



DIRECTIONS DE LA PREMIERE MINISTRE  
PROGRAMME DE LA POLITIQUE SCIENTIFIQUE  
Rue de la Science, 8  
1040 BRUXELLES  
BELGIQUE

NATIONAAL ONDERZOEKS- EN  
ONTWIKKELINGSPROGRAMMA

LEEFMILIEU

WATER

**PROJEKT ZEE**  
Eindverslag

Boekdeel 6

**INVENTARIS VAN DE POLLUENTEN**

uitgevoerd door

**Jacques C.J. NIHOUL en Ivan ELSKENS**



SERVICES DU PREMIER MINISTRE  
PROGRAMMATION DE LA POLITIQUE SCIENTIFIQUE  
Rue de la Science, 8  
1040 BRUXELLES  
BELGIQUE

PROGRAMME NATIONAL DE RECHERCHE  
ET DE DEVELOPPEMENT

ENVIRONNEMENT

EAU

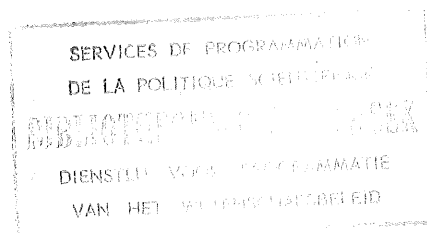
**PROJET MER**  
Rapport final

Volume 6

**INVENTAIRE DES POLLUANTS**

édité par

**Jacques C.J. NIHOUL et Ivan ELSKENS**





*Indien het stellen van eisen aan de lozingen van meervoudige oorsprong, die zich in het milieu voordoen, één van de nagestreefde doelen is bij het tot stand brengen van een beheersmodel van de zee, dan weet men dat het noodzakelijk is enerzijds de inventaris ervan op te maken en anderzijds de respectievelijke rollen van deze lozingen in de beschadiging van het milieu, te bepalen.*

*In de optiek van een analyse van de systemen, onderkennen wij eveneens de belangrijkheid van de afbakening van de plaats die onderzocht wordt, van de definitie van de randvoorwaarden alsook van de gegevens met betrekking tot de grenzen van die plaats.*

*Het boekdeel 6 - Inventaris van de pollutanten - genoemd, tracht een gesynthetiseerd overzicht te geven van de zeer talrijke "input" gegevens, die gedurende vijf jaar staalname verzameld werden. Voor de vorser die meer details over een bepaald punt verlangt, bestaat de mogelijkheid zich tot de meer gedetailleerde data-bank te wenden, die het boekdeel 11 uitmaakt.*

Het eerste deel van dit boekdeel is hoofdzakelijk gewijd aan het tot stand brengen van de verbinding tussen het marien gebied, het hoofdoel van het Nationaal Programma, en het kontinentaal gebied, waar het grootste deel van de verontreinigingsbronnen zich bevinden. Vertrekkend van het verontreinigingsniveau van het belgisch hydrografisch net (Maas-, Schelde- en Ijzerbekken) belanden wij bij de kustzone door de afvoerkanaalen om uiteindelijk te komen tot het marien kustgedeelte (gaande tot 6 km van de kust) zowel wat betreft het verontreinigingsniveau van het water als dat van de sedimenten.

Het belang van zulke inventaris kan men zich makkelijk voorstellen zowel in de hoedanigheid van informatiebron, voor het begrijpen van de mechanismen die in het kader van de verder gelegen mariene zone werden bestudeerd, als in de hoedanigheid van gids en leiddraad voor het opstellen van de criteria die zullen toelaten van ons in overeenstemming te brengen met de desiderata van de Conventie van Parijs (kontrole van de verontreiniging van tellurische oorsprong) om slechts dit voorbeeld aan te halen. In dit laatste geval moet er in het bijzonder rekening worden gehouden met de definitie van enkele bioindicatoren van de verontreinigingsniveau's, die men in overweging zou kunnen nemen voor het toezicht van onze kustzone; een uitvoerige selectie is weergegeven in de besluiten van het eerste deel. Bovendien is het de eerste keer dat — zelfs al betreft het een eerste benadering in deze zin — men er toe gekomen is aan deze verontreinigingsniveau's een raming van de debieten vast te knopen, die in een zekere mate de kwantificatie van deze bronnen toelaat.

Een experimenteel gemeten grootheid heeft slechts waarde als "informatie", in functie van de confidentiegraad die men haar bij elke bepalingsschap kan toekennen vanaf de staalname tot de eigenlijke meting, alover het bewaren en het transport van de stalen. De vergelijkbaarheid van het merendeel van de gebruikte analytische methoden zijn getest zorniet aangetoond geworden, het hele Programma door, met behulp van talrijke interkalibratie- en intervergelijkingscampagnes. Citeren we in dit



verband de campagnes gesteund hetzij door multilaterale akkoorden onder verschillende landen — type JONSIS<sup>1</sup> —, hetzij door intergouvernementele akkoorden — type CIEM<sup>2</sup> —, in het kader van het programma North Sea and Baltic Pollution Baseline Study, sindsdien Pollution Baseline and Monitoring Studies in the Oslo Commission and ICNAF Areas geworden, het zij tenslotte door de internationale organismen — type OMS<sup>3</sup> —, in het kader van het Europese programma Environmental Pollution Control. Het scheen ons in ieder geval nuttig en komplementair het tweede deel van dit boekdeel "Inventaris" te wijden aan een geresumeerde voorstelling van enkele analysemethoden, die in feite een belangrijke, zomet een pioniersrol hebben gespeeld in de kwantificatie van de verontreinigingsniveau's, te weten : een methode voor de bepaling van de metallische elementen die het essentiële van de studie van de bezoedeling der zeeproducten heeft uitgemaakt, een methode die heeft toegelaten de interferentieproblemen bij de bepaling van organo-gechloreerde substanties op te klaren, een methode die toeliet het ingewikkelde probleem van de studie van het ingangsmechanisme van pollutanten of nutriënten in zekere biologische kompartimenten aan te pakken, tenslotte een methode, reeds gekend maar dikwijls slecht toegepast op het natuurlijk milieu, die toeliet het begrip speciatie van de metallische pollutanten te preciseren, wat — zoals elke specialist graag toegeeft — een belangrijke rol moet spelen in de fixatiemechanismen van deze zelfde pollutanten.

Het derde deel is gewijd aan een gesynthetiseerde voorstelling van de pollutendistributies in de waterkolom en in de recente sedimenten. Het nagestreefde doel is geenszins het hernemen van het geheel aan informatie bevat in de andere boekdelen, maar wel het naar voor brengen van de essentiële "trends" of tendensen die erin versholven zijn. Omdat de organische pollutanten, en meer in het bijzonder de organo-gechloreerde, de laatste jaren — volkomen terecht bovendien — een belangrijke rol in onze

---

1 JONSIS : Joint North Sea Information Systems Group

2 CIEM : Conseil International d'Exploration de la Mer

3 OMS : Organisation mondiale de la Santé

*preoccupaties hebben gespeeld, is er een afzonderlijk hoofdstuk aan deze problemen gewijd. Een tweede hoofdstuk vervolgens levert het essentiële, voor ons studierooster, over de situatietoestand van de metallische pollutenspecië in oplossing in de waterkolom, terwijl tenslotte een derde hoofdstuk de stand van zaken opmaakt betreffende de distributie van deze zelfde pollutenten, tussen enerzijds de gesuspendeerde materie in de waterkolom en anderzijds de recente sedimenten.*

*Men ziet alzo dat dit boekdeel, verre van de ambitie heeft een nieuwe fundamentele bijdrage te leveren — de materie is overvloedig behandeld in de andere boekdelen — in een zekere zin een complementair informatieinstrument vormt, ter beschikking gesteld van de aangezochte vorser om te antwoorden op de talrijke vragen die de globale studie heeft doen ontstaan, maar die zich dan gekonfronteerd vindt met het moeilijke probleem zijn gespecialiseerd onderzoek in een sterk multidisciplinair milieu onder een welbepaalde noemer onder te brengen.*

INHOUDSOPGAVE

PREMIERE PARTIE - NIVEAUX DE POLLUTION DU RESEAU HYDROGRAPHIQUE ET DE LA ZONE COTIERE BELGE

par J. BOUQUIAUX et P. HERMAN

<u>Introduction</u> - Principes, paramètres, méthodes, cotation des niveaux de pollution . . . . .	1
<u>Chapitre I - Réseau hydrographique belge</u>	
1.- Bassin de la Meuse . . . . .	7
2.- Bassin de l'Escaut . . . . .	25
3.- Bassin de l'Yser . . . . .	42
<u>Chapitre II - Zone côtière</u>	
1.- Emissaires . . . . .	47
2.- Zone marine côtière . . . . .	66

DEUXIEME PARTIE - METHODES ANALYTIQUES

TWEDE DEEL - ANALYTISCHE TECHNIEKEN

Chapitre I - Dosage des métaux lourds dans les échantillons biologiques par spectrophotométrie d'absorption atomique

par R. VANDERSTAPPEN et P. VAN HOEYWEGHEN

1.- Préparation des échantillons . . . . .	99
2.- Dosage du mercure dans les échantillons biologiques . . . . .	100
3.- Dosage du cuivre, plomb, zinc et cadmium dans les échantillons biologiques . . . . .	103

Hoofdstuk II - De opnamekinetiek van een bepaald substraat gemeten door een dynamische differentieële methode

door W. BAEYENS

1.- Inleiding . . . . .	113
2.- Probleemstudie . . . . .	116

Hoofdstuk III - Studie der pesticiden in het water, in de sedimenten van de zee en de estuaria Identificatie en eliminatie der interferenties door massaspectrometrie

door A. VANDERGHINSTE, G. VAN BINST en C. MORTELMANS

1.- Inleiding . . . . .	121
2.- GC-MS-Massafragmentografie als analysetechniek . . . . .	123
3.- Recovery . . . . .	137
4.- Clean-up . . . . .	138
5.- Metingen . . . . .	141
6.- Besluiten . . . . .	143

Chapitre IV - Détermination du cuivre, plomb, cadmium et zinc dans l'eau de mer par voltamétrie (ASV). Une première approche au problème de la spéciation des métaux lourds dans l'eau de mer

par G. DUJCKAERTS et G. GILLAIN

1.- Introduction . . . . .	147
2.- Echantillonnage, stockage et filtration des échantillons . . . . .	149
3.- Instrumentation . . . . .	151
4.- Reproductibilité de la méthode . . . . .	153
5.- Influence du pH sur les résultats . . . . .	154
6.- Effet de l'irradiation aux ultra-violets . . . . .	157
7.- Schéma d'analyse . . . . .	158

TROISIEME PARTIE - DISTRIBUTION DES ELEMENTS POLLUANTS AU SEIN DE LA COLONNE D'EAU, VUE SYNTHETIQUEChapitre I - Recherche des pesticides dans l'eau de mer et dans les sédiments marins

par J. HENRIET

1.- Pesticides recherchés . . . . .	163
2.- Prélèvement des échantillons . . . . .	163
3.- Résultats . . . . .	164
4.- Discussion . . . . .	168
5.- Conclusions . . . . .	183

Chapitre II - Distribution des espèces chimiques des métaux lourds dans la colonne d'eau de la partie sud de la mer du Nord

187

par G. DUJCKAERTS et G. GILLAIN

Chapitre III - Polluants inorganiques dans les sédiments et les suspensions de la mer du Nord et de l'Escaut

par M. HOENIG

1.- Introduction . . . . .	193
2.- Modes de prélèvements, préparations et méthodes d'analyses . . . . .	194
3.- Les sédiments en mer du Nord . . . . .	195
4.- Les suspensions en mer du Nord . . . . .	200
5.- Les sédiments et les suspensions dans l'Escaut . . . . .	204

# Inventaris van de polluenten

uitgevoerd door

**Jacques C.J. NIHOUL en Ivan ELSKENS**



PREMIERE PARTIE

NIVEAUX DE POLLUTION DU RESEAU HYDROGRAPHIQUE  
ET DE LA ZONE COTIERE BELGES

par

J. BOUQUIAUX et P. HERMAN





## Introduction

### 1. Principes

Le but de cet inventaire est d'établir la liaison entre la zone marine qui a fait l'objet principal du Programme national et la zone continentale où se trouve la majeure partie des sources de pollution.

Pour des raisons évidentes, cet inventaire a été limité à quatre zones :

- la zone côtière marine belge qui n'est pas étudiée par les autres unités du Programme national;
- la zone côtière continentale, c'est-à-dire le bassin de l'Yser, le réseau hydrographique des polders et les principaux égouts gagnant la mer;
- le bassin de l'Escaut, dont les eaux gagnent la mer par un estuaire situé aux Pays-Bas;
- le bassin de la Meuse, dont l'intérêt principal est l'utilisation de ce fleuve pour l'alimentation en eau potable de plusieurs villes importantes tant en Belgique qu'aux Pays-Bas.

En plus des grands axes fluviaux et de leurs principaux affluents au point de confluence, certaines rivières ont reçu une attention particulière en raison de leur caractère et ont été étudiées en détail : l'Yser (état trophique élevé), la Vesdre (pollution industrielle), la Meuse (région agricole), la Dyle (pollution mixte).

Pour des raisons d'économie de temps et de moyens, certaines parties de l'inventaire ont été couplées à des travaux ou enquêtes réalisés par la Section "Eau" de l'Institut d'Hygiène et d'Epidémiologie (I.H.E.). Il en est ainsi par exemple pour les points de prélèvement situés aux passages des cours d'eau aux frontières pour lesquels l'I.H.E. a mis en place depuis 1974 un programme de surveillance de l'eau dans le cadre de traités et conventions sur le plan international.

## 2. Paramètres

L'inventaire a dû être réalisé indépendamment des données existantes, celles-ci étant en général fragmentaires ou incomplètes et en tout cas non coordonnées entre elles.

