiques, …) **produisent du méthane chloré et bromé (**Doré, **1989 ; Jenner *et al.,* 1997 ;** Khalanski et Jenner, 2012): **le chloroforme, $CHCl_3$**; **bromodichlorométhane (**BDCM), **$CHBrCl_2$**; **chlorodibromométhane (CDBM**), **$CHBr_2Cl$**; **et le bromoforme**, **$CHBr_3$. Tous les THM sont plus ou moins volatils**, toutefois dans l'eau de mer ils peuvent être considérés comme semi-volatils, la salinité de l'eau empêchant leur volatilisation comme dans de l'eau douce. Dans l'eau de mer, il a déjà été trouvé, à la sortie de centrales thermiques, nucléaires et d'usines de désalinisation, principalement du bromoforme, de faibles

concentrations de dibromochlorométhane ainsi que des traces de dichlorobromométhane (Connan *et al*., 1996 ; Jenner *et al*., 1997) .

- **Haloacétonitriles (HAN)**

Dans l'eau de mer chlorée on trouve principalement le **dibromoacétonitrile (**DBAN), **Br_2CHCN**. Les haloacétonitriles **sont semi-volatils** (Khalanski et Jenner, 2012).

- **Halophénols (HP)**

Les halophénols ne sont pas volatils dans l'eau de mer. On trouve souvent le 2,4,6-tribromophénol(TBP) et dans une moindre mesure le dibromophénol (DBP).

- **Acides haloacétiques (AHA)**

Ils sont fréquents dans l'eau de mer. Les acides haloacétiques sont formés lors de l'hydrolyse des acétonitriles. L'acide monobromoacétique (MBAA) : $BrCH_2COOH$ et l'acide dibromoacétique (DBAA) : $Br_2CHCOOH$ sont les plus fréquemment rencontrés dans l'eau de mer aux abords des exutoires d'eaux chlorées.

III. ZONE D'ETUDE

Le golfe de Fos fait partie du littoral méditerranéen et se situe dans le golfe du Lion, au nord-ouest de Marseille entre l'étang de Berre et le cap Couronne à l'est et le delta du Rhône à l'ouest (Figure 1). Le golfe donne accès à plusieurs ports de plaisance, aux principales installations portuaires du GPMM (Port-Saint-Louis, Fos, Martigues-Lavéra) et constitue la voie d'accès à l'Etang de Berre et ses appontements pétroliers (Berre, La Mède) via le canal de Caronte (Figure 1).

Le golfe possède une profondeur moyenne d'environ 20 m, sa partie nord étant généralement moins profonde, 10 m maximum, mais creusée en son centre par le chenal d'accès aux appontements (profondeur 12 à 25 m). L'entrée du golfe, au sud, peut voir sa profondeur atteindre 50 m environ. Il reçoit à la fois de l'eau salée de la mer Méditerranée et de l'eau douce provenant du grand Rhône, principalement par le panache longeant la côte sud du golfe (They de la Gracieuse) ou encore par l'intermédiaire du canal du Rhône à Fos, du canal de Saint-Louis et du canal de Caronte. Depuis de nombreuses années, il est soumis à de multiples perturbations telles que la pollution de l'eau liée aux industries chimiques, pétrolières ou gazières mais également aux rejets des terminaux à conteneurs, minéraliers, pétroliers et gaziers qui occupent une grande partie du littoral du golfe. Le golfe de Fos est également environné de réserves naturelles et de zones humides dont notamment le Parc Naturel Régional de Camargue.

Parmi les principaux producteurs d'eaux chlorées, on retrouve les deux terminaux méthaniers LNG de Fos-Cavaou et de Fos-Tonkin présents dans le port de commerce, aux côtés desquels on trouve aussi une centrale thermique, un complexe sidérurgique et une raffinerie qui peuvent avoir des volumes de rejets conséquents. La partie est du golfe n'accueille à priori qu'un seul exutoire d'eaux potentiellement chlorées, regroupant les industries du complexe pétrochimique de Lavéra (raffinerie, usines chimiques, centrale thermique). On comprend ainsi la nécessité d'une vision intégrée sur l'ensemble du golfe de Fos, étant donné la multiplicité des rejets et le caractère relativement confiné de la partie nord du golfe pouvant concentrer d'éventuels polluants.

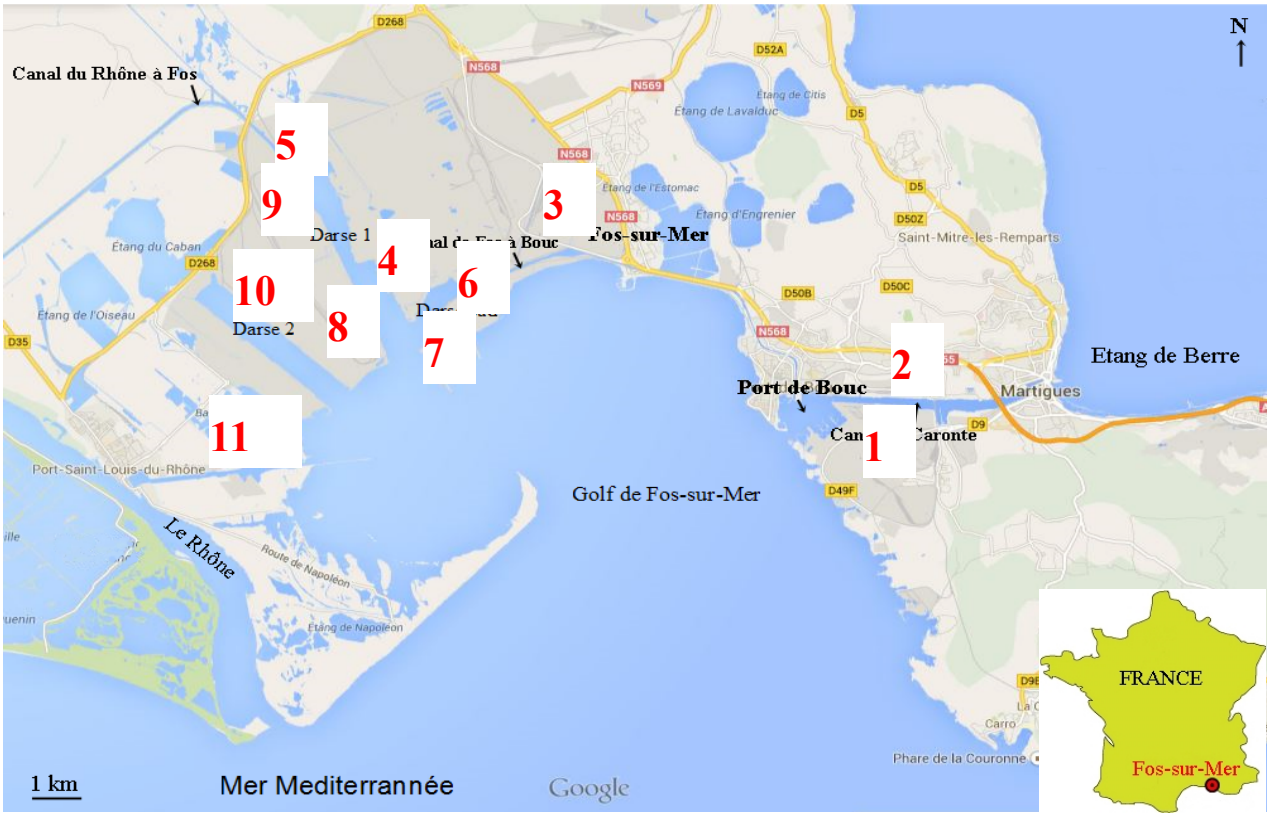


Figure 1 : **Localisation de la zone d'étude et ses différentes sources de rejets (source : Google maps ©)**

1	Complexe pétrochimique de Lavéra
2	Terminal minéralier de Caronte
3	Raffinerie ESSO
4	ArcelorMittal (activité sidérurgique)
5	Terminal méthanier LNG de Fos-Tonkin
6	Terminal méthanier LNG de Fos-Cavaou
7	Terminal pétrolier de Fos
8	Terminal minéralier de Fos
9	ASCOMETAL (activité sidérurgique)
10	Lyondell chimie (activité pétrochimique)
11	Terminal polyvalent du Gloria

IV. MATERIEL ET METHODES

1. Localisation des stations et conditions de prélèvement

Les données météorologiques (température de l'air, intensité et direction du vent) utilisées dans cette étude proviennent des sites internet « windguru » et Météo France.

Lors du premier jour de prélèvement, l'intensité du vent était très faible (environ 5 km/h), il était orienté nord-ouest et le ciel présentait quelques éclaircies. Une température extérieure minimale et maximale de 4 °C et 15 °C ont été respectivement observées. Le deuxième jour de prélèvement a connu quasiment les mêmes conditions météorologiques avec un vent légèrement plus fort mais qui est resté tout de même faible (environ 14 km/h) et orienté vers le sud. Le ciel présentait quelques éclaircies en début de journée, tandis qu'il était voilé le reste du temps. Une température minimale et maximale de 7 °C et 17 °C ont été respectivement observées avec un taux de précipitation de 1mm.

Dans le but de mesurer les concentrations en sous-produits de chloration (trihalométhanes, acides haloacétiques, halophénols,…) dans l'eau du golfe de Fos, une campagne d'échantillonnage s'est effectuée en période hivernale le 17 et le 18 Février 2014 à bord du bateau Fanny.

Le choix des stations de prélèvement n'était pas inopiné et a été guidé par la localisation des principaux exutoires d'industries susceptibles d'utiliser des procédés de chloration (station 3, 8,10, 11, 12) et en fonction des résultats d'une étude antérieure, menée par l'Institut Ecocitoyen, qui a montré la présence de 2,4,6-tribromophénol (halophénol) dans des congres du golfe de Fos (station 1, 2, 9, 13 et 14) (Dron et *al.,* 2014). Des stations plus éloignées des points de rejets ont été échantillonnées afin d'évaluer la dispersion (par dilution ou par processus physico-chimiques) des SPC (station 4, 6, 7 et 15). Enfin, la station n° 5 a été désignée au large et à la sortie du golfe de Fos comme station de référence.

L'annexe 1, présente les coordonnées des stations de prélèvements.



Figure 2 : Localisation des stations de prélèvement (google maps ©).

2. Échantillonnage et prétraitement

Les manipulations ont été basées sur la méthode US EPA[1] (1995). Quelques modifications ont été apportées pour des raisons pratiques et expérimentales (changement de la température du four, la durée d'analyse, etc.).
Les flacons utilisés lors de l'analyse et du traitement sont en verre pour éviter l'adsorption des composés organiques sur les parois. Dans le but d'éviter tout risque de contaminations, ces flacons ont été lavés avec un détergent et l'eau du robinet puis rincés abondamment avec de l'eau Milli-Q, ensuite rincés avec de l'acétone avant d'être placés à l'étuve à 120 °C pendant 24 heures (80 °C pour les bouchons en plastique) (US EPA, 1995).

L'échantillonnage de la colonne d'eau est effectué à **l'avant du bateau, contre le vent** et à l'aide d'une bouteille de prélèvement de type « *Niskin* » (marque: General Oceanics 5 L- USA).

La bouteille de prélèvement est descendue au bout d'une corde jusqu'à la profondeur désirée ; un messager (masse métallique) est ensuite envoyé le long de la corde pour déclencher la fermeture de la bouteille et piéger l'échantillon d'eau. Cette dernière est ensuite remontée à bord du bateau.

Une partie de l'échantillon prélevé est disposée dans des flacons en plastique de 125 mL pour l'analyse ultérieure du chlore total. Environ 5 mL d'acide ascorbique de concentration 100 mg/L

1

Agence de Protection de l'Environnement des Etats-Unis

sont ajoutés dans des bouteilles opacifiées en verre brun de 1 litre, réducteur du chlore libre, afin d'arrêter la réaction du chlore libre résiduel avec la matière organique présente dans l'eau de mer échantillonnée.

Les bouteilles en verre brun contenant l'échantillon d'eau de mer doivent être complètement remplies pour éviter la volatilisation des composés volatils (trihalométhanes).

Deux prélèvements sont effectués (surface et profondeur) au niveau de chaque station (pour la station n° 5 deux prélèvements en profondeur s'ajoutent à celui de surface). La notation des échantillons s'est effectuée comme suit : d'abord le numéro de la station (de 1 à 15) suivi, soit de la lettre 'S' pour un prélèvement de surface, soit de 'P' pour celui en profondeur. Une précision est nécessaire pour la station n° 5 où deux prélèvements en profondeur ont été effectués, 5P1 prélevé à 7 m et 5P2 prélevé à 20 m. Les profondeurs de chaque prélèvement sont indiquées dans l'annexe 2.

Des mesures avec la sonde CTD (*Conductivity Temperature Depth*) (marque : OTT-Hydrolab 'MS5' -Allemagne) ont été couplées aux prélèvements de la colonne d'eau avec la bouteille de prélèvement « *Niskin* ». En raison de problèmes de connexion entre la sonde et l'ordinateur d'acquisition, résolus pour le second jour de campagne, les stations 2 à 7 n'ont pas pu bénéficier des données CTD.

Figure 3 : **Bouteille de prélèvement de type « Niskin ».**

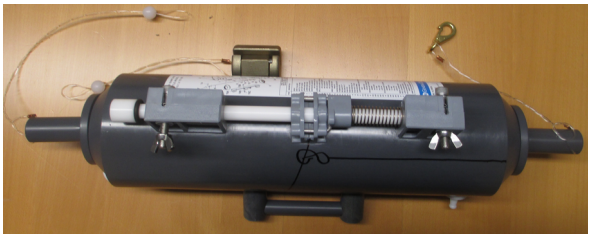
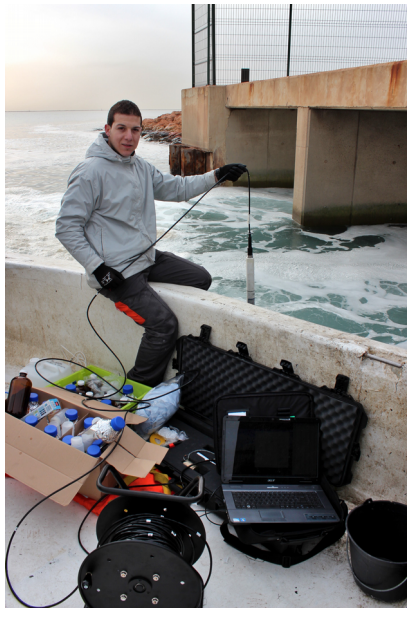




Figure 4 : Sonde multiparamètres MS5.





Une fois les échantillons prélevés, les bouteilles et les flacons sont rapidement fermés pour éviter la volatilisation, principalement des THM, et gardés à une température de 4 °C. Les échantillons sont acheminés au laboratoire d'analyse dans l'heure suivant l'arrivée à quai (dans notre cas, l'acheminement a durée moins d'une heure). Dès l'arrivée au laboratoire, les échantillons sont stockés à l'obscurité et à 4 °C également.

3. Méthodes expérimentales

Le Méthyl tert-butyl ether (MTBE, Merk, Allemagne, pureté 99,8%), utilisé comme solvant pour l'extraction des SPC et dans la préparation des solutions filles, est un composé organique de formule $(CH_3)_3COCH_3$, recommandé dans ce procédé car il permet d'extraire efficacement l'ensemble des analytes ciblés.

3.1. Le chlore total

Les concentrations du chlore total (chlore libre et chlore combiné) ont été mesurées par un spectrophotomètre (AQUALYTIC-AL800, Allemagne) dès l'arrivée des échantillons au laboratoire.

La méthode diethyl-p-phenylenediamine (DPD) est utilisée pour l'analyse du chlore total, méthode colorimétrique basée sur l'ajout du réactif chimique 'DPD Chlorine Total' (VWR, Belgique) dans 25 mL d'échantillon d'eau (prélevée dans le golfe de Fos). Le DPD Chlorine Total réagit avec le chlore et produit une coloration rose (Figure 6). L'intensité de cette dernière est proportionnelle à la quantité du chlore présent dans l'échantillon.

La méthode se déroule comme suit :

Le contenu d'un sachet de poudre de VARIO chlorine TOTAL-DPD/F25 est ajouté directement dans l'échantillon de 25 mL, le tout agité pendant 20 s et suivi d'une attente de 3 min pour que la réaction se déroule.

La lecture par spectrophotomètre (Figure 5) s'est faite après le remplissage d'une cuvette du mélange préparé. Tous les échantillons sont traités avec la même méthode. Par extrapolation des absorbances qui en résultent, sur une droite d'étalonnage tracée au préalable, les concentrations recherchées sont obtenues. La limité de détection du spectrophotomètre est de 0,38 mg/L.



Figure 5 : Spectrophotomètre (AQUALYTIC-AL800, Allemagne).

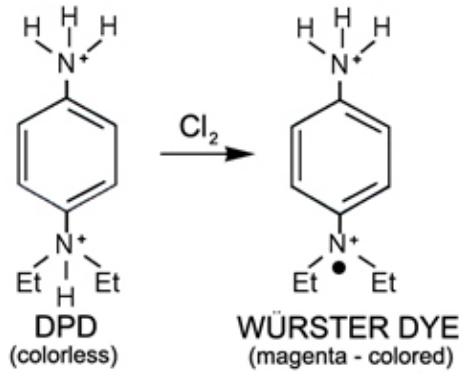


Figure 6 : Réaction du DPD Chlorine Total avec le chlore présent dans l'échantillon.

3.2. Préparation des solutions de SPC (trihalométhanes, haloacétonitriles, halophénols et haloacétones)

Pour l'analyse des sous-produits de chloration (SPC), les recommandations de la méthode US EPA (1995) sont appliquées. Lors des différentes manipulations effectuées, quelques modifications ont été apportées pour des raisons pratiques.

- La préparation des échantillons a été faite comme suit :

Dans un flacon de 65 mL sont introduits :

- 50 mL d'échantillon d'eau de mer prélevée et on vérifie que le pH est compris **entre 4,5 et 5,5 avec un pH mètre, sinon on l'ajuste avec un tampon phosphate d'un pH de 3 (10 µM).**
- 20 µL d'une solution de 1,2,3-trichloropropane à 20 mg/L préparée à partir de l'étalon interne 1,2,3-trichloropropane (1000 ± 29 mg/L, SUPELCO, USA, pureté : 99%) dans le MTBE.

Une extraction liquide-liquide est ensuite réalisée **avec 5 mL de MTBE.** Pour cela, le flacon est agité manuellement pendant 1 min et laissé au repos 6 min. 1 mL de la phase organique est prélevé (se trouvant au- dessus de la phase aqueuse) et introduit dans des vials de chromatographie gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons **(**GC-ECD).

- La gamme d'étalonnage est préparée dans le MTBE

Trois solutions mères, de concentration 100 mg/L chacune, sont préparées dans de l'eau de mer synthétique à partir des solutions standards (SUPELCO, USA, pureté d'environ 99%) qui comportent un mélange de trihalométhanes, un mélange d'haloacétonitrles et des halophénols.

L'eau de mer synthétique et la composition exacte des solutions standards sont données respectivement en annexe 3 et 4.

A partir de chaque solution mère (en passant par deux solutions filles) 13 solutions étalons sont préparées. Ces solutions étalons de concentrations : 20 µg/L, 15 µg/L, 10 µg/L, 5 µg/L, 2.5 µg/L, 2 µg/L, 1 µg/L, 0.5 µg/L, 0.2 µg/L, 0.1 µg/L, 0.05 µg/L, 0.02 µg/L et 0.01 µg/L sont préparées dans 50 mL d'eau de mer synthétique et en ajustant le volume de MTBE ajouté à 5 mL (Tableau 1).

Les flacons sont agités manuellement et laissés au repos 6 min avant l'extraction de 1 mL de phase organique. Cette dernière est analysée par GC-ECD.

- Le blanc est préparé en introduisant 50 mL d'eau de mer synthétique dans un flacon, auxquels sont ajoutés 20 µL de l'étalon interne : 1,2,3-trichloropropane (C = 20 mg/L) et 5 mL de MTBE. Une extraction liquide-liquide est réalisée en extrayant 1 mL de la phase organique qui sera analysée par GC-ECD.

	Concentration finale (µg/L)	Volume SF (µL)	Volume MTBE (µL)	Volume final (mL)
SF1 1 mg/L	20	1000	4000	5
	15	750	4250	5
	10	500	4500	5
	5	250	4750	5
	2,5	125	4875	5
	2	100	4900	5
	1	50	4950	5
	0,5	25	4975	5
	0,2	10	4990	5
	0,1	5	4995	5
SF2 10 µg/L	0,05	250	4750	5
	0,02	100	4900	5
	0,01	50	4950	5

Tableau 1 : Préparation des étalons de la gamme d'étalonnage pour les THM, HAN et HP.

3.3. Analyse des SPC (par GC-ECD)

Pendant toutes nos manipulations, nous allons nous baser sur la méthode **US EPA (1995)** à laquelle nous avons apporté quelques modifications pour des raisons pratiques.

La GC-ECD (Chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons) est une technique de séparation des molécules d'un mélange complexe de natures diverses qui s'opère sur des produits volatils (Musielak, 2012), semi-volatils ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage. Cette technique d'analyse est particulièrement sensible pour les espèces halogénées (Cazaunau, 2009).

Les SPC ont été analysés par GC-ECD. Le chromatographe, de marque Perkin Elmer (Norwalk, CT, USA) modèle Clarus 580, est équipé d'un détecteur à capture d'électrons ^{63}Ni système DPE et d'une colonne capillaire Elite 5MS; l'Hélium est utilisé comme gaz vecteur. Son principe de fonctionnement est détaillé en annexe 5.

Tableau 2 : Conditions de la GC-ECD pour la méthode des THM, HAN et HP.

Colonne (DB-5MS-Perkin Elmer, USA)	30 m×0,25 mm×1 µm
Mode d'injection	Splitless (sans diviseur de flux)
Gaz vecteur	Hélium 5.0; 1 mL/min
Makeup gas	Azote,,30 mL/min
Programme de la température de four	35 °C (22 min), avec 10 °C/min jusqu'à 145 °C (2 min), avec 20 °C/min jusqu'à 225 °C (15 min), avec 10 °C/min jusqu'à 260 °C (2 min).
Température de l'injecteur	200 °C
Température de détecteur	290 °C

V. RESULTATS

Dans ce chapitre sont présentés les résultats des paramètres physiques et chimiques, les concentrations en chlore total et en différents sous-produits de chloration analysés au laboratoire par GC-ECD.

1. Les paramètres physico-chimiques

Les mesures des paramètres physico-chimiques ont été faites *in situ*, à bord du bateau 'Fanny' et à l'aide d'une sonde 'CTD'.

- **La température et la salinité**

Des températures, variant généralement entre 12 °C et 13,7 °C, sont mesurées. La station 8 présente les plus basses températures avec une moyenne de 12,33 °C. La station 12 affiche les températures les plus élevées avec une moyenne de 12,44 °C.
La majorité des stations présentent une superposition de masses d'eau, une masse d'eau supérieure moins salée ou carrément douce, et une eau salée plus profonde comme c'est le cas de la station 12 avec une salinité de 23 en surface et de 39 à 7 m de profondeur. Il est à noter que la station 15 affiche une salinité de 4 en surface qui décroit rapidement pour atteindre au bout de 3 m une salinité de 34.
Deux types de graphes sont à différencier. Le premier présente un profil croissant en fonction de la profondeur. C'est le cas des graphes correspondant aux stations 1, 9, 11, 12, 14 et 15 pour la température et les stations 1, 8, 9, 11, 12, 13, 14 et 15 pour la salinité. Le second type présente une anomalie par rapport au premier type qui se traduit par une décroissance du paramètre mesuré à une profondeur donnée. C'est l'exemple des stations 8, 10 et 13 pour la température et la station 10 pour la salinité (Figures 7 et 8).

La figure 10 montre que la majorité des graphes de température présentent une allure croissante de la surface jusqu'au fond, comme c'est le cas pour la station 1, avec une température en surface de 12 °C et de 13,7 à 10 m de profondeur. Les profils de température des stations 8 et 12 ne suivent pas la règle, étant donné que la température de la station 8 décroît à partir d'1,5 m jusqu'à 3,5 m au lieu de poursuivre sa croissance.