Cet inventaire s'est voulu aussi large que possible sur le plan analytique, afin de cerner *tous* les problèmes dont l'incidence sur l'environnement est actuellement démontrée, et n'est donc pas limité aux paramètres traditionnels. L'étude hydrobiologique a accompagné la recherche des indicateurs traditionnels de pollution organique et des éléments nutritifs, et l'étude bactériologique a établi les niveaux de pollution fécale. L'évaluation de la biomasse dans la zone marine côtière a été effectuée également; les résultats en sont publiés dans le volume 8.

Ce large éventail de déterminations à chaque emplacement de prélèvement a permis l'obtention de données multiples et multiformes, relatives à la pollution organique (zones urbaines, industries organiques, bioindustries), à la pollution métallique (industries), aux pollutions par apport d'éléments nutritifs (zones urbaines, industries, agriculture).

L'ampleur du travail de laboratoire exigé a, par contre, impliqué une limitation du nombre des points de prélèvement et de la fréquence des prélèvements, ce qui pourrait au premier abord apparaître comme une faiblesse. A vrai dire, cette faiblesse est largement compensée par les recoupements et confirmations que nous ont permis la multiplicité des paramètres mesurés

et des disciplines abordées (chimie de l'eau, chimie des sédiments, hydrobiologie, bactériologie) et le choix judicieux des emplacements, si bien que, même si quelques déterminations individuelles effectuées seulement une ou deux fois à certains emplacements ne peuvent être qu'indicatrices, l'ensemble de cet entrelacs nous donne des images claires et révélatrices de la situation d'ensemble.

### 3. Méthodes

Les *déterminations chimiques de l'eau* ont suivi les méthodes normalisées belges lorsqu'elles existent. Les formes particulières de l'azote et du phosphore ont été déterminées par des méthodes automatiques désormais devenues classiques.

Les autres paramètres ont été quantifiés de la façon suivante :

- métaux : acidification à pH 2 environ par HCl au moment du prélèvement, sédimentation, absorption atomique précédée ou non, selon les concentrations, d'une extraction à l'aide de réactifs complexants;
- mercure : absorption atomique directe sans flamme, après réduction;
- fluor : électrode spécifique;
- pesticides : extraction liquide - liquide et chromatographie en phase gazeuse.

Dans *les sédiments*, les éléments majeurs ont été déterminés par fluorescence X, les oligo-éléments par spectrographie d'émission UV, le mercure, le cuivre, le cadmium par absorption atomique.

L'examen bactériologique a été axé sur les témoins de pollution fécale (coliformes totaux, coliformes fécaux, streptocoques fécaux).

L'*examen hydrobiologique* a été orienté selon deux aspects : d'une part, celui de l'état trophique et d'autre part celui du niveau de la pollution de l'eau courante. Ces aspects ont été étudiés, le premier au moyen des dénombrements du plancton (phyto- et zooplancton) et le second en faisant appel aux indicateurs biologiques se développant sur des

substrats artificiels standardisés (lames de microscope) immergés durant au moins trois semaines [e.g. EPA (1973)].

La qualité biologique a été évaluée par le système des valences saprobiques [e.g. Zelinka *et al.* (1961); Sladeczek (1964,1973)], qui tient compte de la composition des organismes indicateurs dans l'ensemble de la biocénose.

L'examen des *macro-invertébrés benthiques* a également été effectué à partir de 1975. La qualité de l'eau a été évaluée au moyen de la technique des indices biotiques [e.g. Verneaux *et al.* (1968)].

Les métaux lourds dans les *organismes de brise-lames* ont été dosés par absorption atomique; les moules ont été examinées du point de vue bactériologique.

#### 4. Cotation des niveaux de pollution

Le niveau de pollution de l'eau dont il est fait état dans certains tableaux du présent document a été évalué empiriquement en se basant sur le tableau 1.

Tableau 1

Cotation des niveaux de pollution

O <sub>2</sub> %	COD mg/l	BOD mg/l	AZOTE AMMO- NIACAL mg N/l	NIVEAU DE POLLUTION
85 - 105	0 - 10	0 - 5	<0,1	très faible
60 - 110	11 - 20	6 - 10	<0,5	faible
50 - 120	21 - 50	11 - 15	1 - 5	moyen
<50	>51	16 - 20	>5	élevé
<20	>75	>20	>10	très élevé

Il est bien évident que cette évaluation peut donner lieu à certaines imprécisions, notamment lorsque les valeurs des différents paramètres ne correspondent pas au même niveau de pollution, mais son usage mène dans la plupart des cas à une image approximative qui facilite la compréhension et l'interprétation des résultats.

La présente synthèse a été réalisée d'après les rapports rédigés par :

J. Barbette	(Bactériologie)
Ch. Boelen et R. De Boeck	(Eau, Chimie)
L. Gordts	(Eaux douces, pesticides)
J. Henriët	(Eaux de mer, pesticides)
K. Meeus-Verdinne	(Sédiments)
C. et D. Van Der Ben	(Organismes des brise-lames)
G. Van Hooren	(Eaux douces, hydrobiologie, macroinvertébrés).



## Chapitre I

### Réseau hydrographique belge

#### 1. Bassin de la Meuse

La Meuse est un fleuve au débit très irrégulier. Son débit moyen au cours des années 1971 à 1974 a été de  $87 \text{ m}^3/\text{s}$  à la frontière française et de  $186 \text{ m}^3/\text{s}$  en aval de Liège, mais ce débit peut atteindre des valeurs 6 à 10 fois moindres en période d'étiage ou 6 à 10 fois plus importantes en période de crue (e.g. T.P., V.N.).

Sur les 140 km qu'elle parcourt en Belgique (déduction faite de la partie mitoyenne néerlandaise-belge), la Meuse subit une dénivellation d'environ 50 m, ce qui lui donne une pente d'environ 36 cm par km. Les affluents de la rive droite de la Meuse ont une pente encore plus importante.

Le cours de la Meuse belge a été canalisé et régularisé par une série de barrages et d'écluses pour la rendre navigable. Elle se présente donc sous la forme d'une succession de biefs à pente très faible.

L'évaluation du niveau de pollution du bassin de la Meuse repose sur :

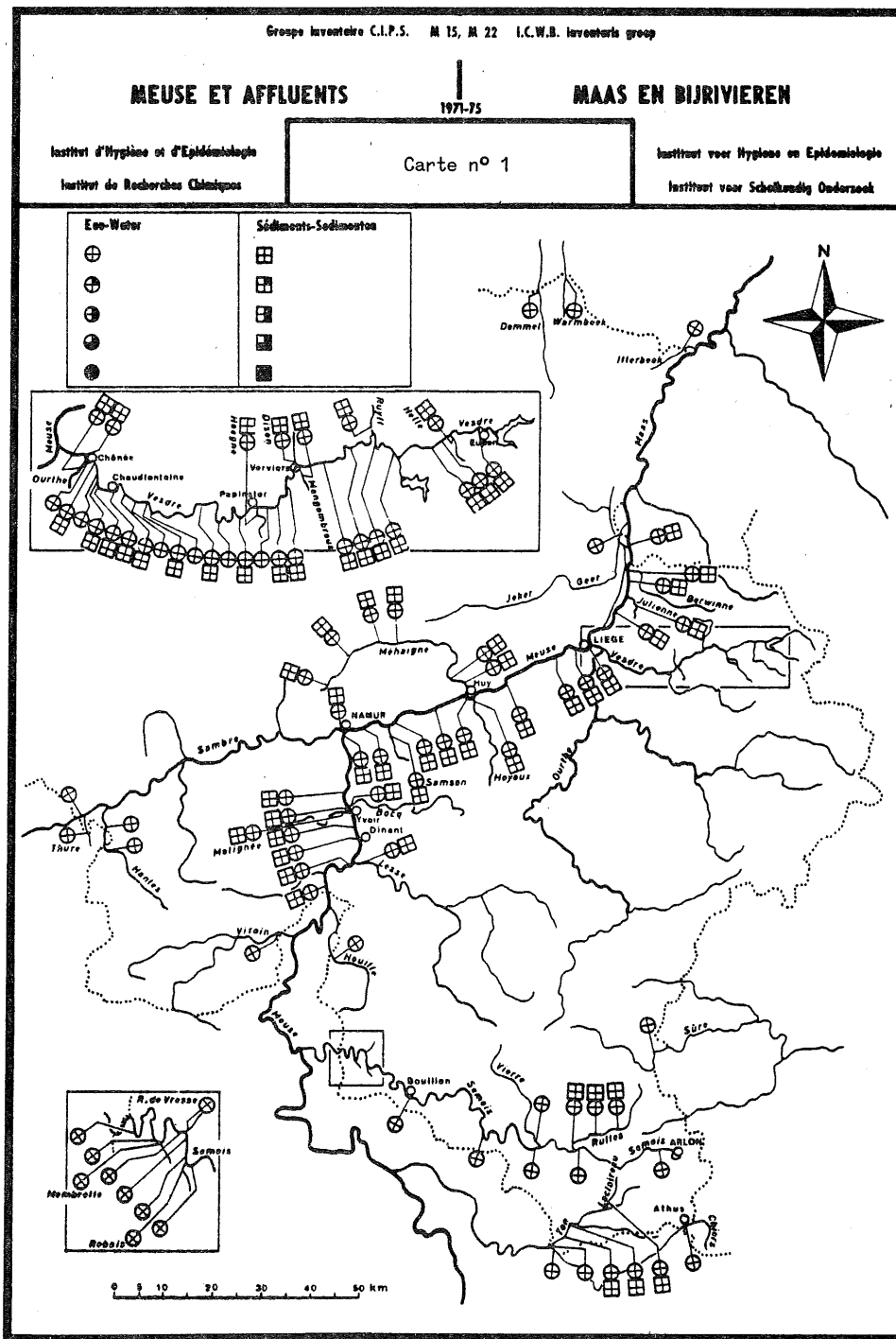
- une étude du fleuve lui-même à différents points "stratégiques" accompagnée de prélèvements dans tous les affluents juste avant leur confluence (1 à 3 séries de prélèvements);
- une étude de tous les points-frontières de la Meuse, affluents et sous-affluents importants (3 à 5 prélèvements dans les affluents, 11 prélèvements dans la Meuse à la frontière française, 22 prélèvements dans la Meuse à la frontière néerlandaise), jumelée au programme de surveillance "traditionnelle" mis sur pied par la Section Eau de l'I.H.E.;
- des études détaillées de quelques cas à l'occasion d'enquêtes : Semois, Ton, Rulles (1 à 2 séries de prélèvements);
- l'étude détaillée d'une rivière à caractère agricole, la Mehaigne (hiver, été - 2 à 3 séries de prélèvements);
- l'étude détaillée d'une rivière à caractère industriel (industrie textile, industrie métallurgique) (9 séries de prélèvements, plus 5 séries partielles pour la pollution métallique).

L'étude chimique de l'eau a toujours été accompagnée de l'étude bactériologique.

L'étude hydrobiologique (plaquettes à biocénose) a été effectuée au moins 2 fois à chaque endroit d'échantillonnage (hiver-été); dans la Meuse, elle a été effectuée mensuellement pendant 4 ans à la frontière néerlandaise. Elle n'a pu être effectuée dans la Meuse à d'autres endroits que les points frontières par suite de la destruction ou du vol des dispositifs.

Les sédiments ont été prélevés 1 à 2 fois en général à chaque endroit, 5 à 7 fois aux frontières dans la Meuse, 2 à 6 fois dans la Vesdre, 2 à 3 fois dans la Mehaigne.

Nos constatations nous ont amenés à diviser le cours de la Meuse en 4 zones :





- la zone s'étendant de la frontière française à l'amont immédiat de Namur (en amont de la Sambre);
- la zone s'étendant de la confluence avec la Sambre à l'amont immédiat de Liège;
- la région liégeoise;
- la zone située en aval de Liège.

La carte 1 montre l'implantation des points de prélèvement d'eau et de sédiments.

#### 1.1.- Bassin de la Meuse en amont de Namur

Dans cette zone, plusieurs affluents de la Meuse, bien qu'ayant leur confluence en France, ont une partie importante, voire la quasi totalité de leur cours en Belgique (Semois, Houille, Viroin).

Les régions traversées (massif primaire des Ardennes françaises et belges - quartzites, phyllades, calcaires, grès) sont très peu industrialisées, elles sont principalement forestières et agricoles (surtout élevage) et ont une faible densité de population (excepté la vallée de la Meuse elle-même, où la population est plus élevée). L'été voit cependant cette population croître considérablement (tourisme, camping), juste au moment où les eaux sont basses et plus chaudes.

##### 1.1.1.- Pollution de l'eau

Le tableau 1 résume la situation des différents cours d'eau de cette zone. Le tableau 5 donne les résultats pour la Meuse entière.

Le niveau de pollution de l'eau est très faible (Rulles, Viroin, Houille, Lesse, Bocq) à faible (Chiers, Ton, Semois, Molinee, Meuse).

Quelques pollutions occasionnelles, discontinues ou très localisées sont cependant observées :

##### pollution métallique

- la Chiers, polluée par des résidus métallurgiques en provenance du Grand Duché de Luxembourg, contient, à son entrée en Belgique, une teneur exceptionnellement élevée en zinc, qui a largement décru avant sa confluence avec le Ton;

Tableau 1

Bassin de la Meuse en amont de Namur  
Niveau de pollution chimique de l'eau

RIVIERE	TYPE D'ETUDE	n	NIVEAU DE POLLUTION	SITUATIONS PARTICULIERES
CHIERS(Lux)A1	frontière	3	faible	Zinc:jusque 20.000 µg/l
CHIERS(Fr) A1	frontière	5	faible	Zinc:600 µg/l
TON A2	complète et frontière	12	faible	pollution orga- nique en aval de Harnoncourt
SEMOIS A1	complète et frontière	18	faible	Hg,moyenne : ~0,75 µg/l , pollution orga- nique en aval d'Arlon
RULFS A2	complète	9	très faible à faible	---
VIROIN A1	frontière	3	très faible	---
HOUILLE A1	frontière	3	très faible	---
LESSE A1	confluence	1	très faible	---
MOLIGNEE A1	confluence	1	faible	Cd:9,4;Cu:78; Ni:85 µg/l
BOCQ A1	confluence	1	très faible	---
MEUSE	complète	20	faible	lindane : 10 à 60 ng/l (*)

(\*) par intermittence.

n : nombre d'échantillons prélevés.

Pour les tableaux 1 à 15, A1, A2, A3, A4 signifient affluents de premier, deuxième, troisième et quatrième ordres.

- la Semois présente régulièrement une teneur inhabituelle en mercure, non expliquée;

- la Molinee (1 seul échantillon) a présenté une teneur anormale en Cd , Cu , Ni , non confirmée par les sédiments.

#### pollution organique

Celle-ci se manifeste notamment dans le Ton en aval d'Harnoncourt (papeterie) et dans la Semois en aval de l'agglomération d'Arlon. Même à des endroits où cette pollution est relativement faible, elle peut être à la base, lorsque les conditions climatiques et hydrologiques deviennent

exceptionnelles, d'une anaérobiose et même d'une eutrophisation (Semois, été 1975).

Du lindane a été retrouvé par intermittence dans la Meuse à son entrée en Belgique.

#### 1.1.2.- Pollution des sédiments

Ces dépôts sont constitués d'une couche plus ou moins épaisse de vases fines sédimentées sur un substrat plus grossier.

Dans cette zone, les concentrations métalliques des sédiments sont plus basses que dans les trois autres zones du bassin de la Meuse (voir 1.5.- Conclusions).

Les sédiments des trois affluents étudiés (Bocq, Molinee, Lesse) montrent des teneurs en éléments traces très basses.

#### 1.1.3.- Hydrobiologie

L'évaluation des indices de saprobité confirme que ce premier tronçon, affluents compris, ne présente qu'un très faible niveau de pollution organique.

En quelques endroits, cependant, l'impact des industries et de l'agriculture se fait sentir sur le développement des biocénoses. C'est le cas dans le Ton à Dampicourt ( $\alpha$ -mésosaprobie) et à Harmoncourt où la pollution organique est importante ( $\alpha$ -mésosaprobie à polysaprobie). Dans la Rulles, une pollution organique (distillerie de bois) se manifeste à Rulles ( $\alpha$ -mésosaprobie); celles-ci est encore sensible à la confluence avec la Semois.

Aux points frontières de la Semois, du Viroin et de la Houille, l'examen des macro-invertébrés benthiques indique une eau de bonne qualité biologique. Pourtant, la Semois, à la frontière, est en voie d'eutrophisation : en juin 1975, un développement massif de phytoplancton a provoqué une sous-oxygénation et la mort de poissons; ce développement est favorisé par la présence en quantité suffisante d'éléments nutritifs, produits par la minéralisation des substances organiques exogènes et surtout, par des circonstances climatologiques, touristiques, et hydrologiques exceptionnelles.

La Meuse, à son entrée en Belgique, est de caractère  $\beta$ -mésosaprobie. Le plancton y est cependant assez abondant, ce qui indique une certaine richesse en éléments nutritifs.

#### 1.1.4.- Bactériologie

L'incidence des agglomérations urbaines (Marbehan, Bouillon, Bohan) sur la Semois, peu polluée dans sa partie supérieure, est manifeste et la pollution fécale devient relativement importante lorsque la Semois passe la frontière :  $10^3$  coliformes fécaux et  $5 \times 10^2$  streptocoques fécaux par dl .

Aux points frontières, la pollution des autres affluents (Houille, Viroin) est du même ordre que celle de la Semois.

La pollution fécale de la Meuse, à son entrée en Belgique, résulte vraisemblablement en majeure partie de la proximité de Givet :  $10^3$  à  $10^4$  coliformes et  $10^3$  à  $10^4$  streptocoques fécaux par dl .

La pollution fécale de la Meuse reste pratiquement constante tout au long du tronçon frontière-Namur. L'effet des autres affluents (Lesse, Moli-gnée, Bocq), dont la pollution fécale est plus importante que celle de la Meuse est en effet neutralisé par le jeu du rapport des débits (rapport 1 à 6 pour la Lesse, 1 à 50 pour la Moli-gnée et le Bocq).

#### 1.2.- Bassin de la Meuse de Namur à l'amont de Liège

Cette zone est caractérisée par la réception d'un affluent de rive gauche important, la Sambre, et s'étend jusqu'en amont de l'agglomération liégeoise.

La Sambre traverse le complexe urbain et industriel de Charleroi où elle est soumise à une pollution fort importante, chimique et organique. Quoique cette rivière soit canalisée et navigable, son débit est relativement faible. La Sambre a une incidence marquée sur la Meuse.

A part l'étude d'un point situé juste en amont de sa confluence avec la Meuse, la Sambre n'a pas été reprise dans notre inventaire, ce cours d'eau ayant fait l'objet d'une étude particulière [*Modèle mathématique de la Sambre* (1976)].

Dans cette zone, la Meuse circule dans une vallée étroite et assez habitée. Les plateaux, formés de terrains primaires au sud, et secondaires (crétacés) au nord, et d'où coulent les affluents (autres que la Sambre) sont agricoles (culture, élevage). L'industrie est assez peu développée.

### 1.2.1.- Pollution de l'eau

Le tableau 2 résume la situation des différents cours d'eau de cette zone.

Tableau 2

Bassin de la Meuse de Namur à l'amont de Liège  
Niveau de pollution chimique de l'eau

RIVIERE		TYPE D'ETUDE	n	NIVEAU DE POLLUTION	SITUATIONS PARTICULIERES
SAMBRE	A1	frontière et confluence	5	moyen	---
HANTËS	A2	frontière	2	faible	---
THURE	A2	frontière	1	faible	---
SAMSON	A1	confluence	1	faible	---
MEHAIGNE	A1	complète	19	faible	Lindane et isomères jusqu'à 850 ng/l, en moyenne : 100 à 200 ng/l
HOYOUX	A1	confluence	1	faible	Zinc : 650 ppb
MEUSE		complète	5	faible	

Dans l'ensemble, on ne note pas de pollution importante de l'eau dans cette partie du bassin de la Meuse; seule la Sambre atteint à sa confluence avec la Meuse le niveau "moyen".

L'impact de la Sambre et de l'agglomération namuroise pourrait cependant expliquer une légère augmentation de la pollution organique de la Meuse en aval de la confluence.

L'action de la Sambre se manifeste, par ailleurs, par des teneurs en Cd , Cu , Hg , Zn (voir tableau 5) plus élevées que dans le tronçon précédent.

Le niveau de pollution de la Meuse est faible; par contre, cette rivière est la seule où des pesticides (lindane) ont été décelés chaque fois qu'on les a mesurés, tant en été qu'en hiver.

A noter la teneur inhabituelle en zinc du Hoyoux (usines métallurgiques) à sa confluence avec la Meuse, confirmée par l'analyse des sédiments.

#### 1.2.2.- Pollution des sédiments

Une pollution des sédiments de la Meuse (voir tableau 7) se manifeste en aval de sa confluence avec la Sambre : cette pollution est *nette* en ce qui concerne le mercure et le "crude", mais diminue en aval; la pollution en matières organiques et en zinc est moins forte mais persiste tout le long du tronçon.

Les sédiments de la Sambre, juste avant sa confluence avec la Meuse (vase extrêmement fine, noire et molle) sont en effet encore très riches en polluants ( $S_{total}$ , Ba, Hg, Ni, Pb, Sn, Zn, crude) malgré l'éloignement de la zone industrielle de Charleroi.

En ce qui concerne les autres affluents, les sédiments du Samson ne sont pas contaminés, ceux de la Meuse le sont très peu mais sur tout le cours, alors que ceux du Hoyoux (rivière de très faible débit) sont riches en Ba (600 ppm), Pb (300 ppm), Sn (44 ppm), Zn (4340 ppm), (usines métallurgiques).

#### 1.2.3.- Hydrobiologie

Les biocénoses sur plaquettes dans la Meuse reflètent une pollution organique variant entre des situations  $\beta$ -mésosaprobies et  $\alpha$ -mésosaprobies. La situation la moins favorable se trouve à Meuse, et le degré de pollution tend à diminuer à mesure que l'on se rapproche de la confluence avec la Meuse.

#### 1.2.4.- Bactériologie

La pollution fécale de la Meuse est nettement plus importante que celle du fleuve récepteur. L'impact de la Meuse, ajouté à l'effet des rejets de l'agglomération namuroise, se traduit dans la Meuse par une augmentation de la concentration en indicateurs de pollution fécale.

L'impact des autres affluents à pollution fécale assez élevée (Samson, Hoyoux, Mehaigne) ne semble pas être de grande importance, en raison de leur débit relativement minime.

De Namur jusqu'à Huy, nous notons cependant une augmentation assez régulière du nombre des indicateurs de pollution fécale.

En aval de Huy, la pollution fécale de la Meuse présente une diminution et ce phénomène de récupération se prolonge jusqu'en amont de l'agglomération liégeoise.

### 1.3.- Bassin de la Meuse, région liégeoise

La Meuse traverse ici une région à très forte concentration urbaine et industrielle (métallurgie ferreuse et non ferreuse). Elle reçoit de ce fait de nombreuses décharges de natures très variées. De plus, elle subit encore une importante contamination en provenance de la Vesdre, qui se jette dans l'Ourthe 3 km à 3,5 km avant la confluence de cette dernière avec la Meuse.

La Vesdre a d'ailleurs fait l'objet d'une étude très détaillée et de publications particulières [*e.g.* Boelen *et al.*; Meeus *et al.*]. Cette rivière traverse plusieurs zones industrielles alliant deux grands types d'industrie : l'industrie textile (laine) avec ses différentes annexes (teintureries, ...) et la métallurgie des métaux non ferreux.

L'effet de la Vesdre et de l'Ourthe sur la Meuse est difficile à interpréter : la configuration assez particulière de la confluence, le partage des eaux, les apports de l'agglomération liégeoise constituent un écheveau qu'il est difficile de démêler.

#### 1.3.1.- Pollution de l'eau

Les tableaux 3, ainsi que 5 et 6 (voir 1.5.- Conclusions) résument les constatations faites dans cette zone.

La pollution de la Meuse dans la région liégeoise est, dans la nomenclature adoptée, faible à moyenne, donc plus élevée que dans les zones précédentes. On y retrouve, à des concentrations anormales, des éléments

Tableau 3

Bassin de la Meuse, région liégeoise\*  
Niveau de pollution chimique de l'eau

RIVIERE		TYPE D'ETUDE	n	NIVEAU DE POLLUTION	SITUATIONS PARTICULIERES
VESDRE	A2	complète détaillée	116	moyen à élevé	très grandes concentrations en métaux et en organochlorés
OURTHE	A1	depuis amont Vesdre	7	faible à moyen	Cd : 18 µg/l Cr : 18 µg/l Cu : 27 µg/l
MEUSE		complète	5	faible à moyen	Cd : 8,5 µg/l Fe : jusque 880 µg/l

\* Voir également les tableaux 5 et 6 .

Tableau 4

Bassin de la Meuse en aval de Liège  
Niveau de pollution chimique de l'eau

RIVIERE		TYPE D'ETUDE	n	NIVEAU DE POLLUTION	SITUATIONS PARTICULIERES
JULIENNE	A1	confluence	1	faible	Pb: 50 µg/l
BERWINNE	A1	confluence	1	faible	détergents, Cd : 7 µg/l
GEER	A1	frontière	8	moyen	Fe:740 µg/l lindane et heptachlore (*): 20 à 45 ng/l (printemps-été)
DOMMEL	A1	frontière	4	moyen	Cd:13;Co:25; Fe:1500;Zn:1530 µg/l
WARMBEEK	A4	frontière	5	moyen	Fe :1250 µg/l
MEUSE		complète et frontière	23	faible	Cd:4,5;Fe:920; Cr:7,4; Zn:335 µg/l Lindane (*): 5 à 50 ng/l (printemps-été)

(\*) Par intermittence.



métalliques tels que le fer (jusque 880 µg/l) et le cadmium (jusque 12 µg/l ; moyenne de la Meuse en amont : 4 µg/l).

Le profil de pollution organique de la Vesdre suit, en gros, celui de l'implantation de l'industrie lainière et des agglomérations, c'est-à-dire qu'elle présente de brusques augmentations de la charge organique, suivies de zones de récupération partielle. Le profil de la pollution métallique n'est pas du tout semblable. A partir d'Eupen, les concentrations en divers métaux sont déjà élevées, mais dès le début de la région métallurgique située en amont de Chaudfontaine (Forêt), le niveau de pollution est tel que l'effet se fait sentir dans la Meuse, plusieurs km en aval.

Tableau 5

Meuse : caractéristiques chimiques de l'eau

UNITE	ELEMENTS	EN AMONT DE NAMUR	DE NAMUR A L'AMONT DE LIEGE	REGION LIEGEOISE	EN AVAL DE LIEGE
% satur.	O <sub>2</sub>	98	97	80	83
mg/l	COD	15	13	7	16
	BOD	4,9	5,7	5,7	6,3
	N. amm.	0,04	-	0,7	1,33
µg/l	Cd	<2	3,7	8,5	4
	Co	<3	<3	<3	<2
	Cr	<3	3	5	7
	Cu	12	20	16	16
	Fe	194	228	525	930
	Hg	0,21	0,75	0,32	0,29
	Mn	71	79	155	117
	Ni	13	11	15	7
	Pb	7	4	33	28
	Zn	108	155	390	336
ng/l	lindane	14	13	16	10
	n	20	5	7	23

Remarque : pour les métaux, détermination sur eau acidifiée et décantée.