Il est à noter que les profils de salinité de la station 10 et 15 présentent des particularités par rapport aux graphes de salinité des autres stations. La station 15 affiche une salinité faible comprise entre 4,3 en surface et 4,8 à 1 m de profondeur ; à partir de 1,5 m, une augmentation plus au moins importante de la salinité est observée jusqu'à atteindre une salinité d'environ 33 à 3,2 m de profondeur.
Une perturbation de salinité est observée dans les premiers 50 cm de la station 10 et à partir de cette profondeur une salinité stable de 39 est mesurée.

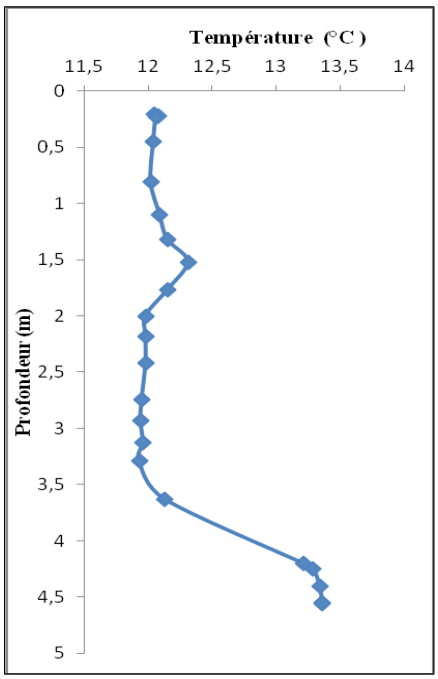


Figure 7 : Profil de température de la station 8

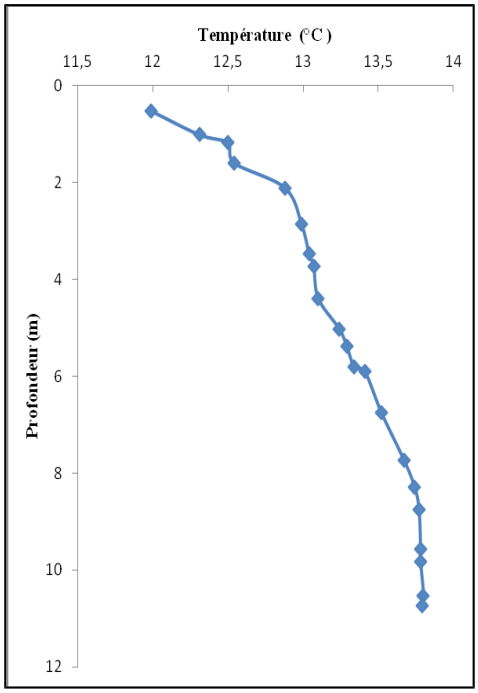


Figure 8 : Profil de température de la station 1.

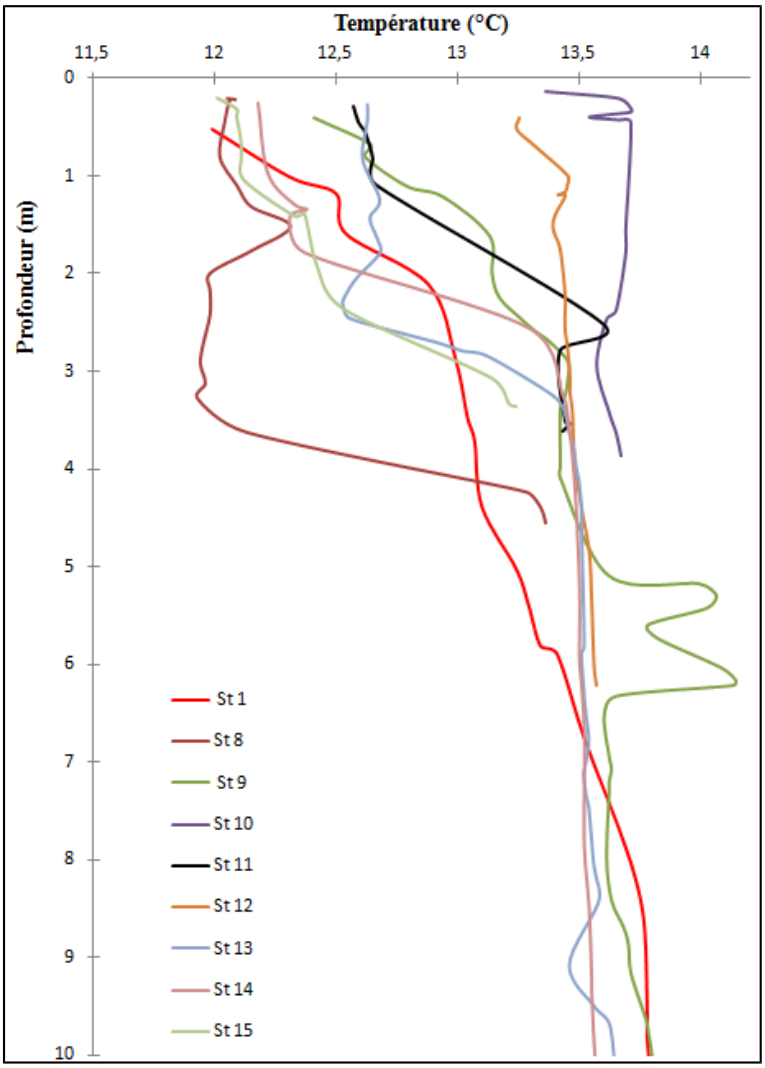


Figure 9 : Profils de température des différentes stations.

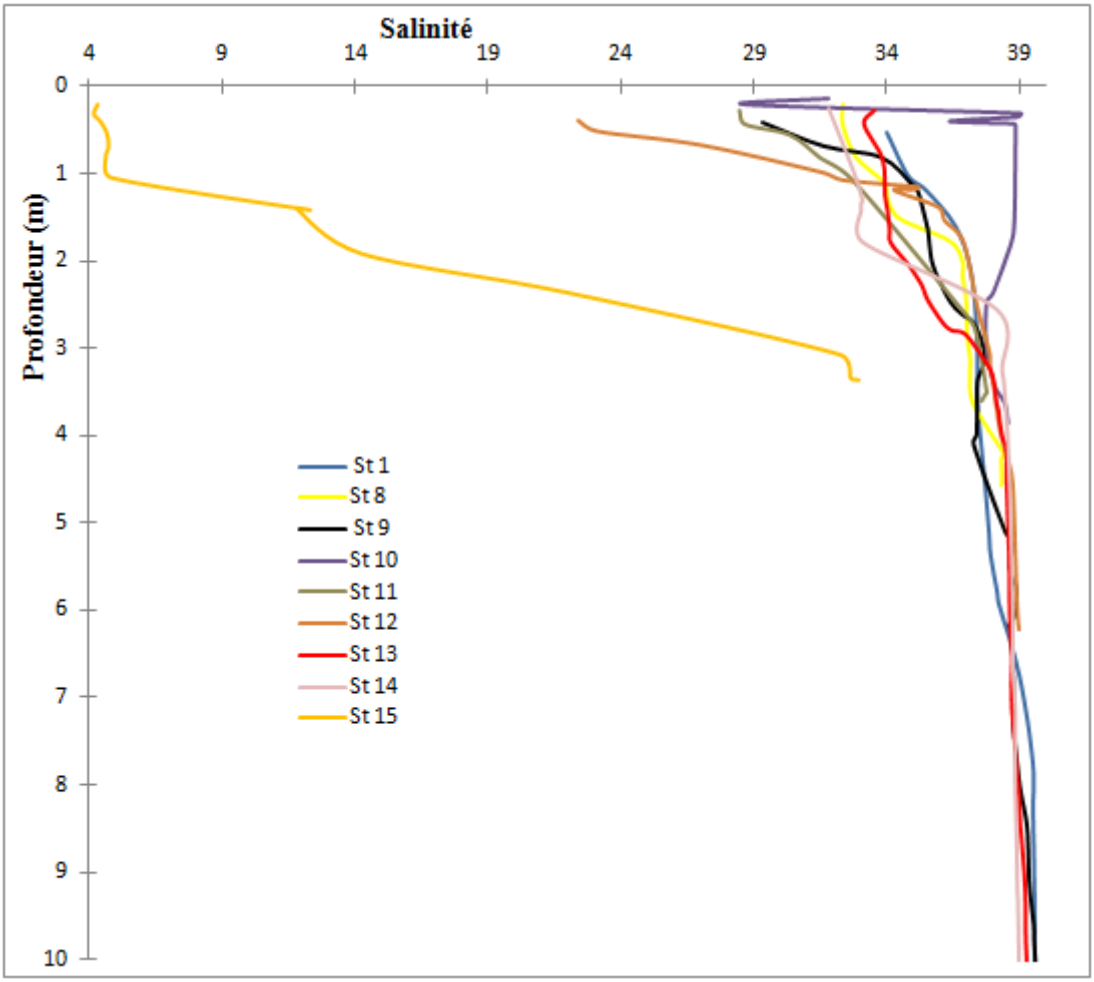


Figure 10 : Profils de salinité des différentes stations.

- **Le potentiel d'Hydrogène (pH)**

Les profils du pH des différentes stations présentent généralement de faibles variations qui sont de l'ordre de 0,04 (St 1, St 8 et St 14). néanmoins il n'est pas observé de variations significatives sur les stations 10 et 11. Il est à noter sur les stations 8 et 15 des profils de pH particuliers et plus faibles par rapport aux autres stations (Figure 11).

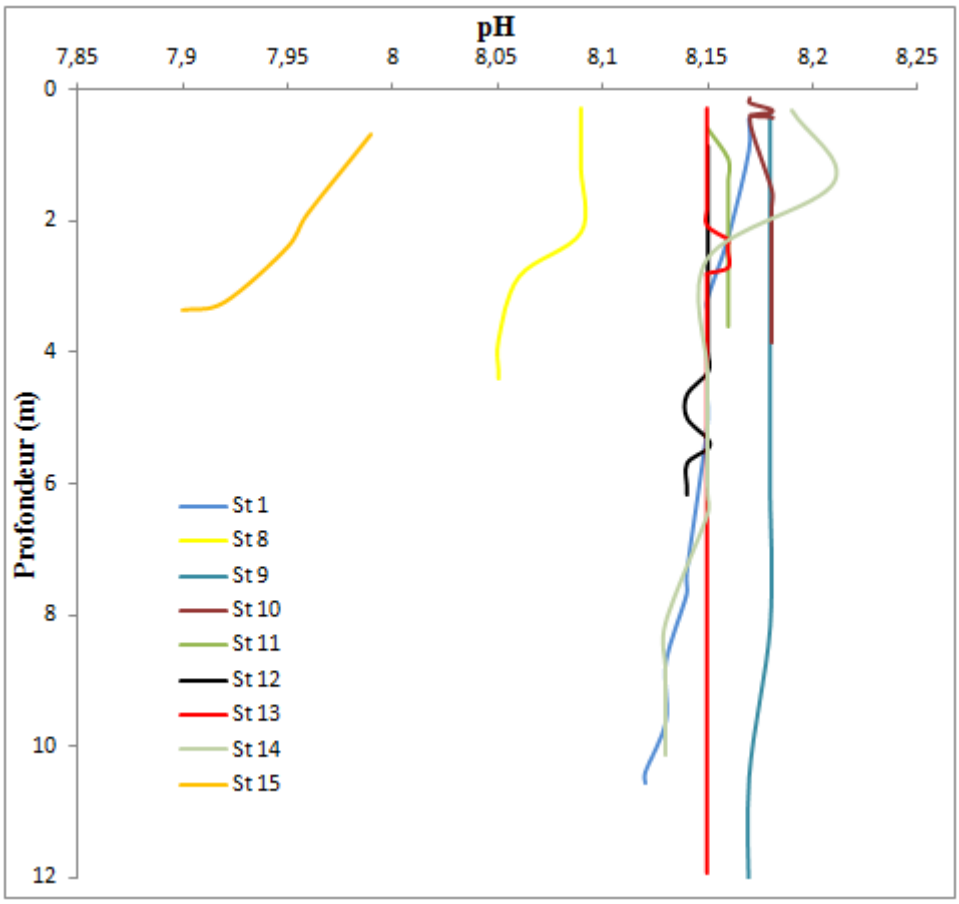


Figure 11 : Profils de pH des différentes stations.

2. Chlore total

Le radar ci-dessous montre les concentrations en chlore total mesurées par un spectrophotomètre et exprimées en ClO^- (mg/L). Les concentrations du chlore total exprimées en BrO^- et en Cl_2 sont citées dans l'annexe 7.