Tableau 6  
Bassin de la Meuse, région liégeoise  
Caractéristiques chimiques de l'eau

UNITE	ELEMENTS	MEUSE		OURTHE		VESDRE	
		AMONT OURTHE	AVAL OURTHE	AMONT VESDRE	AVAL VESDRE	AMONT VERVIERS	AVAL FORET
%satur. mg/l	n	4	3	3	4	8	8
	O <sub>2</sub>	82	75	97	98	94	82
	COD	7	7	6	11	25	38
	BOD	4,7	9,1	2,5	5,2	4,8	9,6
	N.amn.	0,8	0,6	0,03	0,19	0,31	0,73
µg/l	n	4	3	3	4	24	46
	Cd	11	5,5	6	30	2	22
	Cr	3	8	9	27	9	18
	Cu	16	16	20	35	33	75
	Fe	400	700	440	835	300	380
	Hg	0,36	0,26	0,26	0,70	0,20	0,55
	Mn	140	175	70	140	225	275
	Ni	20	9	<5	12	14	13
	Pb	27	40	8	33	8	44
	Zn	395	385	130	350	250	680
	ng/l	lindane	16	16			

Remarque : pour les métaux, détermination sur eau acidifiée et décantée.

On peut dire que la Vesdre cumule tous les types de pollution, puisque on y trouve également d'importantes concentrations en pesticides.

### 1.3.2.- Pollution des sédiments

Les tableaux 7 et 8 (voir 1.5.- Conclusions) donnent une idée de la situation.

L'influence de l'agglomération liégeoise se manifeste par une pollution considérable des sédiments. Ceux-ci sont des boues molles, collantes, très riches en matières organiques, fer et aluminium, typiques des dépôts fluviaux récents [e.g. Wollast (1976)], qui ont accumulé des

Tableau 7

Meuse : caractéristiques chimiques des sédiments (sur matière sèche)

UNI TE	ELEMENT	MEUSE en amont de Namur	SAMBRE	MEUSE de Namur à l'amont de Liège	MEUSE région lié- geoise	MEUSE en aval de Liège	
	n	17	1	3	6	6	
%	<37 μ	37	95	57	89	60	
	perte au feu 110-550°C	6,3	17	8	9,4	9,8	
	550-1000°C	8	7	13,5	13	11	
	Mat.org.	5,4	20	7,3	13	12	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,7	7,4	3,9	7,6	5,7	
	CaO	9,8	9,8	12	13,4	12,2	
	MgO	1,3	1,15	3,5	1,7	1,2	
	S tot	0,4	0,66	0,3	0,7	0,5	
	ppm	Ag	<1	3	<1	3	<1
		Ba	160	760	290	460	570
		Bi	<10	16	<10	40	19
		Cd	0,4	-	0,8	80	38
		Co	9	17	9	15	11
		Cr	65	100	80	260	150
Cu		140	180	80	190	170	
Hg		0,3	22	0,7	6,4	3	
Mn		1060	1700	820	1520	1170	
Ni		34	85	32	80	55	
Pb *		120	360	175	330	310	
Sn		14	60	15	187	45	
Sr		30	<5	12	185	45	
V		40	115	45	120	60	
Zn *	750	4250	1250	3600	2050		
Zr	370	145	455	280	420		
ml/ Kg	Crude	1,3	4,8	3,0	2,4	4,7	

\* Dans les vallées de la Meuse et de la Vesdre, toutes les teneurs en Pb supérieures à environ 100 ppm des sédiments, anormales, peuvent être expliquées par une minéralisation en galène (50 exploitations minières Pb-Zn anciennement exploitées dans ces régions) ou par une source de pollution humaine (e.g. Martin).

quantités importantes d'éléments polluants. De telles boues ont été observées également dans le Rhin [e.g. Banat (1972)].

Tableau 8  
Bassin de la Meuse, région liégeoise  
Caractéristiques chimiques des sédiments (sur matière sèche)

UNITE	ELEMENT	MEUSE		OURTHE		VESDRE	
		AMONT OURTHE	AVAL OURTHE	AMONT IMMEDIAT VESDRE	AVAL VESDRE	D'EUPEN A VER- VIERS	AVAL FORET
	n	4	2	3	4	14	14
ppm	Bi	22	55	<10	36	45	67
	Cd	50	125	6	150	10	280
	Co	11	19	22	15	18	17
	Cr	140	380	1540	405	235	240
	Cu	140	240	130	620	510	340
	Hg	6,1	7,1	1,1	5,8	0,6	15,2
	Ni	63	95	64	87	92	72
	Pb	310	345	250	460	400	470
	Sn	120	250	24	48	105	27
	Zn	3100	4050	2900	3500	1350	3450
ml/kg	Crude	2,1	3,2	1,4	11,2	8,6	10,2

La Vesdre manifeste une première pollution entre Eupen et Verviers (Cu , Sn , Pb , Zn , Cr , Ni , câblerie, industrie textile) et une deuxième pollution en aval des usines métallurgiques de Forêt (Cd , Cr , Cu , Hg , Ni , Pb , Zn). Cette dernière pollution est extrêmement forte en ce qui concerne Cd (jusque 600 ppm), Hg (jusque 40 ppm), Zn (jusque 5700 ppm).

Cette pollution a une action très marquée sur les sédiments de l'Ourthe (cf. tableau 8) qui sont entraînés jusqu'à la Meuse en période de crue [e.g. Kirchman et al. (1975)].

### 1.3.3.- Hydrobiologie

En aval de Eupen, la Vesdre est peu polluée. Après la traversée de Verviers, la pollution organique augmente considérablement, et le milieu est nettement  $\alpha$ -mésosaprobie à hauteur de Pepinster.

Une légère amélioration apparaît jusqu'à la confluence avec l'Ourthe. Le développement peu important du plancton et du périphyton au printemps indique une influence inhibitrice de l'eau de la Vesdre.

#### 1.3.4.- Bactériologie

Au moment où elle atteint l'agglomération liégeoise, la Meuse voit sa pollution fécale augmenter.

Cette pollution fécale, au sortir de l'agglomération liégeoise, tant dans les eaux de la Meuse que dans les eaux du canal Albert, est importante et semble bien due, en grande partie, aux rejets de cette grosse agglomération : l'apport, non négligeable, dû à l'Ourthe reste insuffisant pour expliquer l'importance des observations relevées.

La Vesdre subit l'effet des différentes agglomérations qu'elle traverse, mais sa pollution fécale a tendance à diminuer à l'approche de Liège.

#### 1.4.- Bassin de la Meuse, en aval de Liège

Cette zone se situe après la région industrielle liégeoise et s'étend jusqu'à la frontière néerlandaise, avant Maestricht.

Les plateaux (crétacé) traversés par les affluents sont consacrés, à l'ouest, à la culture et à l'élevage et, à l'est, à l'élevage intensif. La population est peu dense sur les plateaux, mais très dense dans la vallée de la Meuse. L'industrie est peu développée.

La Meuse mitoyenne n'a pas été étudiée, les apports polluants y étant négligeables du côté belge.

##### 1.4.1.- Pollution de l'eau

Les tableaux 4 ainsi que 5 (voir 1.5.- Conclusions) illustrent la situation dans cette zone.

Après l'agression dans le sillon liégeois, la Meuse récupère partiellement et atteint un niveau de pollution organique moindre, sans retrouver toutefois l'état favorable avec lequel elle entre en

Belgique. Elle manifeste encore, par ailleurs, des teneurs inhabituelles en Cd , Cr , Fe , Zn et, au printemps et en été, en lindane.

Les affluents de ce tronçon présentent souvent des teneurs particulières en divers métaux (Julienne : Pb ; Berwinne : Cd ; Dommel : Cd , Co , Fe , Zn , cette dernière rivière recevant les effluents d'industries métallurgiques non ferreuses). Dans le Geer, rivière traversant une région agricole, nous avons retrouvé du lindane et de l'heptachlore (au printemps et en été).

#### 1.4.2.- Pollution des sédiments

En aval de la zone industrielle, la contamination des sédiments persiste, notamment pour Hg , Pb , Sn , Zn et le crude, à un niveau élevé. A la frontière hollandaise, le niveau de pollution a baissé mais demeure nettement supérieur à celui trouvé à l'entrée en Belgique (voir tableau 7 au § 1.5.- Conclusions).

Les affluents Julienne et Berwinne ne sont pas contaminés. Le canal Albert présente à son origine une pollution semblable à celle de la Meuse dans cette région.

#### 1.4.3.- Hydrobiologie

Pendant quatre ans, le plancton de la Meuse, à la frontière néerlandaise, a été examiné mensuellement. L'index de saprobité varie entre des situations soit nettement  $\beta$ -mésosaprobies, soit nettement  $\alpha$ -mésosaprobies, suivant un rythme plus ou moins périodique.

La pollution organique, dont une partie est probablement d'origine autochtone, se manifeste principalement au printemps et en automne.

Pendant ces mêmes périodes, le nombre d'organismes phytoplanctoniques est élevé.

#### 1.4.4.- Bactériologie

Après avoir quitté Liège, la Meuse semble amorcer une certaine récupération qui se traduit, à hauteur de la frontière néerlandaise, par une diminution assez significative des germes de contamination

fécale. Les coliformes fécaux fluctuent en effet de  $5 \times 10^3$  à  $5 \times 10^4$  colonies par dl, les streptocoques fécaux de  $5 \times 10^2$  à  $2 \times 10^4$  colonies par dl.

La pollution fécale des divers affluents de cette zone est variable mais leur impact sur la Meuse est faible.

#### 1.5.- Bassin de la Meuse - Conclusions

La Meuse, à son entrée en Belgique, est faiblement polluée et maintient cet état favorable jusqu'avant la réception de la Sambre. Celle-ci, associée aux effluents urbains de Namur, a une action manifeste sur l'état de pollution de la Meuse; cette action se traduit dans l'eau par une légère augmentation de la charge organique et de la charge en indicateurs bactériologiques de pollution fécale qui se maintient jusqu'à Liège (vallée fort habitée). Elle se traduit également par une contamination des sédiments par des métaux et des matières organiques.

Dans la région liégeoise, la concentration urbaine et industrielle établie sur la Meuse et ses affluents Vesdre et Ourthe retentit de façon importante sur la pollution de la Meuse. Les pollutions organique et fécale sont élevées, de même que la pollution métallique de l'eau (Cd, Fe) et des sédiments (Cd, Hg, Sn, Zn).

Dans le tronçon entre Liège et la frontière néerlandaise, la Meuse amorce une récupération importante. Si au début du tronçon, des métaux et des matières huileuses persistent encore dans l'eau (Cd, Cr, Fe, Zn) et dans les sédiments (Hg, Pb, Sn, Zn, crude), la pollution décroît jusqu'à la frontière sans que soit toutefois retrouvé à cet endroit l'état favorable avec lequel la Meuse est entrée en Belgique. Les mêmes constatations s'appliquent à l'hydrobiologie et aux témoins de pollution fécale.

S'il est permis de penser que les charges organique, hydrobiologique et bactérienne retombent à des valeurs favorables quelques km en aval de la frontière, par le jeu de l'aération et de l'autoépuration, il ne convient

malheureusement pas d'être aussi optimiste en ce qui concerne la pollution métallique.

Celle-ci est persistante et peut être, soit à partir de l'eau, soit à partir des sédiments, la porte d'entrée des métaux toxiques dans le cycle biologique dulcicole ou marin de l'homme.

Les affluents de la Meuse, exception faite de la Sambre, de l'Ourthe et de la Vesdre, ne présentent en général que des pollutions occasionnelles, discontinues ou localisées. Ces pollutions peuvent être de caractère urbain ou touristique (matières organiques, indicateurs de pollution fécale), industriel (matières organiques, métaux) ou agricole (matières organiques, pesticides). Si ces pollutions atteignent la Meuse, leur impact dans celle-ci semble minime ou en tous cas peu étendu en raison de leur dilution.

En conclusion, on peut considérer que la Meuse et ses affluents, hormis la Sambre, la Vesdre et l'Ourthe, sont encore des rivières saines. Elles sont à même de récupérer sur le plan des pollutions organique et fécale. La conjugaison de conditions saisonnières (température, tourisme, agriculture) et hydrologiques (débit) défavorables, peut cependant engendrer des situations momentanées et locales d'oxygénation insuffisante et même d'eutrophisation. Il convient donc d'être vigilant dans ce domaine, sous peine de voir les accidents se multiplier.

La pollution métallique, par contre, doit être considérée comme plus préoccupante en raison de son accumulation dans les sédiments dulcicoles ou marins, et du danger qu'elle fait courir à la chaîne alimentaire de l'homme, et les mesures visant à la limiter doivent être renforcées.



## 2.- Bassin de l'Escaut

L'Escaut et ses affluents sont des rivières de plaine.

Le débit de l'Escaut à la frontière française est évalué à 18 m<sup>3</sup>/s en moyenne annuelle, mais ce débit peut atteindre des valeurs 3 à 4 fois moindres en période d'étiage ou 5 à 8 fois plus élevées en période de crue (e.g. T.P., V.N.).

Le débit de la Lys à son entrée en Belgique est évalué à 20 m<sup>3</sup>/s en moyenne annuelle, mais ce débit peut atteindre des valeurs 4 à 5 fois moindres ou plus élevées. Quelques km avant Gand, son débit moyen annuel est de 30 m<sup>3</sup>/s dont un quart seulement est dirigé vers Gand et l'Escaut, le reste servant à alimenter les canaux de Schipdonk et de Gand-Bruges (e.g. T.P., V.N.).

Le débit de l'Espierres, affluent alimenté par les industries de Roubaix-Tourcoing, varie généralement entre 0 et 2 m<sup>3</sup>/s.

Le débit de l'Escaut à la frontière néerlandaise est difficile à fixer en raison des marées, mais a néanmoins été évalué à 88 m<sup>3</sup>/s en moyenne (e.g. T.P., L.H.).

Sur les 85 à 90 km que l'Escaut parcourt de la frontière française à Gand, il subit une dénivellation de 11 m, ce qui lui donne une pente de 12 à 13 cm par km. La Lys a une pente encore plus faible.

En aval de Gand, l'Escaut subit l'effet des marées, ainsi que le Rupel et la partie aval des affluents de ce dernier.

Les cours de l'Escaut et de la Lys ont été canalisés et rectifiés en amont de Gand. En aval de Gand, l'Escaut et ses affluents coulent entre de hautes digues.

Le bassin de l'Escaut est occupé, en Belgique, par une population d'environ 6.250.000 habitants, dont 2.700.000 rien que pour le bassin du Rupel et 2.000.000 environ en aval du Rupel. Presque toutes les eaux urbaines des agglomérations gagnent les cours d'eau sans épuration. En France, les arrondissements de Cambrai, Douai, Lille et Valenciennes comptent ensemble 1.650.000 habitants.

L'évaluation du niveau de pollution du bassin de l'Escaut repose sur :

- une étude du fleuve lui-même en différents points "stratégiques", accompagnée de prélèvements dans ses affluents juste avant leur confluence (2 à 4 séries de prélèvements);
- une étude de tous les points frontières de l'Escaut, affluents et sous-affluents importants (1 à 7 prélèvements dans l'Hogneau, la Haine, le canal de Condé, le canal de l'Espierres, l'Espierres, la Lys), jumelée au programme de surveillance "traditionnelle" mis sur pied par la Section Eau de l'I.H.E.;
- une étude initiale de la Dyle en 1973;
- une étude détaillée de la Dyle, rivière à pollution mixte intense. Cette étude a été jumelée à une enquête menée par la Section "Eau" de l'I.H.E. Dans tous les cas, notre groupe a procédé à la mesure des métaux dans l'eau, à l'étude des sédiments et aux examens hydro-biologiques et bactériologiques.

L'étude chimique de l'eau a toujours été accompagnée de l'étude bactériologique.

L'étude hydrobiologique (plaquettes à biocénose) a été effectuée au moins 2 fois à chaque station (à différentes saisons); sur la Dyle, elle a été effectuée 4 fois. Elle n'a pu être effectuée dans l'Escaut en aval de Gand par suite de la destruction des dispositifs ou de l'impossibilité de les placer (bateaux, marées). Une étude complémentaire des macro-invertébrés benthiques a été menée deux fois sur la Dyle en 1975.

Les sédiments ont été prélevés 1 à 3 fois à chaque endroit.



- la zone s'étendant de la frontière française à l'amont immédiat de l'Espierres;
- la zone s'étendant de la confluence avec l'Espierres à l'amont du Rupel;
- la zone s'étendant de la confluence avec le Rupel à la frontière néerlandaise.

La carte 2 montre l'implantation des points de prélèvements d'eau et de sédiments.

#### 2.1.- Bassin de l'Escaut, en amont de l'Espierres

La zone intéressée (sables tertiaires; crétacé dans la vallée de la Haine) a un relief peu marqué. La densité de population est élevée tant en France qu'en Belgique.

Deux régions industrielles affectent l'Escaut dans cette zone : la très importante région industrielle de Valenciennes en France (industries chimique, métallurgique sous toutes ses formes, textile, alimentaire) sur les bords de l'Escaut et de la Scarpe (affluent de rive gauche), et la vallée de la Haine en Belgique, qui traverse le "Centre" et le "Borinage" (houillères désaffectées, industries métallurgiques, fabrication d'engrais, carbochimie) et dont le débit est relativement peu important. Des cimenteries sont implantées dans la région de Tournai (calcaire primaire).

L'agriculture et l'élevage (boeuf) sont moyennement développés.

Deux affluents qui coulent en Belgique (Haine, Hogneau) rejoignent l'Escaut en France, de même que le canal de Condé.

##### 2.1.1.- Pollution de l'eau

Les tableaux 9 et 10 donnent l'état de la situation.

La pollution de l'Escaut à son entrée en Belgique, suivant la nomenclature adoptée, est déjà *moyenne à élevée*.

Une caractéristique commune à l'Escaut et à ses affluents dans cette zone est un état trophique élevé. Les concentrations en azote

Tableau 9

Bassin de l'Escaut, en amont de l'Espierres  
Niveau de pollution chimique de l'eau

RIVIERE	TYPE D'ETUDE	n	NIVEAU DE POLLUTION	SITUATIONS PARTICULIERES
HOGNEAU A1	frontière	4	faible	
TROUILLE A2	frontière	4	faible à moyen	Phénols : 0,02 mg/l Cr : 25 µg/l
HAINÉ A1	frontière	4	élevé	Cr : 18 µg/l Phénols : 0,4 mg/l Détergents : 0,5 mg/l CN <sup>-</sup> (*) : traces Lindane (*) : 30 à 80 ng/l
Canal de CONDE A1	frontière	5	moyen	PCB (*) : 170 et 1700 ng/l
ESCAUT	complète	10	moyen à élevé	Phénols (*) : 0,02mg/l Cd : 6 µg/l Cr : 10 µg/l Ni : 26 µg/l Lindane : 28 ng/l Heptachlore(*) : 20 ng/l

(\*) Par intermittence.

sont toujours importantes et les rapports des différentes formes d'azote entre elles présentent des fluctuations de grande amplitude.

Le pourcentage de saturation en oxygène fluctue également dans de larges limites, de la sous-oxygénation, à la sur-saturation.

L'Escaut lui-même est régulièrement en état de sous-oxygénation.

La pollution industrielle se marque par la présence de chrome et de phénols dans la Trouille, la Haine et l'Escaut, de cadmium et nickel dans l'Escaut et par la présence intermittente d'autres polluants. Des détergents anioniques se retrouvent régulièrement dans la Haine et du lindane par intermittence dans la Haine, plus régulièrement dans l'Escaut.

#### 2.1.2.- Pollution des sédiments

Les sédiments de l'Escaut dans ce tronçon sont déjà nettement pollués en mercure. Les autres teneurs sont comparables à celles des

Tableau 10

Bassin de l'Escaut, en amont de l'Espierres  
Niveau de pollution chimique de l'eau

RIVIERE	n	% satur. O <sub>2</sub>	N amm. mg/l	N org. mg/l	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> mg/l	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l
HOGNEAU	4	54-96	0,2-0,7	0,4- 2	0,2 - 0,7	10-36
TROUILLE	4	95-126	0 -34	0 - 3.8	0,03- 5	14-36
HAINÉ	4	8 -180	0 -43	0 - 3,2	0 - 12	0-36
Canal de CONDE	5	40-105	0,2- 2	0 - 2,2	0,3 -2,4	1-37
ESCAUT	10	17-60	2,5-20	0 - 4,4	0 -3,4	0-27

sédiments de la Meuse à son entrée en Belgique (voir tableau 14 au § 2.4.-  
Conclusions).

#### 2.1.3.- Hydrobiologie

L'état de pollution organique de l'Escaut à son entrée en Belgique est confirmé par son caractère  $\alpha$ -mésosaprobie.

#### 2.1.4.- Bactériologie

La pollution fécale de l'Escaut à son entrée en Belgique est d'environ  $5 \times 10^3$  coliformes fécaux et  $5 \times 10^2$  à  $10^3$  streptocoques fécaux par dl (c'est-à-dire une situation légèrement plus favorable que celle de la Meuse à son entrée en Belgique, en ce qui concerne les streptocoques).

La traversée de Tournai ne change guère la situation.

Les affluents de l'Escaut à leur sortie de Belgique sont soit de 10 à 50 fois plus pollués (Hogneau, Haine), soit de 5 à 10 fois moins pollués (canal de Condé), mais leur influence sur l'Escaut doit être minime en raison de leur débit.

## 2.2.- Bassin de l'Escaut, de l'Espierres à l'amont du Rupel

L'Escaut et ses affluents coulent ici dans des couloirs formés de leurs propres alluvions sertis dans une plaine de sables et argiles tertiaires, avec couverture de limon. La densité de population est élevée à très élevée. L'agriculture est développée dans toute la zone. L'industrie est peu développée sauf à Gand et le long du canal Gent-Terneuzen (cokeries, sidérurgie, métallurgie, distilleries de pétrole, engrais) qui unit Gand à l'estuaire de l'Escaut.

Cette zone se caractérise par la réception de l'Espierres, affluent de rive gauche qui fait l'objet de pourparlers depuis plus de cent ans avec la France. L'Espierres sert d'égout à l'industrie de Roubaix-Tourcoing en France, grand centre d'industrie textile de toutes natures et d'industries connexes, qui compte également de nombreux ateliers de tôlerie, des fonderies, des tanneries et des usines de produits chimiques (engrais). Le canal de l'Espierres, qui longe cette rivière, est également pollué depuis quelques années, mais son débit dans l'Escaut est très minime.

Autre affluent important de cette zone, la Lys, qui reçoit des effluents organiques divers (textile, féculerie), et a pour affluent la Deûle polluée par l'agglomération lilloise.

L'Escaut et ses affluents reçoivent les effluents non épurés de la plupart des agglomérations riveraines.

### 2.2.1.- Pollution de l'eau

Les tableaux 11 ainsi que 13 (voir 2.4.- Conclusions) résument la situation dans cette zone.

L'Espierres peut être considérée comme un mélange non dilué d'effluents d'usines. Elle transporte une pollution organique et métallique et des pesticides, le tout presque toujours à des concentrations supérieures à tout ce qu'on peut trouver ailleurs.

Après l'Espierres (COD moyen : 1200 mg/l), la pollution organique dans l'Escaut monte brusquement, le COD passant à des valeurs supérieures à 100 . Cela se traduit par une consommation d'oxygène qui peut très

Tableau 11

Bassin de l'Escaut, de l'Espierres à l'amont du Rupel  
Niveau de pollution chimique de l'eau

RIVIERE	TYPE D'ETUDE	n	NIVEAU DE POLLUTION	SITUATIONS PARTICULIERES
Canal ESPIERRES A1	frontière	6	moyen à élevé	Cr : 11 µg/l Fe : 1350 µg/l Pb : 23 µg/l Lindane (*)
ESPIERRES A1	frontière et confluence	11	exceptionnel- lement élevé	Voir tableau A.2.4
LYS A1	frontière et confluence	8	élevé	---
Canal TERNEUZEN	frontière	7	très élevé	COD : 97 mg/l NH3 : 9 mg/l CN <sup>-</sup> : (i) Cr : 15 µg/l Pb : 41 µg/l Lindane : (*)
DENDRE A1	confluence	1	élevé	---
ESCAUT	complète	11	élevé	Ni : 72 µg/l Lindane : (*) Cr : 500 µg/l en aval de l'Espierres

(\*) Par intermittence.

souvent, en période de basses eaux, amener la désoxygénation complète sur toute la longueur du tronçon ou en des endroits qui reçoivent de nouvelles charges. La récupération est progressive jusqu'à Gand où des concentrations en oxygène nulles sont cependant encore fréquentes (constatations faites par l'I.H.E. au cours des vingt dernières années). En aval de Gand, la situation est difficile à interpréter en raison des marées qui font remonter la pollution amenée par le Rupel.

La pollution métallique de l'Espierres se répercute également sur l'Escaut, spécialement en ce qui concerne le chrome et le nickel.

La concentration en oxygène dans la Lys est souvent nulle à son entrée en Belgique; elle ne dépasse que rarement 50 %, la COD

moyenne étant de 50 à 60 mg/l . La sous oxygénation se maintient bien souvent jusqu'à Gand (constatations faites par l'I.H.E. au cours des vingt dernières années).

Le canal de Terneuzen est fortement pollué par les usines qui le bordent, tant par des matières organiques et de l'ammoniaque que par des métaux (Cr et Pb) et, par intermittence, par des traces de cyanures et par du lindane.

#### 2.2.2.- Pollution des sédiments

Parallèlement à l'eau, les sédiments de l'Espierres, à son entrée en Belgique, manifestent une pollution exceptionnelle, spécialement en ce qui concerne le chrome, le mercure, les matières organiques, le crude.

Cette pollution augmente encore le long des 10 km (sans décharge) parcourus en Belgique jusqu'à l'Escaut (voir tableau 14 au § 2.4.- Conclusions).

Les sédiments du canal de l'Espierres confirment également la pollution chimique dont il est victime, spécialement pour le soufre total (1,3 %), les matières organiques (12 %), le chrome (400 ppm), le mercure (1,1 ppm).

Une augmentation brusque de la pollution des sédiments de l'Escaut se produit en aval de la confluence avec l'Espierres. Les teneurs sont extrêmement élevées en matières organiques (26 %), Cr (3000 ppm), crude (10 ml/kg), Hg (13 ppm). La contamination en Cr est telle que l'on en retrouve les traces tout le long du tronçon. Quelques kilomètres en aval de l'Espierres, on observe une augmentation locale des teneurs en Pb et Zn . En aval de Gand, la pollution est moyenne ( $S_{total}$  , Hg , Cu , Cr) et varie peu.

Les matières en suspension de la Dendre contiennent des teneurs élevées en plomb (210 ppm), cobalt (30 ppm), antimoine (40 ppm) et chrome (850 ppm).



### 2.2.3.- Hydrobiologie

L'Espierres est hypersaprobie et presque abiotique. On y trouve cependant des organismes décomposeurs, bactéries et bactériophytes, actifs dans ces conditions anaérobies.

En aval de l'Espierres, la pollution organique de l'Escaut est considérablement augmentée et l'index de saprobité est nettement  $\alpha$ -mésosaprobie. Une légère récupération biologique se manifeste à l'approche de Gand.

La Lys est  $\alpha$ -mésosaprobie à polysaprobie. La Dendre est  $\alpha$ -mésosaprobie.

### 2.2.4.- Bactériologie

L'Espierres, à son entrée en Belgique, de même qu'à sa confluence avec l'Escaut, est très fortement polluée en coliformes, coliformes fécaux et streptocoques fécaux, à des teneurs comparables à celles qu'on trouve dans des égouts urbains.

Malgré son débit relativement faible, cette rivière dégrade notablement la qualité des eaux de l'Escaut. Le fleuve a cependant tendance à récupérer à l'approche de Gand. En aval de Gand, la pollution est de nouveau plus intense.