Les concentrations du chlore total se situent entre un minimum de 0,36 mg/L et un maximum de 4,56 mg/L, avec une moyenne de 1,33 mg/L.

Le chlore total affiche des concentrations différentes d'une station (St) à une autre par exemple 0,6 mg/L dans la St 14S et 1,59 dans la St 10S. Le maximum de chlore total est observé dans la St 15 avec une concentration de 3,69 mg/L pour la St 15S et 4,56 mg/L pour la St 15P. D'une façon générale, les concentrations sont plus élevées en surface qu'en profondeur.

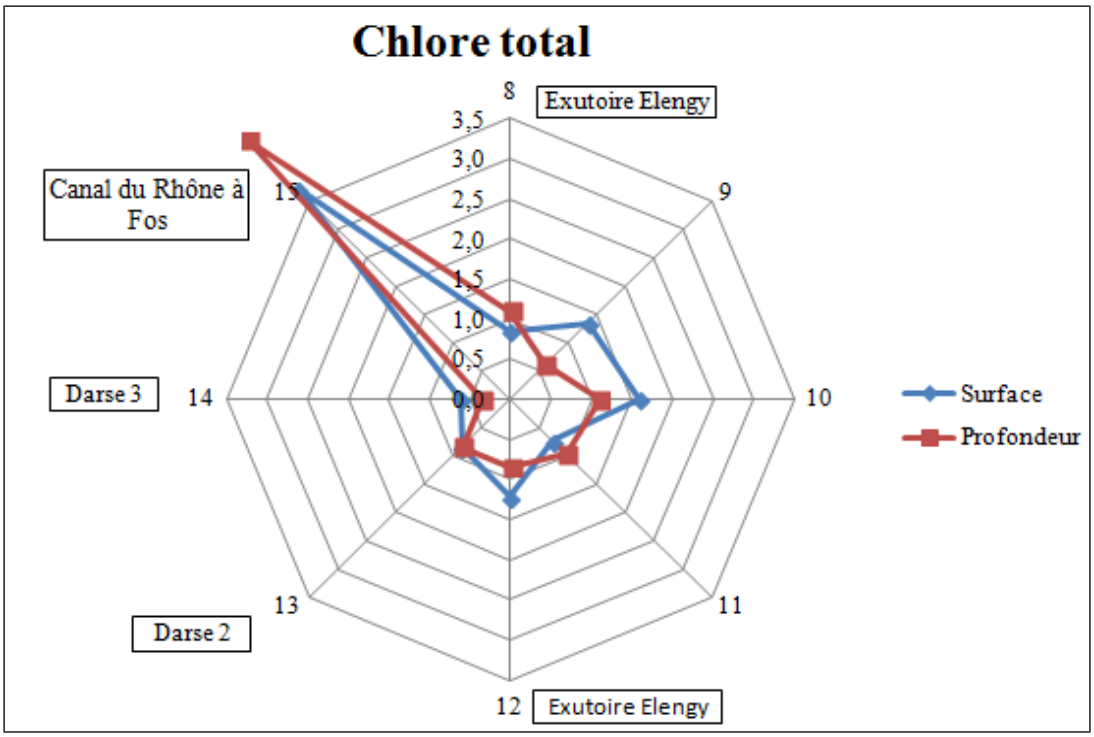


Figure 12 : Concentrations en chlore total exprimées en ClO^- (mg/L).

3. Validation de la méthode d'analyse

3.1. Droites d'étalonnage des THM, HAN, HP et haloacétones

Les droites d'étalonnage **obtenues par GC-ECD** pour les **THM** (**chloroforme,** bromodichlorométhane, **dibromochlorométhane et bromoforme), les HAN (trichloroacétonitrile, dichloroacétonitrile, chloropicrine, bromochloroacétonitrile et dibromoacétonitrile) et les HP (2-bromo-4-chlorophénol, 2,4-dibromophénol, 2,6-dibromophénol et 2,4,6-tribromophénol) sont illustrées** dans **la figure 14 respectivement (dans le présent chapitre, seule une droite d'étalonnage pour chaque famille apparaît ; les autres droites d'étalonnage sont données en annexe 7, 8, 9 et 10)**. Celles obtenues pour le bromoforme, le bromochloroacétonitrile, le 2-bromo-4-chlorophénol et le 1,1-dichloro-2-propanone présentent des coefficients de corrélation (R^2) respectifs de 0,996; 0,996; 0,998 et 0,991.

Les **temps de rétention[2] des ces espèces** sont respectivement : **THM (8.31 min, 16.16 min, 26.57 min, 30.21 min), HAN (11.94 min, 18.69 min, 25.18 min, 27.75 min, 30.99 min) et HP (38.01 min, 39.10 min, 39.41 min, 42.72 min).**

La figure 14 nous montre un chromatogramme qui représente les différents temps de rétention des THM.

---

2 Le temps qui s'écoule entre l'injection de l'échantillon et l'apparition du signal maximum du soluté au détecteur

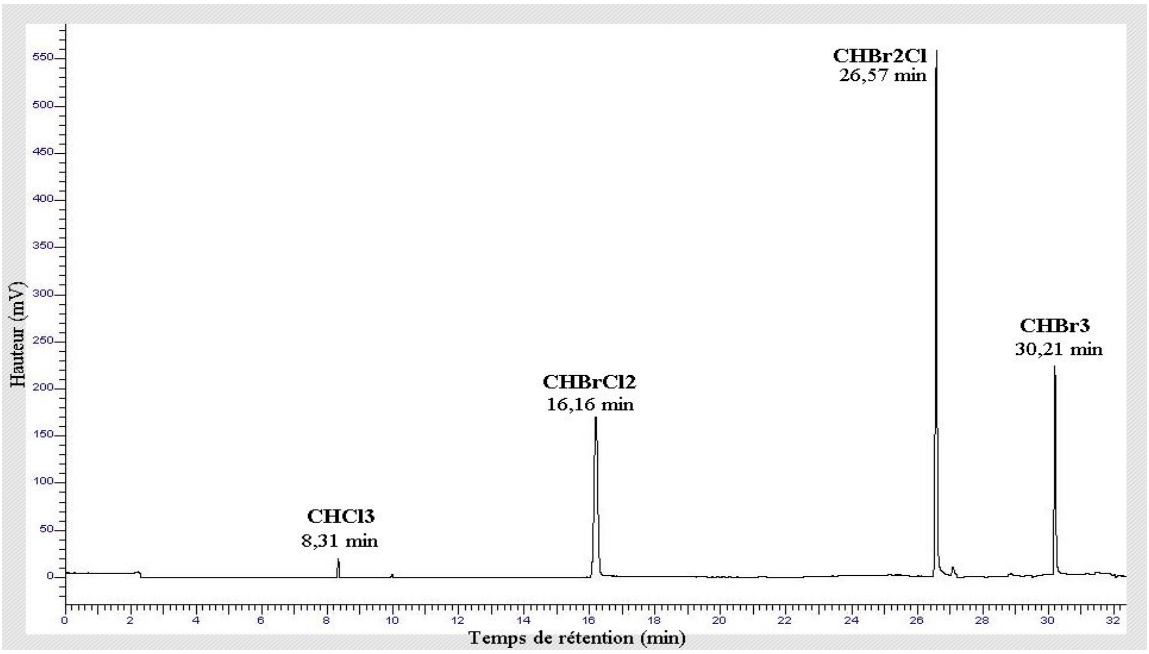
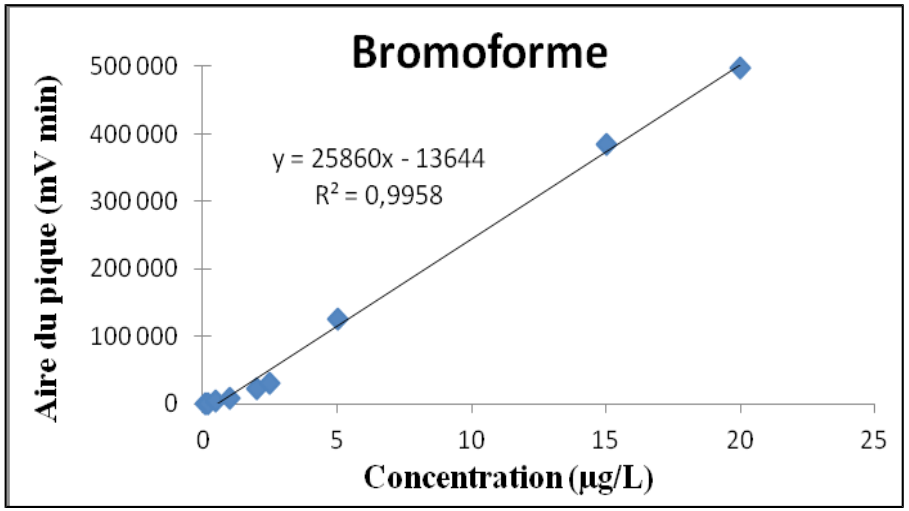
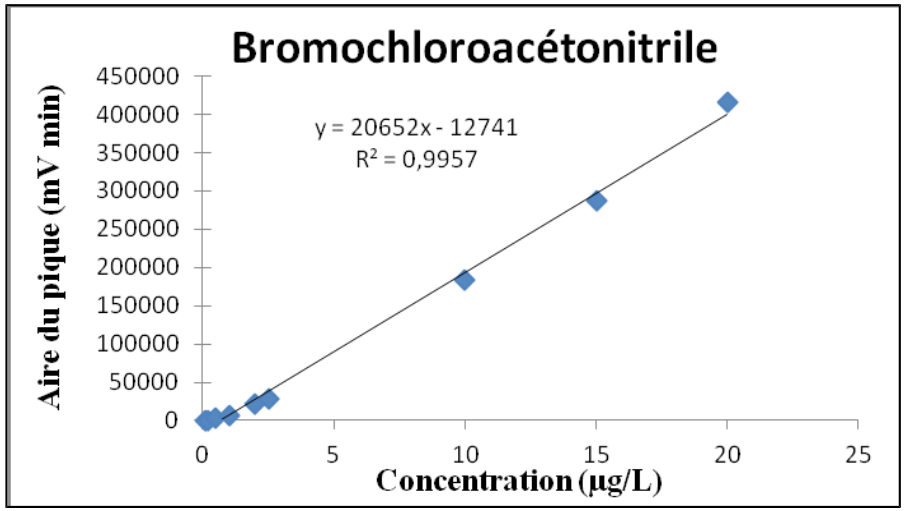


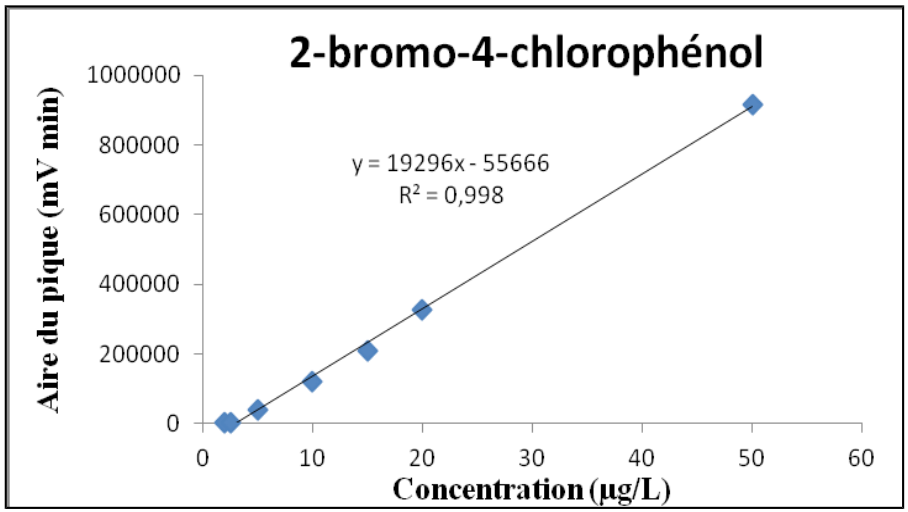
Figure 13 : Chromatogramme des standards THM par GC-ECD.