La Lys, lorsqu'elle entre en Belgique, contient de  $5 \times 10^3$  à  $5 \times 10^5$  coliformes fécaux et de  $5 \times 10^3$  à  $10^6$  streptocoques fécaux par dl. La pollution reste importante lorsque la Lys aborde l'agglomération gantoise.

La Dendre possède une pollution nettement plus réduite que la Lys; comme le débit est beaucoup plus faible, l'incidence de cette rivière sur l'état microbiologique de l'Escaut est pratiquement nul.

Le canal de Gand à Terneuzen, à sa sortie de Belgique, contient de  $10^3$  à  $5 \times 10^4$  coliformes fécaux et  $10^2$  à  $10^4$  streptocoques fécaux par dl.

### 2.3.- Bassin de l'Escaut, du Rupel à la frontière néerlandaise

Ici aussi, l'Escaut et ses affluents coulent dans les couloirs formés de leurs propres alluvions, sertis dans une plaine de sables et

Tableau 12

Bassin de l'Escaut, du Rupel à la frontière néerlandaise  
Niveau de pollution chimique de l'eau

RIVIERE	TYPE D'ETUDE	n°	NIVEAU DE POLLUTION	SITUATIONS PARTICULIERES
DYLE A2	très détaillée			
-de la source à Court St Etienne		19	faible à moyen	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> : 23 mg/l Phénols : (*) Lindane : (*)
-de Court St Etienne à Louvain		25	élevé	Phénols : 0,012 mg/l CN <sup>-</sup> , NH <sub>3</sub> , Cr, Cu, Ni : (*) Pb, lindane : (*)
-de Louvain au Demer		18	très élevé	NH <sub>3</sub> : 1,6 mg/l Phénols : 0,03 mg/l Déterg.an. : 0,4 mg/l Cu : 23 µg/l Fe : 860 µg/l Ni : 25 µg/l Cr : (*) Pb : (*)
-du Demer au Rupel		25	très élevé	Cl <sup>-</sup> : 520 mg/l Phénols : 0,03 mg/l NH <sub>3</sub> : 3,2 mg/l Ni : 40 µg/l Pb : 12 µg/l Lindane : 42 ng/l
RUPEL A1	confluence	1	élevé	NH <sub>3</sub> : 30 mg/l Ni : 14 µg/l
ESCAUT	complète	9	très élevé	Cl <sup>-</sup> : 3950 mg/l NH <sub>3</sub> : 10 mg/l Cr (*) : 40 µg/l Cu : 35 µg/l Fe : 1600 µg/l Ni : 41 µg/l Pb : 80 µg/l

(\*) Par intermittence.

argiles tertiaires. La couverture est limoneuse dans le sud, sableuse dans le nord. La densité de population est élevée à très élevée.

Les agglomérations importantes sont nombreuses. Les égouts urbains atteignent généralement les rivières sans épuration. L'élevage et l'agriculture sont développés. Le relief est presque inexistant sauf dans la partie sud où les rivières prennent leur source sur des bas plateaux.

L'industrie est très développée dans la vallée de la Senne (sidérurgie, métallurgie, cockeries, textiles, industrie chimique) et le long de l'Escaut (métallurgie non ferreuse, ateliers de construction métallique, industrie pétrolière, industrie chimique, engrais). Sur la Dyle se trouvent quelques petits centres d'industrie métallurgique, de construction métallique et une papeterie, sur la Nèthe des usines métallurgiques non ferreuses.

Le Rupel est formé par la confluence de la Dyle, de la Senne et de la Nèthe et est soumis aux marées.

### 2.3.1.- Pollution de l'eau

Les tableaux 12 ainsi que 13 (voir 2.4.- Conclusions) résument la situation dans cette zone.

D'après l'enquête menée par la section "Eau" de l'Institut d'Hygiène et d'Epidémiologie, la pollution organique de la Dyle se manifeste dès la première agglomération importante qu'elle traverse. Entre Court-Saint-Etienne (en amont de Wavre) et Louvain, la saturation en oxygène est en moyenne de l'ordre de 50 % ; entre Louvain et le Démer, elle varie de 0 à 60 % . Après réception du Démer, affluent de rive droite, l'oxygène dissous tombe à zéro et cette situation persiste jusqu'au Rupel. La concentration en ammoniacale augmente en même temps que tombe la concentration en oxygène dissous.

Notre enquête a mis en évidence la pollution de la Dyle et de certains de ses affluents par les micropolluants. Si ceux-ci (Cr , Cu , Ni , Pb , NH<sub>3</sub> , CN<sup>-</sup> , phénols, lindane) ne se trouvent que par intermittence en amont de Louvain, certains d'entre eux apparaissent par contre de façon régulière entre Louvain et le Démer (Cu , Fe , Ni , Pb , NH<sub>3</sub> , phénols, détergents). Après réception du Démer, et jusqu'au Rupel, signalons la présence de Ni , Pb , NH<sub>3</sub> , phénols, lindane.

Dans l'Escaut, la saturation en oxygène dépasse rarement 50 % (moyenne 16 %), la COD étant en moyenne de 180 mg/l et la teneur en azote ammoniacal de 10 mg/l (une valeur extrême à 28).

Tableau 13

Bassin de l'Escaut : caractéristiques chimiques de l'eau

Unité	ELEMENT	ESCAUT en amont de l'Espierres	ESPIERRES	ESCAUT Aval Espierres à amont Rupel	RUPEL ET DYLE Aval Malines	ESCAUT En aval du Rupel
	n	10	11	12	7	9
% satur.	O <sub>2</sub>	45	-	20	16	16
mg/l	COD	50	>1500	115	125	180
	BOD	26	>300	17	12	10
	N amm.	11	12	19	8	10
	SO <sub>4</sub> <sup>--</sup>		521			
	F <sup>-</sup>		>100			
	Phénols		2			
	Dét.an.		4,6			
	CN <sup>-</sup>		+3/11 *			
ug/l	Cd	6,3	11	11,2	<2	7,5
	Co	<3	18	<3	<3	<3
	Cr	10	10000	235	4	40
	Cu	18	100	27	9	35
	Fe	500	2500	210	1500	1600
	Hg	0,13	-	0,3	0,08	0,47
	Mn	320	-	400	300	350
	Ni	26	80	70	28	40
	Pb	26	31	23	7	80
	Zn	360	420	85	50	110
ng/l	Lindane	28	345	66	-	18
	Dieldrine		180 **			

\* Positif dans trois échantillons sur 11.

\*\* un résultat positif sur sept analyses pour DDE, DDT, PCB.

Remarque : pour les métaux, détermination sur eau acidifiée et décantée.

Les eaux de l'Escaut contiennent occasionnellement du chrome, et régulièrement Cu, Fe, Ni, Pb. Ajoutons que les remontées d'eau de mer dans l'estuaire rendent l'eau de ce tronçon saumâtre.

### 2.3.2.- Pollution des sédiments

Dans la Dyle, toutes les teneurs en polluants métalliques sont faibles jusqu'à Limal (en amont de Wavre). Une pollution caractéristique

Tableau 14

Bassin de l'Escaut  
Caractéristiques chimiques des sédiments (sur matière sèche)

Unité	Elément	ESCAUT Front. française à amont Espierres	Espierres (confl.)	ESCAUT Aval Es- pierres à amont Rupel	Rupel et Dyle, a- val Ma- lines	ESCAUT		
						Aval	Rupel	
						Sedim.	Mat. susp.	
%	n	4	3	6	3	2	4	
	<37 μ	75,7	42,2	41,8	51,2	37,9	-	
	Perte-feu							
	110-550°C	5,4	13,2	10,1	10	7,2	40,6	
	550-1000°C	11,2	4,6	4,1	2,8	3,6	-	
	Mat.Org.	5,6	15	9,9	10,8	6,9	-	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,1	3,9	3,4	5,6	3,9	7,3	
	CaO	13	9	7	3,1	5,2	4,2	
	S tot.	0,5	2,7	0,9	1,3	0,7	-	
	ppm	Ag	1	3	<1	14	<1	3
Ba		<150	210	130	170	100	260	
Bi		6	13	<5	48	<5	9	
Cd		12	35	25	-	10	-	
Co		5	21	11	80	7	6	
Cr		75	>3000	>1200	335	76	200	
Cu		60	165	130	160	120	>150	
Hg		1,5	4,3	3,4	10,1	1,8	-	
Mn		550	310	400	280	600	750	
Ni		27	37	33	120	26	66	
Pb		90	170	210	600	120	180	
Sn		6	25	14	29	16	24	
Sr		85	140	-	300	-	400	
V		30	36	35	94	50	80	
Zn		525	1070	900	1000	450	530	
Zr		290	285	345	550	350	160	
ml/kg		Crude	0,2	7,5	3,6	1,8	0,6	-

apparaît ensuite surtout en Cr (700 ppm) et Ni (160 ppm) ainsi qu'en Hg, Mo et crude, pollution qui persiste encore à Louvain. Des pollutions en Cr, Ni, Hg, Pb se retrouvent jusqu'à l'agglomération malinoise. En aval de cette ville, les sédiments de la Dyle et du Rupel contiennent une variété étonnante de polluants métalliques à des concentrations élevées (Ag, Bi, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sn, Zn; voir tableau 14).

Rappelons que le Rupel reçoit également des eaux de la Nèthe et de la Senne, cette dernière rivière traversant Bruxelles et les zones industrielles situées au sud et au nord de cette ville.

Dans ce tronçon de l'Escaut, nous n'avons pu prélever de sédiments de façon satisfaisante, ne disposant pas des moyens nécessaires. Aussi l'étude des matières en suspension complète-t-elle l'étude des sédiments. Il faut signaler cependant la présence de Cr , Cu , Hg dans les sédiments, de Cr , Cu , Ni , Pb dans les matières en suspension.

### 2.3.3.- Hydrobiologie

La Dyle présente le long de son cours plusieurs zones de pollution. Minime près de la source, la pollution augmente rapidement aux environs de Louvain. Après Louvain et jusqu'au Rupel, le milieu varie entre poly- et hypersaprobie. Des influences toxiques sur les macro-invertébrés benthiques se font sentir dans des zones industrielles (Limal, Gastuche, Florival). En aval de Louvain, cette faune est fort réduite et disparaît même aux environs de Malines.

Dans l'Escaut, les plaquettes à biocénose n'ont pu être recueillies par suite de la destruction des dispositifs ou de l'impossibilité de les placer (marées, bateaux).

### 2.3.4.- Bactériologie

La Dyle présente deux zones de pollution fécale assez distinctes séparées par la ville de Louvain; en amont, la pollution reste assez modérée; au niveau de Louvain, la pollution devient très importante et va en augmentant vers l'aval. A Werchter, à la confluence avec le Démer dont la pollution fécale est nettement moindre, se marque un effet de dilution très favorable. Cet effet ne se maintient pas : la charge microbienne augmente lors de la traversée de Malines et est maximale lors de la confluence avec la Senne qui amène tous les rejets de Bruxelles et de son agglomération.

Dans l'Escaut, en amont d'Anvers, la pollution est très importante; elle semble diminuer à hauteur de la frontière néerlandaise. Cette dimi-

nution est peut être attribuable à l'augmentation de salinité. Au moment où il quitte notre pays, l'Escaut contient encore de  $10^3$  à  $5 \times 10^4$  coliformes fécaux et  $10^2$  à  $10^4$  streptocoques fécaux par dl .

#### 2.4.- Bassin de l'Escaut - Conclusions

L'Escaut, dès son entrée en Belgique, présente déjà une pollution organique marquée qui agit de façon sensible sur son état d'oxygénation. Divers micropolluants (chrome et lindane dans l'eau, mercure dans les sédiments) se manifestent également. Les affluents de l'Escaut de cette zone présentent des caractères semblables à ceux de l'Escaut.

L'action de l'Espierres, mélange d'effluents de toute nature, transportant, soit en solution, soit en suspension, tous les polluants imaginables, se répercute de façon catastrophique dans l'Escaut. La pollution organique et fécale de l'Escaut monte brusquement en aval de l'Espierres, provoquant une désoxygénation totale, situation qui n'est pas toujours récupérée lorsque l'Escaut atteint Gand. La pollution métallique monte également brusquement dans l'eau (chrome, nickel) et dans les sédiments (matières organiques, chrome, mercure, plomb, zinc, crude).

La Lys, à son entrée en Belgique, transporte également une pollution organique importante qui se traduit par une concentration en oxygène très souvent nulle. La sous-oxygénation se maintient bien souvent jusque Gand, où une partie du cours de la Lys rejoint l'Escaut.

Le Rupel constitue un cloaque dont les sédiments contiennent la gamme complète des polluants métalliques à des concentrations élevées. Sa pollution organique et fécale est également très élevée.

En aval du Rupel, malgré la taille du réservoir que constitue le fond de l'estuaire, la pollution organique de l'Escaut est encore intense et la concentration en oxygène dissous médiocre.

La pollution métallique se retrouve dans l'eau (Cu , Fe , Ni , Pb), dans les matières en suspension (Cr , Cu , Ni , Pb) et dans les sédiments (Cu , Hg , Pb). La pollution fécale semble régresser à la

frontière, peut être par effet de la dilution ou par action de la salinité.

En conclusion, on constate que la pollution organique et fécale de l'Escaut, et surtout de la Lys, est déjà importante à l'entrée en Belgique, et s'accroît de façon spectaculaire, dans l'Escaut, en aval de l'Espierres.

Ces pollutions d'origine française sont telles que la Lys et l'Escaut ne sont plus à même de résorber les apports organiques en provenance du territoire belge, apports qu'il convient de reconnaître comme également très importants, et qu'un état de déficit en oxygène, qui bascule fréquemment vers l'anaérobiose totale, est installé en permanence sur tout le cours belge de ces rivières.

Il en est malheureusement de même sur la majeure partie du cours des affluents belges de l'Escaut.

Dans l'estuaire de l'Escaut, la récupération semble s'amorcer au niveau de la frontière néerlandaise. Il est indispensable, en conséquence, de parvenir à une réduction drastique des apports organiques aussi bien français que belges *dans tout le bassin de l'Escaut*.

La pollution métallique est également très préoccupante. Certains métaux sont déjà présents dans l'Escaut à la frontière française (Cr , Hg), d'autres se manifestent principalement après l'Espierres (Cr , Hg , Ni , Pb), d'autres après le Rupel (Cu), et se maintiennent depuis leur première apparition à des concentrations inhabituelles jusqu'à la frontière néerlandaise, soit dans l'eau, soit dans les sédiments, soit dans les matières en suspension.

Ces pollutions métalliques se retrouvent d'ailleurs dans les sédiments prélevés dans l'estuaire de l'Escaut [*e.g.* Wollast (1976)], d'où elles peuvent atteindre la mer. Dans l'estuaire, frayère de nombreuses espèces de poissons et organismes marins, et dans la mer le danger que font courir ces pollutions à la chaîne alimentaire de l'homme doit faire l'objet de nos préoccupations, et les mesures visant à les limiter doivent être renforcées.



Tout le bassin de l'Escaut, sur le territoire belge, est un système écologique entièrement perdu - mais récupérable. Il conviendrait de considérer ce que représente cette perte sur les plans agricole, technique, sanitaire, ainsi que sur le plan des loisirs.

### 3.- Bassin de l'Yser

Presque tout le cours belge de l'Yser (50 km) se trouve dans les polders, plaine argileuse dont l'altitude est inférieure à 5 m .

La population est relativement peu dense, répartie uniformément, ou établie dans quelques petites agglomérations. L'industrie est absente, mais l'agriculture et l'élevage, spécialement du porc (parfois sous forme de bioindustrie) et certaines industries alimentaires, sont prospères.

Le débit de l'Yser, juste avant sa confluence avec l'Yperlee, est en moyenne de 5 m<sup>3</sup>/s et à Dixmude de 12 m<sup>3</sup>/s , mais du 15 avril au 15 novembre le débit est quasi nul (e.g. T.P., V.N.). Des écluses empêchent l'accès de l'Yser à la mer, l'eau de l'Yser et de ses effluents servant au maintien du niveau dans les canaux de navigation et canaux de drainage des polders.

Le bassin de l'Yser a fait l'objet, en 1973, d'une étude détaillée qui a été décrite dans un rapport particulier (e.g. IHE-IRC, 1973).

L'étude chimique a toujours été accompagnée de l'étude bactériologique. L'étude hydrobiologique a reçu une attention particulière en raison de l'état trophique élevé et chronique de la rivière.

Les sédiments ont été prélevés 2 fois à chaque endroit.

La carte 2 montre l'implantation des points de prélèvement d'eau et de sédiments (page 26).

#### 3.1.- Pollution de l'eau

Les résultats (tableau 15) montrent l'absence de micropolluants en solution dans le bassin de l'Yser, exception faite de quelques pesticides.

Par contre, le Heidebeek apporte de France de très grandes quantités de phosphates, alors que le Haringebeek et le Handzamevaart constituent deux sources très importantes de matières organiques.

Ces apports, jumelés à la quasi stagnation de l'eau (débit faible, voire négatif) engendrent les conditions idéales pour l'installation de l'eutrophisation.

#### 3.2.- Pollution des sédiments

La pollution métallique des sédiments de ce bassin est faible. Toutefois, en aval des porcheries importantes, la concentration en

cuiivre augmente 2 à 3 fois (jusque 150 ppm maximum, à proximité immédiate de ces installations).

Des teneurs élevées en soufre total (3,2 %) sont trouvées dans le Handzamevaart.

Les matières en suspension recèlent de très importantes quantités de phosphore (> 2,5 %), confirmant l'excès de matières nutritives présentes dans les eaux.

Tableau 15

Bassin de l'Yser : niveau de pollution chimique de l'eau

RIVIERE	TYPE D'ETUDE	n	NIVEAU DE POLLUTION	SITUATIONS PARTICULIERES
HEIDEBEEK	A1 frontière et confluence	3	très élevé	Anaerobiose, Phosphates : 9mg P/l NH <sub>3</sub> : 13 mg/l
HARINGEBEEK	A1 confluence	1	très élevé	COD : 2.300mj/l BOD : 1200 mg/l NH <sub>3</sub> : 7,5 mg/l
IEPERLEE	A1 confluence	1	élevé	NH <sub>3</sub> : 13 mg/l
HANDZAMEN- VAART	A1 confluence	1	très élevé	
YSER	complet et frontière	14	moyen à élevé	sursaturation en oxygène jusque 191% en été ; Phosphates:5 mgP/l Lindane :23 ng/l Endosulfane (*) jusque 45 ng/l
Canal de DUNKERKE	frontière	6	très élevé	Sursaturation per- manente en oxygène : 131% Cl <sup>-</sup> : 1960 mg/l F <sup>-</sup> : 0,6 mg/l NH <sub>3</sub> (*): 2,5 mg/l Détergents:0,2 mg/l Pb (*):jusque 130 µg/l

(\*) Par intermittence.

### 3.3.- Hydrobiologie

L'Yser manifeste un état de pollution organique d'origine aussi bien exogène qu'autogène. Cet état, accentué par les caractéristiques hydrodynamiques du fleuve, s'explique par l'abondance des éléments nutritifs dans tout l'Yser. La pollution autogène est une pollution secondaire assez grave, provoquée par l'eutrophisation fort avancée.

L'Yser, déjà riche en éléments nutritifs à son entrée en Belgique, reçoit à la frontière, puis 5 km en aval, deux affluents fort chargés en matières organiques : l'index de saprobité du Heidebeek indique un milieu  $\alpha$ -mésosaprobie; celui du Haringebeek, un milieu hypersaprobie. Ces apports conduisent dans l'Yser à des situations locales d'anaérobiose, et leur influence sur le milieu biologique se manifeste par la prédominance des processus de décomposition sur les processus autotrophes; l'Yser est ici nettement  $\alpha$ -mésosaprobie. En aval de cette zone, la capacité auto-épuratrice du cours d'eau permet cependant une récupération.

Après la confluence de deux nouveaux petits affluents et de l'Ieperlee, dont le milieu est  $\beta$ - à  $\alpha$ -mésosaprobie (bioindustries), on observe un développement croissant du phytoplancton jusqu'à Dixmude. Le milieu est riche en éléments nutritifs et l'index de saprobité indique une tendance  $\beta$ -mésosaprobie.

A la sortie de Dixmude, le Handzamevaart, très pollué par de nombreux rejets tout le long de son cours et par les eaux résiduaires de Dixmude, a une influence néfaste sur l'Yser. L'état d'anaérobiose du Handzamevaart provoque dans l'Yser à certains moments l'empoisonnement d'une masse énorme de phytoplancton par la formation de gaz nocifs  $H_2S$  et  $NH_3$ . Des bactéries sulfureuses (*Beggiatoa alba*) et filamenteuses (*Sphaerotilus natans*), typiques d'une eau polysaprobie dominant alors dans l'Yser et donnent à l'eau une couleur vert-noir. Cette forte pollution est due, moins à l'apport de matières organiques du Handzamevaart, qu'à la putréfaction du plancton qui prolifère grâce à cet apport.

En amont de Nieuport, un état trophique élevé est de nouveau apparent.

### 3.4.- Bactériologie

Au moment où il nous vient de France, l'Yser présente une pollution fécale qui se mesure par  $5 \times 10^2$  à  $10^3$  coliformes fécaux par dl et  $5 \times 10^2$  à  $5 \times 10^4$  streptocoques fécaux par dl . Cette pollution tend à diminuer à l'approche de la confluence avec l'Ieperlee, mais remonte au niveau de Dixmude pour diminuer assez fortement avant Nieupoort.

La prédominance des streptocoques fécaux sur les coliformes fécaux se retrouve tout au long du cours de l'Yser. Ce type de pollution, où la teneur en streptocoques fécaux excède de beaucoup la teneur en coliformes fécaux est caractéristique des pollutions fécales d'origine animale.

Le canal de Dunkerque, à la frontière, présente une pollution de type différent; de  $10^2$  à  $5 \times 10^3$  coliformes fécaux par dl et de  $10^2$  à  $5 \times 10^3$  streptocoques fécaux par dl . Les teneurs en coliformes fécaux sont presque toujours supérieures aux teneurs en streptocoques fécaux, ce qui indiquerait une importance plus grande de la pollution fécale d'origine humaine.

Le Heidebeek à la frontière se caractérise par des fluctuations très importantes dans les teneurs en germes indices de contamination fécale : de  $10^3$  à  $10^6$  coliformes fécaux par dl et de  $5 \times 10^2$  à  $5 \times 10^4$  streptocoques fécaux par dl . Ici encore le rapport est favorable aux coliformes fécaux.

### 3.5.- Conclusions

Tout le bassin de l'Yser est soumis à une pollution organique intense. L'apport de phosphates et de matières organiques par le Heidebeek et de matières organiques par les autres affluents (rejets domestiques, mais surtout bioindustries) et le faible débit de la rivière concourent à l'installation d'un état trophique élevé et chronique, qui se manifeste par des poussées d'eutrophisation et qui, en particulier en aval de Dixmude et du Handzamevaart, dégénère fréquemment en une dégradation anaérobie due à la mort massive du phytoplancton.

Les canaux (canal de Duinkerke, canal de Berghes) présentent également une charge organique élevée et manifestent des phénomènes d'eutrophisation.



## Chapitre II

### Zone côtière

La description de l'état de pollution de l'eau et des sédiments de la zone côtière est présentée en deux parties :

- les canaux, chenaux et égouts qui sont en communication avec la mer le long de la côte belge (§ 1);
- la zone de la mer située de la côte belge à 6 km au large (§ 2).

#### 1.- Emissaires

Les émissaires côtiers dont le niveau de pollution est évalué présentent le double intérêt d'être à la fois des éléments du réseau hydrographique et des sources d'apport direct de polluants en mer, le long de la côte belge.

Les communications avec la mer, par l'intermédiaire d'écluses, sont essentiellement localisées en quatre emplacements où - en général - convergent les eaux de plusieurs émissaires. La situation, telle que représentée sur la carte 3 peut être décrite schématiquement comme suit :

- Nieuwpoort : le chenal (Geul van Nieuwpoort), où se déverse une partie des égouts, est en communication avec l'Yser, le Plassendale kanaal (relié au Oostende-Brugge kanaal) et le Veurne kanaal (relié à celui de Dunkerque);
- Oostende : le chenal (Geul van Oostende), où débouchent aussi des égouts, est en communication avec le Oostende-Brugge kanaal et le Noord-Eede kanaal (relié au Blankenberge kanaal);





- Zeebrugge-Heist, triple communication possible : par le Boudewijn kanaal (Brugge-Zeebrugge), le Schipdonk kanaal (canal de dérivation de la Lys) et le Leopold kanaal (Zelzate kanaal), lui-même relié au réseau hydrographique de Zelzate-Terneuzen.

En fait, toute la région côtière est couverte d'un réseau complexe de voies d'eau qui communiquent entre elles. Les possibilités d'échanges sont encore augmentées grâce à des installations de pompage qui permettent de transférer d'importantes quantités d'eau d'un émissaire à l'autre, par exemple à Heist, du Leopold kanaal au Schipdonk kanaal. Ce réseau est relié à celui de la région côtière française (canal de Dunkerque), au bassin de la Lys et à la région gantoise (Oostende-Brugge kanaal, canal de dérivation de la Lys) et à la région des polders (Leopold kanaal). Suivant marées et saisons, le mouvement des eaux est réglé au moyen de multiples écluses, d'après les hauteurs d'eau, notamment en fonction des nécessités de la navigation et du drainage. Ainsi la situation diffère d'un lieu et d'un moment à l'autre.

#### Quantité de polluants déversée en mer par les émissaires

Alors que le réglage de chaque écluse (hauteur d'eau, durée et degré d'ouverture des portes) est consigné en permanence, il n'a pas été possible de traduire ces réglages en débits, de sorte à pouvoir calculer les quantités d'eau rejetées en mer, par exemple durant une saison ou une année. L'estimation est d'autant plus difficile à établir qu'à certains moments les émissaires constituent - à l'inverse - des voies de pénétration de l'eau de mer.

L'importance des mouvements peut être très différente; ainsi, dans le cas du Boudewijn kanaal, il n'y a pratiquement jamais de déversement vers la mer, à l'inverse du Schipdonk kanaal. Enfin, il faut tenir compte des périodes durant lesquelles il n'y a aucun mouvement et des pertes non négligeables à toutes les écluses.

Une solution à ce problème essentiel a été recherchée dès la mise en route de l'inventaire mais il est apparu que seuls les services compétents des Travaux Publics pouvaient la fournir; effectivement des données

reçues *in extremis* de ceux-ci permettent d'estimer les rejets en mer mais suivant une fourchette dont les extrêmes sont très écartés et non garantis.

D'autres possibilités, basées par exemple sur le volume des précipitations atmosphériques, comportent tellement de facteurs d'incertitude qu'elles risquent de conduire à des appréciations tout à fait fantaisistes.

Dans le cas des égouts de Nieuwpoort et de Blankenberge, les débits ont pu être mesurés approximativement et les données ont une valeur quantitative moins incertaine.

#### 1.1.- Chenaux et canaux

La pollution des chenaux et des canaux est évaluée d'après quatre campagnes d'échantillonnage des eaux et des sédiments qui ont eu lieu en avril 1972, avril 1973, janvier et juillet 1975.

Au cours de chacune d'elles, les prélèvements ont été effectués successivement dans les onze émissaires en communication avec la mer (voir carte n° 3, page 48) à des emplacements aussi proches que possible de celle-ci, sauf Leopold kanaal qui n'a pu être échantillonné en 1975 par suite de travaux en cours à l'endroit même des échantillonnages précédents.