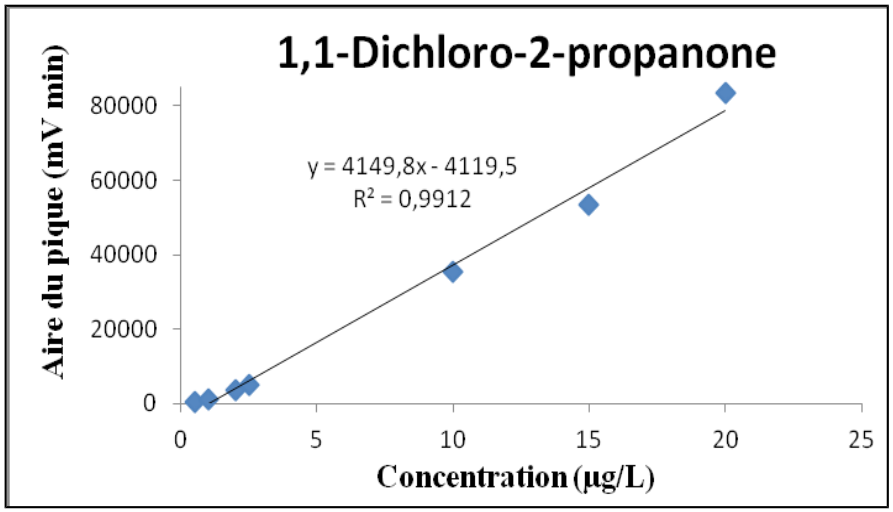
(a) Chloroforme (trihalométhane)



(b) Bromochloroacétonitrile (haloacétonitrile)



(c) 2-Bromo-4-chlorophénol (halophénol)



(d) 1,1-Dichloro-2-propanone (haloacétone)

Figure 14 : Droites d'étalonnage par GC-ECD du (a) chloroforme, (b) Bromochloroacétonitrile, (c) 2-Bromo-4-chlorophénol et (d) 1,1-Dichloro-2-propanone

3. 2. Calcul de la limite de détection et de quantification des THM, HAN, HP et haloacétones

Les limites de détection et de quantification de la méthode nous renseignent sur la précision des mesures effectuées. La méthode utilisée consiste à réaliser 10 mesures de blancs d'analyse indépendants sur des échantillons d'eau de mer synthétique contenant l'étalon interne. La limite de détection (LD) et la limite de quantification (LQ) sont calculées comme suit :

L_D = moyenne + $3\sigma_b$ et L_Q = moyenne + 10 σ_b avec : σ_b : écart-type sur les 10 mesures de blanc.

Tableau 3: LD et LQ des SPC analysés.

SPC	SPC	TR (temps de rétention) (min)	LD (µg/L)	LQ (µg/L)
THM	Chloroforme	8,31	1,30	2,06
	Bromodichloromethane	16,16	0,93	0,93
	dibromochloromethane	26,57	0,77	0,78
	Bromoform	30,21	0,53	0,53
HP	2-bromo-4-chlorophenol	38,01	2,89	2,91
	2,4-dibromophenol	39,10	2,30	2,46
	2,6-dibromophenol	39,41	1,13	1,46
	2,4,6-tribromophenol	42,72	1,31	1,33
HAN	bromochloroacetonitrile	27,75	0,62	0,62
	chloropicrine	25,18	0,67	0,67
	dibromoacetonitrile	30,99	0,62	0,62
	dichloroacetonitrile	18,69	0,98	0,98
	Trichloroacetonitrile	11,94	1,35	1,35
Haloacétones	1.1-dichloropropanone	19,30	1,00	1,00
	1.1.1.-trichloropropanone	28,35	1,27	1,27

4. Concentrations en THM, HAN, HP et haloacétones

Les concentrations des THM, HAN, HP et haloacétones ont été tirées des chromatogrammes et des droites d'étalonnage correspondantes.
Le bromoforme est le principal SPC observé dans la quasi-totalité des échantillons (Figure 16). Il représente environ 90% de poids moyen exprimé en pourcentage des THM rencontrés lors de cette étude. Le chloroforme n'a été détecté dans les seules eaux de la station 15. Des petites quantités de dibromométhane ont été également détectées. Le 2,4,6-tribromophénol est le plus rencontré des HP avec un poids moyen de 47% en surface et 35% en profondeur (Figure 17). Les HAN rencontrés dans les échantillons sont composés majoritairement de dibromoacétonitrile (Figure: 18).

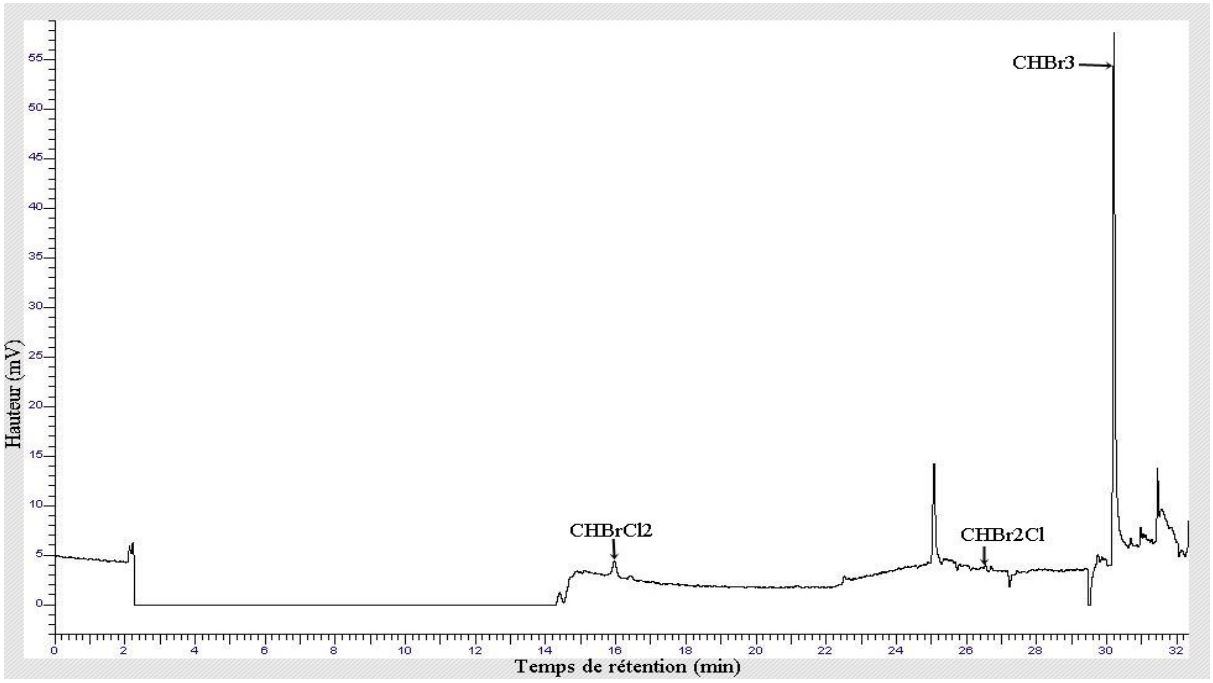


Figure 15 : Chromatogramme de la station 9, prélèvement de surface (9S).

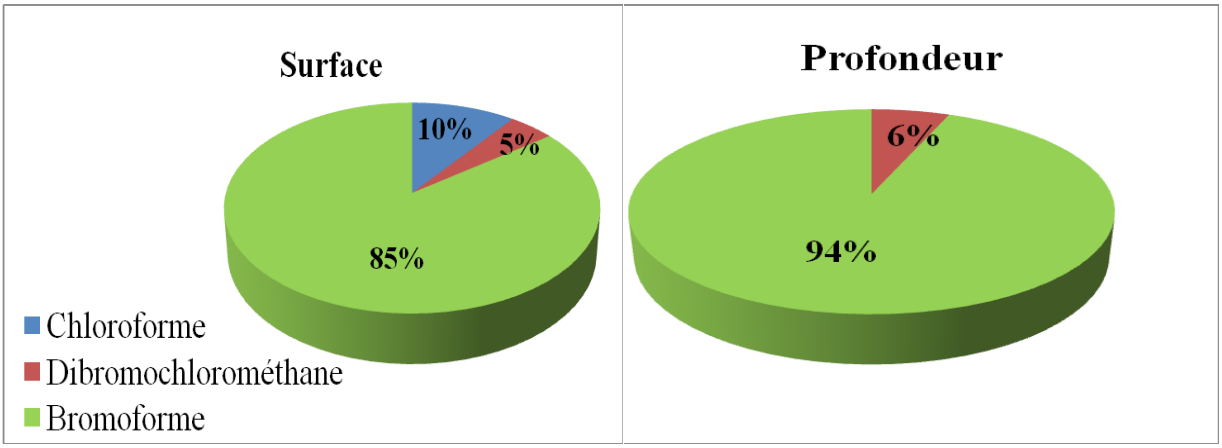


Figure 16 : Distribution relative des concentrations en THM.

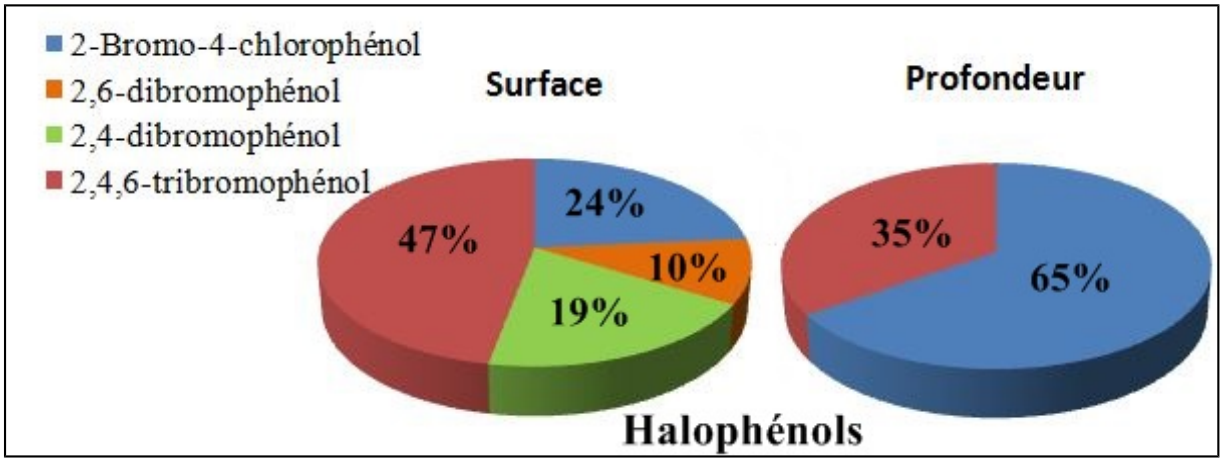


Figure 17 : Distribution relative des concentrations en HP.

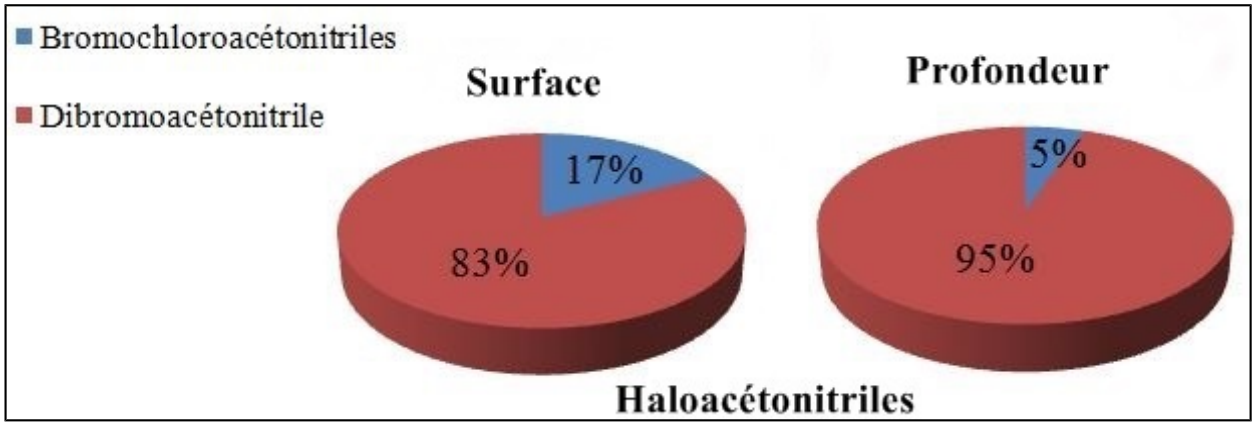


Figure 18 : Distribution relative des concentrations en HAN.

VI. DISCUSSION

1. Les paramètres physico-chimiques

Les mesures effectuées avec une sonde CTD ont révélé la complexité du golfe de Fos, celui-ci étant un bassin d'eau de mer qui subit une désalinisation causée par les apports d'eaux douces de l'Etang de Berre et principalement en provenance du Rhône. Les changements de salinité sont accompagnés de changements de la température. Cette dernière est aussi influencée par les rejets d'eaux froides des terminaux méthaniers de Fos-Cavaou et Fos-Tonkin, exploités par la société Elengy. En effet, le graphe de température de la St 8 montre une décroissance de la température à partir d'1,5 m qui correspond probablement au rejet d'eau froide d'Elengy (où le GNL est regazéifié). Cela explique la basse température notée à 2 m de profondeur à proximité de l'exutoire de Fos-Cavaou qui est de 11,98 °C, alors qu'elle affiche 12,88 °C dans la St 1. Le terminal méthanier de Fos-Tonkin exerce sur la température de l'eau de la St 12 la même perturbation que celle notée à Fos-Cavaou.

Les exutoires des deux terminaux méthaniers Fos-Cavaou et Fos-Tonkin rejettent tous les deux de l'eau froide en vue du réchauffement du GNL, expliquant les températures plus froides par rapports aux autres stations.

Contrairement aux stations 8 et 12, la station10 qui correspond à un rejet de la centrale thermique exploitée par Gaz De France (GDF) affiche des températures plus chaudes tout le long du profil vertical, pouvant être expliqué par la nature du rejet à savoir de l'eau chaude.

Pour la St 15, des salinités allant de 4 à 12 ont été mesurées de la surface jusqu'à 1,5 m. Au fond de la station, une salinité de 33 est notée. La St 12 est aussi concernée par ces basses salinités mais d'une façon moindre que celles observées au niveau de la St 15. Cette désalinisation est expliquée par le fait que la St 15 et la St 12, qui se trouvent dans la darse 1, sont grandement influencées par les eaux douces du Rhône via le canal du Rhône à Fos (l'écluse de Barcarin).

2. Chlore total

De façon générale, les quantités de chlore mesurées en surface sont plus importantes que celles mesurées en profondeur. Elles peuvent provenir de la chloration appliquée aux rejets par les industries pour éviter le fouling.

La St 8 affiche des concentrations en chlore plus importantes en profondeur par rapport à la surface, peut être dû au fait que cette station correspond au point de rejet d'Elengy[3] qui est un rejet froid et qui se trouve à environ 1,5 m de profondeur. Cette masse d'eau a tendance à être piégée à cette profondeur, renfermant de grandes valeurs de chlore total. Néanmoins, une quantité de ce chlore réussit à remonter en surface, probablement liée à des remontées d'eau ou à cause de la volatilisation. En effet, les SPC volatiles ont tendance à remonter en surface pour, ensuite, s'évaporer.

La station 10 correspond à un rejet d'eau chaude qui provient des eaux de refroidissement des centrales électriques d'Électricité de France (EDF). Le rejet connaît des concentrations en chlore

3 Elengy est une filiale de GDF SUEZ qui exploite les terminaux méthaniers français.

plus importantes en surface, ce qui est probablement dû au fait que l'eau chaude est moins dense et a donc tendance à rester en surface, piégeant avec elle le chlore provenant de la chloration.

Cette étude a montré que le chlore total se trouve dans le golfe de Fos avec des teneurs moyennes de 1,36 mg/L en surface et de 1,30 mg/L en profondeur, ces dernières étant plus élevées par rapport à celles mesurées dans des études antérieures. En effet, Allonier *et al*., (1999) ont trouvé des concentrations de chlore de 0,20 mg/L à Paluel, 0,57 mg/L à Penly et 0,77 mg/L à Gravelines dans la Mer du Nord (rejets des stations nucléaires). Il est à noter que les concentrations du chlore total mesurées dans notre étude sont plus élevées que les concentrations permises déclarées par la société Elengy (1 mg/L), qui pourraient être dues à une accumulation du chlore.

Dans cette étude, les concentrations les plus élevées sont mesurées au niveau de la station 15. En effet, les St 15S et 15P affichent des concentrations respectives de 3,69 mg/L et 4,56 mg/L malgré le fait qu'elles se trouvent à 2000 m du plus proche rejet chloré. Ces concentrations peuvent provenir des rejets chlorés d'Elengy ou même de l'activité sidérurgique d'ASCOMETAL. Cette proposition est renforcée par le fait que, même si l'eau du canal du Rhône à Fos affiche une salinité de 4 en surface (eau douce), elle affiche une salinité d'environ 34 à 3 m de profondeur. L'eau échantillonnée dans la St 15P pourrait être constituée en majorité d'eau salée de la darse 1.

Les basses concentrations observées au niveau des stations 11 et 9, s'expliquent par un phénomène de dilution lié aux rejets d'eaux chlorées de la St 10. En effet, la St 9 présente des concentrations en chlore total inférieures à celles observées au niveau de la St 10.

Il est à noter que la détermination du chlore total permet d'accéder uniquement à la valeur des composés chlorés inorganiques (en l'occurrence à la somme du brome libre et du brome inorganique combiné). Cette mesure ne permet pas de connaître la concentration en chlore combiné organique.

3. Concentrations en sous-produits de chloration

Certains SPC ont été observés dans les eaux du golfe de Fos à des concentrations variables. Le bromoforme est le principal THM rencontré dans les différentes stations avec des concentrations comprises entre 0,4 et 18,6 µg/L. Le maximum est observé dans la St 8 qui correspond à l'exutoire d'Elengy (méthanier). Ce dernier utilise l'électrochloration pour éviter le fouling. Ces concentrations sont loin d'être naturelles car Dyrssen et Fogelqvist (1981) ont montré que les concentrations naturelles du bromoforme dans l'eau de mer sont au moins 1000 fois plus basses (2 ng/L) que celles trouvées dans la présente étude.

La présence du bromoforme et l'absence des autres THM peuvent être expliquées par les réactions en chaîne qui se déroulent entre la matière organique et les bromures pour former d'abord le chloroforme, puis le bromodichlorométhane, le dibromochlorométhane et enfin le bromoforme (Abdel-Wahab *et al*., 2010). Ces réactions et leurs cinétiques dépendent de la dose de chlore et du pH de l'eau.

L'absence du chloroforme dans l'eau de mer n'est plus à souligner. En effet, les produits chlorés ont tendance à s'oxyder par les bromures pour former les composés bromés.

$Br^- + HOCl \rightarrow HOBr + Cl^-$

$NH3 + HOCl \rightarrow$ combined chlorine (NH_2Cl, $NHCl_2$) (Abdel-Wahab et al., 2010).

(matière organique) Oxydation et chlorination

Les concentrations en bromoforme trouvées dans cette étude sont en accord avec celles rencontrées dans des études antérieures où les SPC étaient aussi recherchés (Jenner *et al*., 1997).

Marchand *et al.* (1988) ont relevé des concentrations en bromoforme comprises entre 70 et 110 ng/L à proximité du golfe de Fos au début des années 80. Le maximum de bromoforme avait été observé au niveau de l'émissaire de Cortiou (464 ng/L), zone de rejet des eaux usées de Marseille (à l'époque, il n'y avait pas de station d'épuration). Le chlorodibromométhane et le bromodichlorométhane présentaient des concentrations respectives de 397 ng/L et 274 ng/L.

Allonier *et al*. (1999) ont observé des concentrations moyennes de 20,30 µg/L (bromoforme), 2,46 µg/L (dibromoacétonitrile) et 0,20 µg/L (tribromophénol) au niveau des rejets de stations nucléaires en Mer du Nord.

Une étude plus récente menée par Abdel-Wahab *et al*. (2010) au niveau de la mer du golfe Arabo-persique a montré la présence de bromoforme à une concentration de 1,71 µg/L.

D'autres SPC sont observés dans les échantillons à des concentrations avoisinant généralement la limite de détection. La St 10 est la seule à contenir les HP-4 analysés avec des concentrations de 2-bromo-4-chlorophénol, 2,6-dibromophénol, 2,4-dibromophénol et 2,4,6-tribromophénol respectives de 2,95 µg/L; 1,26 µg/L; 2,41 µg/L; 1,47 µg/L. Il est à noter que la St 10 correspond à un rejet d'eau chaude de la centrale thermique d'Electricité De France (EDF) qui utilise le chlore comme un antifouling. Ces concentrations sont nettement plus élevées par rapport aux études précédentes. En effet, Allonier *et al*. (1999) ont observé le 2,4,6-tribromophénol à des concentrations moyennes de 0,2 µg/L.

La présence de chlorophénols dans les eaux chlorées a été remarquée depuis longtemps en raison de leur goût caractéristique prononcé (Jolley, 1975).

D'anciennes études portées sur les HP ont prouvé l'existence de 2,4-dibromophénol (0,85 ng/L) et 2,4,6-tribromophénol (4,11 ng/L) à des concentrations beaucoup moins élevées que celles observées dans notre étude .

Dans notre étude le dibromoacétonitrile est quasiment le seul HAN observé à une concentration moyenne de 0,9 µg/L.

VII. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Notre étude s'est portée sur les SPC chlorés et bromés. Cependant les résultats montrent que seuls les composés bromés ont pu être détectés, indiquant que la chloration de l'eau de mer implique, en réalité, la chimie du brome et non pas la chimie du chlore.

Cette présente étude a montré une augmentation modérée (par rapport à la station prise comme référence) de la concentration en SPC, néanmoins elle est significative. Cependant, cette concentration a été mesurée à un instant 't', elle n'est pas donc pas représentative de la totalité du rejet (phénomène de dilution, volatilisation,…). En effet, en prenant en compte le débit maximal journalier des rejets (cas des rejets Elengy : 720 000 m^3/j) et en considérant que pour chaque litre d'eau rejetée 0,1 mg de chlore est relargué (Elengy), ce fort flux en chlore rejeté dans le milieu serait probablement à l'origine d'une accumulation des SPC au cours du temps. Ce flux apporte approximativement 5 tonnes de bromoforme annuellement.

La production annuelle des SPC par les eaux de refroidissement chlorées de toutes les centrales côtières françaises en 2000 a été estimée à environ 210 tonnes (Khalanski et Jenner, 2012).

Entre les deux terminaux méthaniers d'Elengy, les centrales thermiques et les raffineries pétrochimiques (Lavéra et autres), il est difficile de déterminer, avec le peu d'études disponibles, la source dominante en formation de sous-produits de chloration.

Les normes appliquées aux rejets des usines rejetant en mer ne s'intéressent qu'aux concentrations en chlore total (chlore libre (HClO + Cl2 + ClO-) + chloramines (NCl3 + NHCl2 + NH2Cl)), n'incluent pas le chlore organique (organohalogénés).

En effet, la législation indique qu'il faut suivre uniquement le paramètre TRO (Total Residual Oxidant), paramètre qui ne mesure que le chlore total inorganique. Or, la plus grande toxicité des sous-produits de chloration provient des sous-produits de chloration sous forme organique. Il semblerait donc pertinent que la législation évolue afin de mesurer ces sous-produits organiques, et donc d'utiliser le paramètre 'Organohalogénés Adsorbable' (AOX).

VIII. BIBLIOGRAPHIE

Abdel-Wahab, A., Khodary, A. et Bensalah, N. 2010. Formation of Trihalométhanes during Seawater Chlorination. *Journal of Environmental Protection, 1, 456-465.*

Allonier, A.S., Khalanski, M., Camel, V. et Bermond, A. 1999. Characterization of Chlorination by-products in Cooling Effluents of Coastal Nuclear Power Stations. *Marine Pollution Bulletin*, *38, 1232-1241.*

Allonier, A.S., Khalanski, M., Bermond, A. et Camel, V. 2000. Determination of trihalomethanes in chlorinated sea water samples using a purge-and-trap system coupled to gas chromatography. *Talanta, 51, 467-477.*

Connan, O., Le Corre, P. et Morin, P. 1996. Analyse de composés halocarbonés volatils dans l'eau de mer : extraction par un système de purge and trap, dosage par chromatographie en phase gazeuse. *Analusis, 24, 55-59*.

Doré, M.1989. Chimie des oxydants et traitement des eaux. Technique et Documentation*, Lavoisier*, *Paris (France) ,143-236, ISBN: 2-85206-562-2.*

Dron, J., Revenko, G. et Chamaret, P. 2014. Evaluation de l'imprégnation du milieu marin dans le golfe de Fos par la détermination de contaminants chimiques dans les muscles de congres. Rapport d'Etude, Institut Ecocitoyen pour la Connaissance des Pollutions (en préparation).

Dyrssen, D. et Fogelqvist, E. 1981. Bromoform concentrations of the Arctic ocean in the Svalbard sea. *Oceanol. Acta, 4, 17-313.*

Freyfer, D.A. 2006.Sous-produits de chloration dans les eaux de piscine. Effet de l'ozonation. Thèse de doctorat : Chimie et microbiologie de l'eau. *Poitiers. Université de Poitiers.152p*.
Fiquet, J. M. 1978. Contribution à l'étude du dosage du chlore dans l'eau de mer. T.S.M. *L'eau, 4, 239-245*.

Jenner, H., Taylor, C., Van Donk, M. et Khalanski, M. 1997. Chlorination by-products in chlorinated cooling water of some european coastal power stations. *Marine Environmental Research*, *43, 279-293*.

Jolley, R.L. 1975. Chlorine containing organic constituents in chlorinated effluents. *Journal water pollution control federation, 47, 601-618.*

Khalanski, M. et Jenner, H. A. Chlorination Chemistry and Ecotoxicology of the Marine Cooling Water Systems, Chap. 9, Dans Rajagopal, S., Jenner, H.A., et V.P. Venugopalan. 2012. Operational and Environmental Consequences of Large Industrial Cooling Water Systems. *New York, 183-226.*

Marchand, M., Caparais, J. C. et Pignet, P. 1988. Hydrocarbons and Halogenated Hydrocarbons in Coastal Waters of the Western Mediterranean (*France*). *Marine Environmental Research*, *25, 131-159.*

Musielak, M. 2012. Etude numérique et expérimentale des transferts de composés organiques volatils du sol à l'air ambiant, en passant au travers du béton, thèse de doctorat, université de Toulouse.*344p*.

Cazaunau, M. 2009. Oxydation atmosphérique hétérogène de HAP et de PBDE : cinétique, produits et génotoxicité, thèse de doctorat, université de Bordeaux 1. *242 p*.

Péron, A. et Courtot-Coupez, J.1980. Etude Physicochimique De La Chloration De L'eau De Mer Artificielle. *Water Research, 14, 329-332.*

Rajagopal, S. Chlorination and Biofouling Control in Industrial Cooling Water Systems. Dans: Rajagopal, S., Jenner, H.A., et V.P. Venugopalan. 2012. Operational and Environmental Consequences of Large Industrial Cooling Water Systems. *New York, 163-182.*

Sim, W. J., Lee, S. H., Lee, I. S., Choi, S. D. et Oh, J. E. 2009. Distribution and formation of chlorophenols and bromophenols in marine and riverine environments. *Chemosphere, 77, 552-558.*

U.S. EPA. 1995. Determination of chlorination disinfection byproducts, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection, Method 551.1. *National Exposure Research Laboratory*, *Cincinnati*, *Ohio,USA, 45268*.

Wong, G. T. F. et Davidson, J. A. 1977. The fate of chlorine in sea-water. *Water Research, 11, 971-978.*

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Localisation de la zone d'étude (source: Google map).....10
Figure 2 : Localisation des stations de prélèvement (source: Google map).....12
Figure 3 : Bouteille de prélèvement de type " NISKIN".....13
Figure 4 : Sonde multiparamètres MS5.....13
Figure 5 : Spectrophotomètre (AQUALYTIC-AL800,Allemagne).....14
Figure 6 : Réaction du DPD Chlorine Total avec le chlore présent dans l'échantillon.....14
Figure 7 : Profil de température de la station 8.....18
Figure 8 : Profil de température de la station 1.....18
Figure 9 : Profils de température des différentes stations 18
Figure 10 : Profils de salinité des différentes stations 19
Figure 11 : Profils de pH des différentes stations 20
Figure 12 : Concentrations en chlore total exprimées en ClO^- (mg/l).....21
Figure 13 : Chromatogramme des standards de THM par GC-ECD.....22
Figure 14 : Droites d'étalonnage par GC-ECD du (a) chloroforme, (b) bromochloroacétonitrile, (c) 2-bromo-4-chlorophénol et (d) 1,1-dichloro-2-propanone.....23
Figure 15 : Chromatogramme de la station 9, prélèvement de surface.....25
Figure 16 : Distribution relative des concentrations en THM.....25
Figure 17 : Distribution relative des concentrations en HP.....26
Figure 18 : Distribution relative des concentrations en HAN.....26

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Préparation des étalons de la gamme d'étalonnage pour les THM, HAN et HP.....16
Tableau 2 : Conditions de GC pour séparer et analyser les THM, HAN et Halophénols.....16
Tableau 3 : Limite de détection et de quantification des SPC analysés.....24

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1 : Coordonnées des stations de prélèvement.....35
Annexe 2 : Profondeurs d'échantillonnage de l'ensemble des stations 35
Annexe 3 : Composition de l'eau de mer.....35
Annexe 4 : La composition du mélange des solutions étalons pour les HAN, Halocétones, THM et HP.....36
Annexe 5 : Principe de la GC-ECD.....37
Annexe 6 : Concentrations du chlore total exprimées en ClO^-,Cl_2 et BrO^-.....38
Annexe 7 : Droites d'étalonnages des THM.....38
Annexe 8 : Droites d'étalonnage des HAN.....39
Annexe 9 : Droites d'étalonnage des HP.....39
Annexe 10 : Droites d'étalonnage des halocétones 40
Annexe 11 : Concentrations des SPC analysés en surface (µg/L).....41
Annexe 12 : Concentrations des SPC analysés en profondeur (µg/L).....42

ANNEXES

ANNEXE 1 : Coordonnées des stations de prélèvements

N° stations	Latitudes	Longitudes
1	43,406°	4,954°
2	43,390°	4,978°
3	43,379°	4,998°
4	43,366°	5,005°
5	43,355°	4,977°
6	43,396°	4,920°
7	43,399°	4,912°
8	43,417°	4,898°
9	43,403°	4,887°
10	43,411°	4,876°
11	43,410°	4,877°
12	43,451°	4,859°
13	43,426°	4,831°
14	43,402°	4,843°
15	43,462°	4,839°

ANNEXE 2 : Profondeurs d'échantillonnage de l'ensemble des stations

Echantillonnage du 17/02/2014		Echantillonnage du 18/02/2014	
Station	Profondeur d'échantillonnage	Station	Profondeur d'échantillonnage
1P	7m	8P	4m
2P	7m	9P	7m
3P	5,5m	10P	3m
4P	7m	11P	3m
5P1	7m	12P	3m
5P2	20m	13P	7m
6P	7m	14P	7m
7P	7m	15P	3m

ANNEXE 3 : Composition de l'eau de mer

Pour préparer 5L d'eau de mer il faut

NaCl = 150 g

MgCl2, 7H2O = 68 g

H_3BO_3 = 0,15 g

KCl = 3,8 g

Na_2SO_4 = 22 g

KBr = 0,5 g

$CaCl_2$ = 6,45 g

$NaHCO_3$ = 1,15 g

ANNEXE 4 : La composition du mélange des solutions étalons pour les THM, HP, HAN et halocétones.

Analyte	Formule chimique	Pureté (%)	Concentration analytique (µg/mL)	Déviation	Marque
Bromochloroacétonitrile	$C_2HBrClN.$	95,4	1818	± 7,3	SUPELCO USA
Chloropicrine	CCl_3NO_2	99,9	1994	± 45,4	
Dibromoacétonitrile	C_2HBr2N	90	1990	± 12,6	
Dichloroacétonitrile	C_2HCL_2N	98,4	1995	± 1,3	
Trichloroacétonitrile	CCl_3CN	98,9	2012	± 10,1	
1,1-Dichloro-2-Propanone	$CH_3COCHCl_2$	98,2	2134	± 3,5	
1,1,1-Trichloropropanone	$C_3H_3Cl_3O$	98,2	2014	± 2,0	

Analyte	Formule chimique	Pureté (%)	Concentration analytique (µg/mL)	Déviation	Marque
Bromodichlorométhane	$CHBrCl_2$	99,9	94,3	± 3,36	SUPELCO USA
Bromoforme	$CHBr_3$	99,9	98,6	± 3,63	
Chloroforme	$CHCl_3$	99,9	97,4	± 2,23	
Dibromochlorométhane	$CHBr_2Cl$	98,8	96,4	± 4,22	

Analyte	Formule chimique	Pureté (%)	Masse molaire (g/mol)	Marque
2-bromo-4-chlorophénol	C_6H_4BrClO	98	207,45	ALFA AESAR (Allemagne)
2,6-dibromophénol	$C_6H_4Br_2O$	99	251,91	
2,4-dibromophénol	$C_6H_4Br_2O$	95	251,91	SIGMA ALDRICH (USA)
2,4,6-tribromophénol	$C_6H_3Br_3O$	99	330,80	

ANNEXE 5 : **Principe de la GC-ECD**



Un chromatographe est constitué essentiellement de trois parties essentielles :

1) l'injecteur,
2) la colonne,
3) le détecteur.

L'échantillon solubilisé dans un liquide volatil est vaporisé à l'injection et parcourt la colonne chromatographique (qui renferme la phase stationnaire[4]) à l'aide d'un gaz vecteur inerte qui est l'hélium.

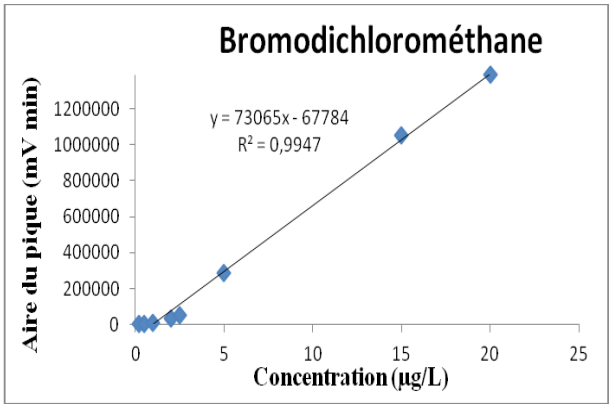
On appelle temps de rétention 'TR' le temps nécessaire, pour les différentes molécules qui constituent le mélange à analyser, pour parcourir toute la colonne jusqu'à la sortie en subissant une séparation. Après avoir traversé la colonne, les molécules séparées passent à travers le détecteur où le résultat est enregistré sur l'ordinateur sous forme de chromatogramme.

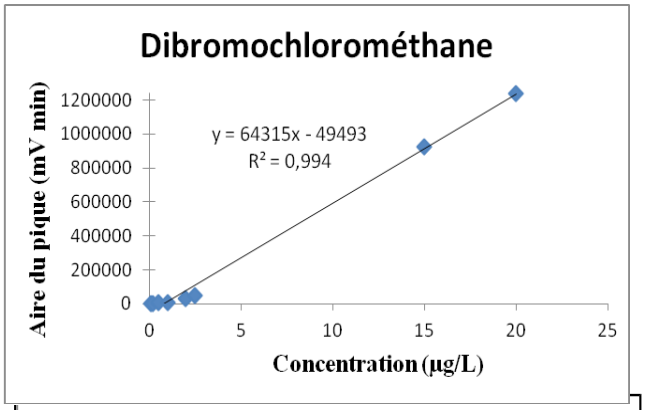
[4] Une substance active solide ou liquide.

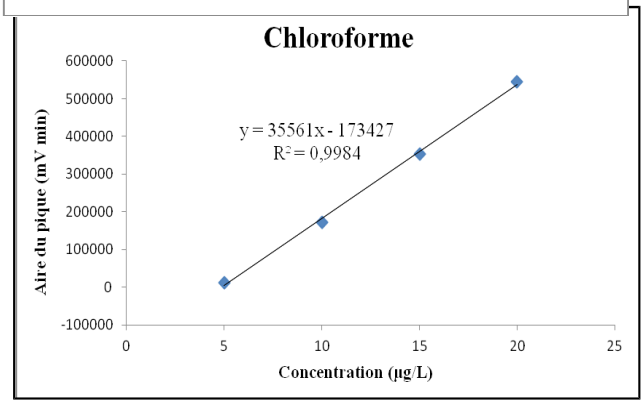
ANNEXE 6 : Concentrations du chlore total exprimées en ClO^-, Cl_2, et BrO^-.

Echantillons	Absorbance mesurée	ClO^- (mg/L)	Cl_2 (mg/L)	BrO^- (mg/L)
8S	0,010	0,85	1,18	1,61
8P	0,012	1,10	1,52	2,07
9S	0,014	1,35	1,85	2,52
9P	0,008	0,60	0,85	1,16
10S	0,016	1,59	2,18	2,98
10P	0,012	1,10	1,52	2,07
11S	0,009	0,73	1,02	1,39
11P	0,011	0,98	1,35	1,84
12S	0,013	1,22	1,68	2,30
12P	0,010	0,85	1,18	1,61
13S	0,010	0,85	1,18	1,61
13P	0,010	0,85	1,18	1,61
14S	0,008	0,60	0,85	1,16
14P	0,006	0,36	0,52	0,70
15S	0,033	3,69	5,02	6,84
15P	0,040	4,56	6,18	8,43

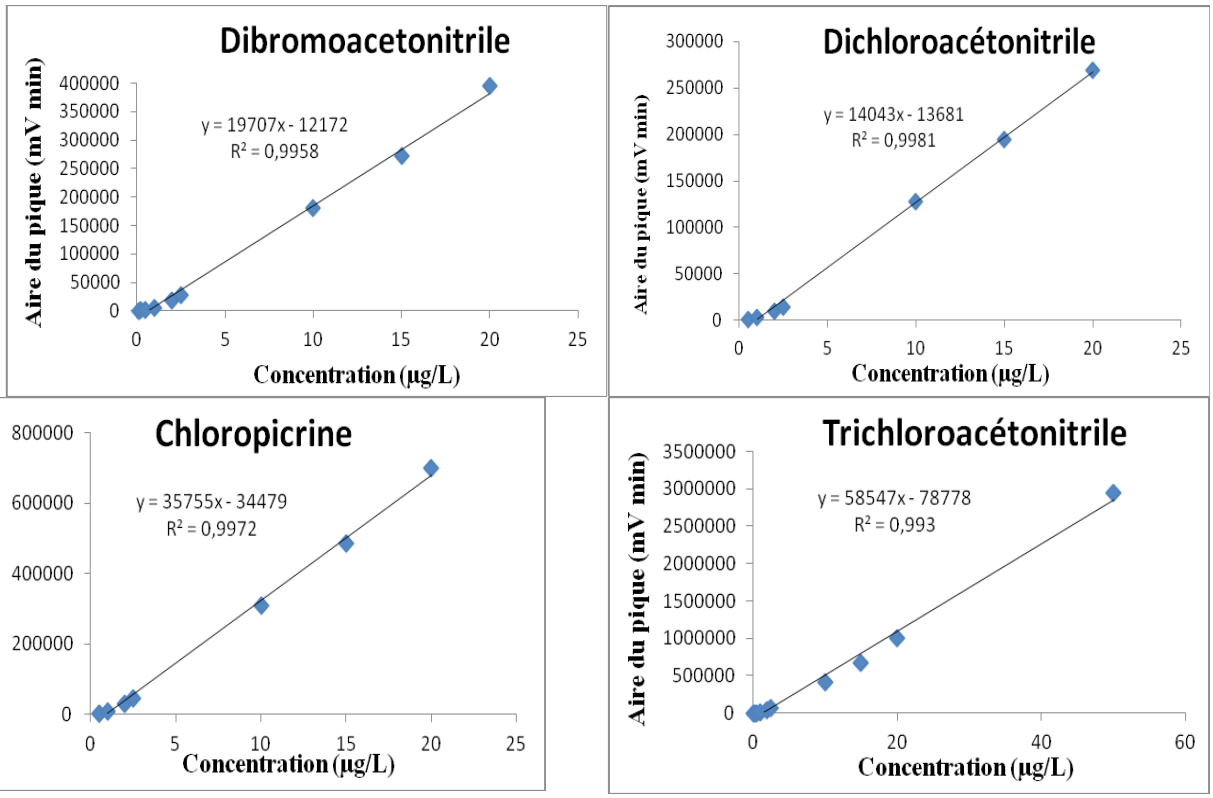
ANNEXE 7 : Droites d'étalonnage des THM.



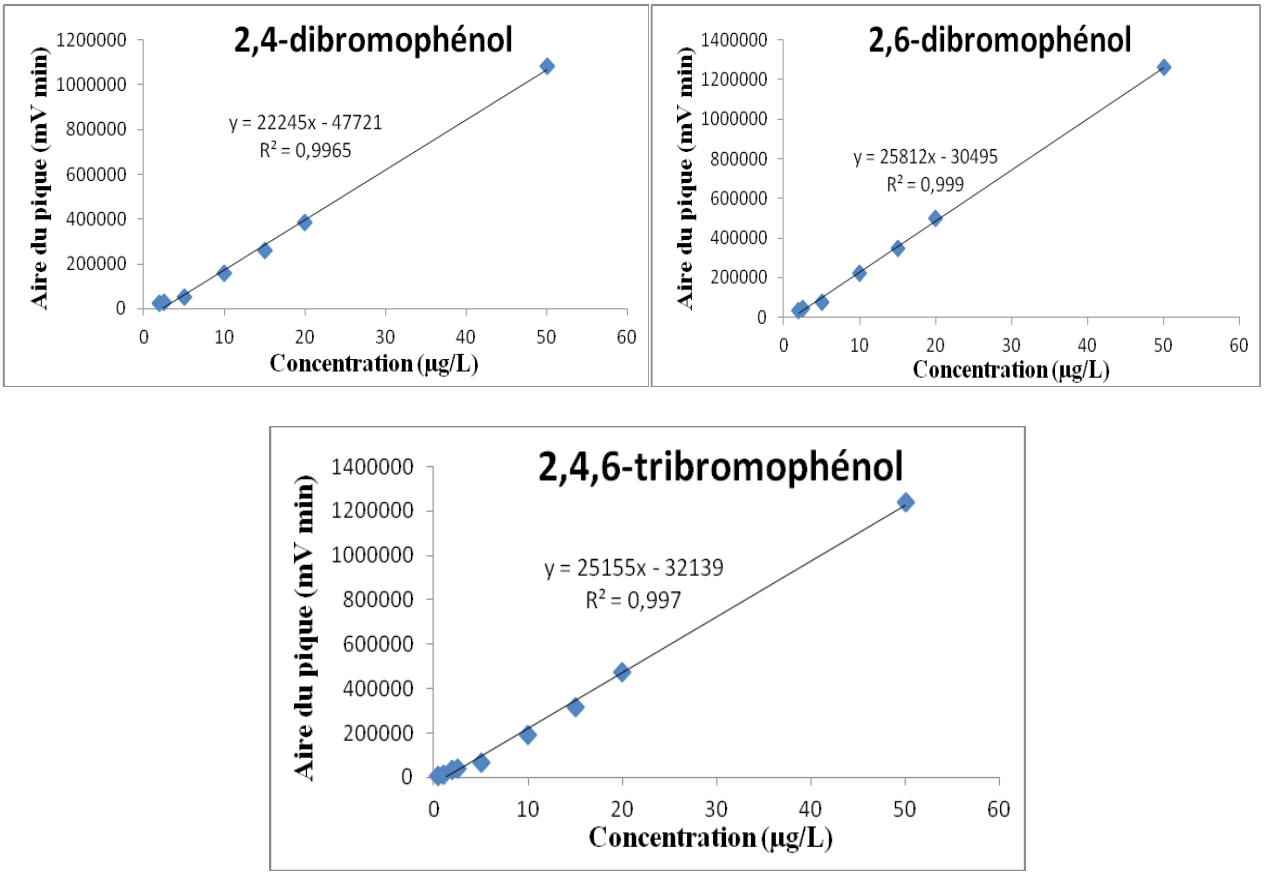




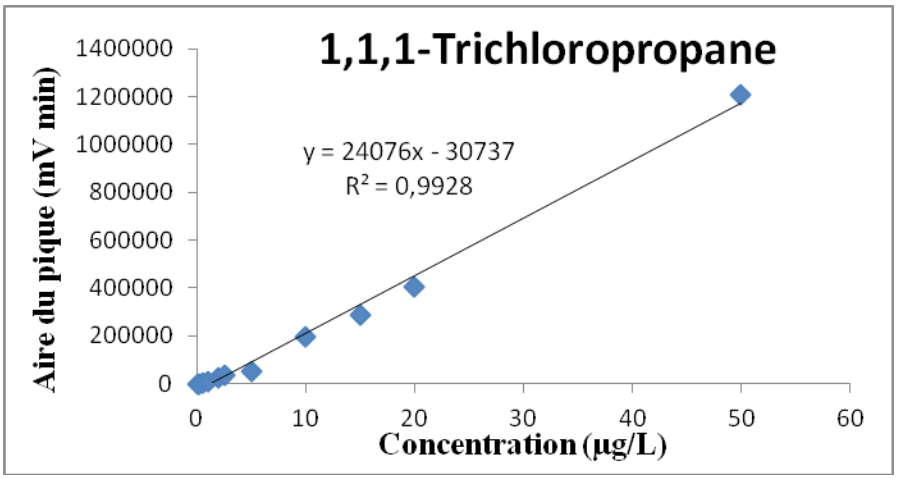
ANNEXE 8 : Droites d'étalonnage des HAN.



ANNEXE 9 : Droites d'étalonnage des HP.



ANNEXE 10 : Droites d'étalonnage des haloacétones.



Classe	Composés	LD	1S	2S	3S	4S	5S	6S	7S	8S	9S	10S	11S	12S	13S	14S	15S
THM	Chloroforme	**1,39**															1,800
	Bromodichlorométhane	**0,93**															
	Dibromochlorométhane	**0,77**													0,790		
	Bromoforme	**0,53**	0,569		0,531	0,870	1,038	0,638		0,763	1,179	2,510	0,950	1,144	1,190	1,347	2,196
HP	2-Bromo-4-chlorophénols	**2,89**										2,950					
	2,6-dibromophénols	**1,15**										1,260					
	2,4-dibromophénols	**2,31**		0,725 *			0,702 *		0,662 *			2,410					
	2,4,6-tribromophénols	**1,31**										1,470		1,430	1,440		1,540
HAN	Bromochloroacétonitriles	**0,62**									1,726						
	Chloropicrine	**0,67**															
	Dibromoacétonitrile	**0,62**	0,900	0,897	0,899	0,898					0,908	0,997	0,907	0,904			0,902
	Dichloroacétonitrile	**0,98**															
	Trichloroacétonitrile	**1,35**															
Haloacétones	1,1-dichloro-2-propanone	**0,99**															
	1,1,1-Trichloropropanone	**1,27**															

ANNEXE 11 : Concentrations des SPC analysés en surface (µg/L).

< LD (en dessous de la limite de détection)

* Inferieur à la limite de détection mais supérieur au bruit du fond

Classe	Composés	LD	1P	2P	3P	4P	5P1	5P2	6P	7P	8P	9P	10P	11P	12P	13P	14P	15P
THM	Chloroforme	**1,39**																
	Bromodichlorométhane	**0,93**																
	Dibromochlorométhane	**0,77**									0,810		0,790					
	Bromoforme	**0,53**	0,888	1,049							18,573		3,270		0,721			
HP	2-Bromo-4-chlorophénols	**2,89**	1,550 *	1,144 *	1,102 *	1,109 *	1,154 *	1,095 *	1,116	1,095 *			2,932	1,093 *	1,109 *	1,109 *	1,114 *	1,120 *
	2,6-dibromophénols	**1,15**																
	2,4-dibromophénols	**2,31**			0,712 *	0,674 *												
	2,4,6-tribromophénols	**1,31**									1,526		0,518 *					
HAN	Bromochloroacétonitriles	**0,62**									0,630							
	Chloropicrine	**0,67**																
	Dibromoacétonitrile	**0,62**	0,897	0,903		0,978				0,908	1,574		1,236	0,898	1,011	0,970	0,896	0,895
	Dichloroacétonitrile	**0,98**																
	Trichloroacétonitrile	**1,35**																
Haloacétones	1,1-dichloro-2-propanone	**0,99**																
	1,1,1-Trichloropropanone	**1,27**																

ANNEXE 12 : Concentrations des SPC analysés en profondeur (µg/L).

	< LD (en dessous de la limite de détection)
*	Inferieur à la limite de détection mais supérieur au bruit du fond