L'étude hydrobiologique par plaquettes à biocénose est basée sur trois campagnes.

Les activités dans la région côtière sont principalement agricoles et d'élevage; elles comprennent diverses bioindustries de moyenne importance, notamment dans le bassin de l'Yser [*e.g. De Ijzer* (1973)], ce qui provoque une pollution caractéristique en matières organiques et composés azotés. Quelques industries plus importantes existent à l'est, dont le complexe chimique de l'UCB. En ce qui concerne l'importance de rejets urbains, particulièrement au littoral, elle varie en fonction d'une population qui peut décupler en saison touristique; l'influence de ces rejets est bien marquée à proximité de centres comme Oostende.

Le faible débit des voies d'eau et des sécheresses occasionnelles constituent des conditions très favorables à l'eutrophisation dont les effets sont effectivement constatés à de nombreuses occasions.

### 1.1.1.- Pollution de l'eau

L'état général de la pollution de l'eau est résumé au tableau 1.

Tableau 1

Canaux et chenaux de la région côtière  
Niveau de pollution chimique de l'eau

VOIES D'EAU	EMPLACEMENTS	n	NIVEAU DE POLLUTION	SITUATIONS PARTICULIERES
YZER	Nieuwpoort	4	élevé	$\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ , phénols (i), $\text{CN}^-$ (i), $\text{NH}_3$
VEURNE KANAAL	"	4	élevé	$\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ (i), phénols (i), déterg., Hg.
PLASSEND. KANAAL	"	4	élevé	$\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_2^-$ (i), $\text{NO}_3^-$ , phénols, Hg (i).
VAARGEUL	"	4	moyen	eau saumâtre, $\text{NO}_3^-$ (i), $\text{CN}^-$ , Hg.
VAARGEUL	Oostende	4	élevé à très élevé	eau saumâtre, $\text{NH}_3$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , phénols déterg., $\text{CN}^-$ (i), Cu, Hg, Ni.
NOORD-EEDE K.	"	4	élevé à très élevé	$\text{NH}_3$ , $\text{PO}_4^{3-}$ (i), $\text{Cl}^-$
BRUGGE KANAAL	"	4	élevé	$\text{NH}_3$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ , phénols (i), $\text{Cl}^-$
BLANKENBERGE VAART	Blankenberge	4	élevé à très élevé	$\text{Cl}^-$ , $\text{NH}_3$ (i), $\text{NO}_3^-$ (i), phénols (i), déterg. (i), $\text{CN}^-$ (i)
BOUDEWIJN KANAAL	Zeebrugge	4	moyen à élevé	eau saumâtre
SCHIPDONK KANAAL	Heist	4	élevé	$\text{NH}_3$ , phénols (i), déterg. (i)
LEOPOLD KANAAL	"	2	élevé	$\text{NH}_3$ , phénols, déterg., $\text{CN}^-$

(i) Par intermittence.

#### 1.1.1.1.- Pollution en général

L'état de pollution de tous ces canaux et chenaux est particulièrement élevé, notamment en ce qui concerne la charge organique, les teneurs en composés phosphatés et azotés. Ces derniers se trouvent sous forme réduite ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2^-$ ) dans la majorité des cas, attestant un déficit chronique de la balance en oxygène.

La situation empire encore en été et — comme il a été dit ci-dessus — provoque un état de forte eutrophisation dont les caractéristiques sont précisées par l'étude hydrobiologique.

A noter qu'en 1975, à la suite d'une sécheresse assez exceptionnelle, on a pu observer un développement général de la "soupe verte", avec des taux de sursaturation en oxygène dissous allant jusqu'à 300 % !

L'augmentation de la pollution en période estivale est particulièrement traduite par la variation de la concentration en phosphates. Par exemple, les teneurs en  $P_{\text{total}}$  (mg/l) de janvier à juillet 1975 vont de 0,5 à 7,1 (Veurne kanaal); 0,84 à 19,1 (Plassendale kanaal); 1,1 à 5,2 (Brugge kanaal); 1,1 à 8,1 (Blankenberge vaart); 0,57 à 9,0 (Boudewijn kanaal); pas de variation au Schipdonk kanaal.

La situation est moins tranchée pour les autres polluants mais la comparaison est toujours faussée par la présence d'eau de mer qui intervient comme facteur de dilution et varie fortement d'un échantillonnage à l'autre, parfois du simple au centuple.

La reconstitution de la composition en polluants a été tentée en appliquant un taux de correction égal au rapport de la teneur en chlorure de l'échantillon à la valeur minimale en  $\text{Cl}^-$  trouvée lors des quatre campagnes. Elle conduit à des valeurs parfois très élevées en composés azotés et phosphatés mais l'ensemble n'est pas plus cohérent que celui des teneurs non corrigées.

#### 1.1.1.2.- Salinité

Le taux de salinité (teneur en  $\text{Cl}^-$ ) et sa variation d'un échantillonnage à l'autre peuvent constituer une indication à propos du sens du mouvement de l'eau en ces moments.

A cet égard, les 8 canaux échantillonnés peuvent être classés suivant trois groupes :

- salinité toujours assez faible, de 1 à 5 % de celle de l'eau de mer : Schipdonk kanaal, Yzer;
- salinité toujours forte, plus de 50 % de celle de l'eau de mer : Boudewijn kanaal;
- fortes variations, de 2 à plus de 50 % : Veurne, Plassendale, Brugge, Blankenberge, Noord-Eede kanalen.

Tableau 2

Niveaux moyens de pollution de l'eau  
Canaux de la région côtière groupés suivant les lieux de déversement vers la mer

	NIEUWPOORT	OOSTENDE	EST OOSTENDE
	Yzer Plassendale K. Veurne K.	Brugge K. Noord-Eede K.	Blankenb.K. Boudewijn K. Schipdonk K. Leopold K.
B.O.D. mg/l	12,2	10,0	12,0
N(org.) "	3,91	2,77	2,67
N(NH <sub>3</sub> ) "	0,76	5,94	6,05
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> "	7,50	1,30	1,20
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> "	9,88	4,89	2,64
P total "	4,49	4,53	3,05
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> "	314	322	836
Phénols "	0,04	0,03	0,04
Dét.anion." "	1,10	0,32	0,37
Cd µg/l	0,60	0,20	0,55
Cr "	0,93	3,10	2,0
Cu "	4,0	13,0	7,5
Hg "	0,36	0,08	0,11
Mn "	124	176	410
Ni "	6,0	9,5	9,5
Pb "	2,8	4,1	4,4
Zn "	30,3	33,5	44,5
P.C.B. "	0,066	0,066	0,066
Lindane "	0,012	0,014	0,006
n	3 x 4	2 x 4	3 x 4, 1 x 2

#### 1.1.1.3.- Pesticides

A noter la présence par intermittence de lindane dans tous les canaux et celle d'endosulfone  $\alpha$  dans le canal de Blankenberge.

Au cours de la dernière campagne, en juillet 1975, on a trouvé les composés suivants à tous les emplacements :

- lindane, teneur moyenne : 0,017 ppb ;
- dieldrine, teneur moyenne : 0,007 ppb , avec une valeur maximale dans le Schipdonk kanaal;
- P.C.B., teneur moyenne : 0,066 ppb , avec valeurs maximales dans le Schipdonk kanaal et l'Yzer.

#### 1.1.1.4.- Métaux lourds

Teneurs moyennes partout.

L'état général de la pollution, exprimé en concentrations, est schématisé au tableau 2.

#### 1.1.2.- Pollution des sédiments

Relativement faible, la pollution des sédiments n'atteint jamais — par exemple — les niveaux moyens des sédiments de la Meuse. Certes, la fraction plus petite que  $37 \mu$  est moins abondante dans les canaux côtiers ( $\bar{x} \sim 44 \%$ ) que dans la Meuse ( $\bar{x} \sim 68 \%$ ). Cependant, en attribuant l'entièreté des polluants à cette fraction et en calculant ainsi sa composition, les niveaux demeurent inférieurs dans les canaux. Dans le cas de certains éléments métalliques, ceci pourrait s'expliquer par la nature géochimique du sous-sol, mais non dans le cas des matières organiques.

Les teneurs plus élevées en soufre total font exception : elles dépassent largement 1 % dans les sédiments de plusieurs émissaires.

Les teneurs de quelques éléments, parmi les plus intéressants, sont renseignées au tableau 3.

D'après l'ensemble de ces éléments, les canaux les plus pollués sont surtout le Noord-Eede et Schipdonk kanaal, ensuite : le Brugge kanaal et le Boudewijn kanaal. Il s'agit de quatre des six canaux qui

Tableau 3  
Canaux et chenaux  
Caractéristiques chimiques des sédiments (sur matière sèche)

VOIES D'EAU	n	%			ppm			ml/kg
		< 37 $\mu$	S tot.	mat. org.	Hg	Pb	Zn	crude
YZER	3	27,3	0,46	3,2	0,10	100	115	0,9
VEURNE K.	3	39,6	0,88	2,0	0,30	60	240	0,7
PLASSEND.K.	3	23,8	0,35	4,1	0,13	130	400	4,9
V.GEUL NIEUW.	4	34,6	0,56	3,1	0,44	105	80	1,0
V.GEUL OOST.	4	84,2	1,01	5,8	0,52	165	170	0,3
NOORD-EEDE K.	3	69,0	2,09	13,2	0,50	115	400	2,5
BRUGGE K.	3	43,6	1,57	8,5	0,04	75	460	1,9
BLANKENB. K.	4	63,9	0,27	6,6	0,13	45	90	0,1
BOUDEW.K.	3	43,9	1,42	3,9	0,14	185	260	2,2
SCHIPDONK K.	2	57,8	0,69	12,0	0,50	90	960	2,7
LEOPOLD K.	2	23,1	0,28	4,6	0,11	55	110	0,3

débouchent dans la partie est de la côte. De même, les sédiments du chenal d'Oostende sont plus pollués que ceux du chenal de Nieuwpoort.

A noter cependant la pollution élevée en Pb, Zn et maximale en crude, des sédiments de Plassendale kanaal.

En ce qui concerne les pesticides, d'après une seule campagne, certains sont trouvés dans la plupart des sédiments :

	Teneurs moyennes (ppb)	Fréquence
Lindane	1	dans tous les cas
Dieldrine	4	dans tous les cas
pp'DDT	5	5 cas sur 9
DDD	3	8 cas sur 9
DDE	2	5 cas sur 9

} maximum au Schipdonk et au Plassendale kanaal

La teneur moyenne en P.C.B., trouvé dans tous les cas, est de 45 ppb avec une valeur maximum au Schipdonk kanaal.

### 1.1.3.- Hydrobiologie

Tous les canaux côtiers sont fortement eutrophiés; des développements massifs du phytoplancton y ont été observés, sauf dans le Boudewijn kanaal et le Schipdonk kanaal particulièrement influencés par l'eau de mer. De plus, les biocénoses sur plaquettes confirment un milieu  $\alpha$ -mésosaprobie ou fort pollué dans le Brugge kanaal et le Noord-Eede kanaal (Oostende) et dans le Blankenberge kanaal, le Boudewijn kanaal et le Schipdonk kanaal.

Les trois émissaires qui débouchent à Nieuwpoort ont un caractère  $\beta$ - $\alpha$ -mésosaprobie.

### 1.1.4.- Bactériologie

Les émissaires côtiers peuvent être groupés en deux catégories suivant leur degré de pollution fécale :

1) la moins polluée : teneurs en coliformes fécaux de l'ordre de  $10^2$  colonies/dl et en streptocoques fécaux de l'ordre de  $10^3$  colonies/dl. En font partie les quatre émissaires de l'ouest de la côte et à l'est : Blankenberge kanaal et Boudewijn kanaal;

2) la plus polluée : teneurs en coliformes fécaux de l'ordre de  $10^4$  à  $10^5$  colonies/dl et en streptocoques fécaux de  $10^5$  à  $10^6$  colonies/dl. C'est le cas de tous les autres émissaires côtiers.

Un fait est frappant : le rapport entre teneurs en coliformes fécaux et celles en streptocoques fécaux est toujours inférieur à l'unité. Il tend à démontrer :

- soit que la pollution fécale des canaux et chenaux a une origine animale prédominante;

- soit que les conditions difficiles de survie dans ces eaux provoquent la sélection des streptocoques fécaux, espèces plus résistantes.

### 1.2.- Egouts

L'étude a porté sur les égouts de Nieuwpoort et de Blankenberge, les seuls qui pouvaient être échantillonnés de manière assez représentative et dont les débits étaient mesurables.



D'une part, les charges polluantes rejetées en mer en été peuvent être comparées à celles rejetées en hiver d'après les résultats de campagnes d'une semaine effectuées en avril et juillet 1972, répétées en 1973. Dans chaque cas, sept échantillons, provenant chacun d'un prélèvement séquentiel cumulé par 24 heures, ont été analysés.

D'autre part, les charges polluantes rejetées durant l'entièreté du mois de juillet ont été estimées en 1974 d'après dix échantillons successifs représentant chacun 72 heures de prélèvement en continu. Dans ce cas, il est évidemment difficile de garantir une parfaite conservation de l'eau.

Les matières en suspension de ces eaux d'égouts ainsi que les boues déposées dans les conduits d'évacuation ont été analysées à part. Une étude bactériologique permet d'estimer l'état de pollution fécale, tant à Nieuwpoort qu'à Blankenberge.

Il convient de préciser que les eaux d'égouts, à Nieuwpoort, subissent une épuration primaire dont l'efficacité varie certainement suivant les saisons. Par contre, à Blankenberge, les eaux d'égouts sont rejetées directement en mer en temps normal mais, en période de pluies, une partie y accède indirectement par débordement dans le Spuikom.

Cette situation était celle qui existait, en tous cas, pendant toute la durée du programme d'inventaire.

#### 1.2.1.- Pollution de l'eau

La composition moyenne de l'eau et la charge en polluants rejetée journallement, estimées d'après l'analyse des échantillons prélevés en continu durant tout le mois de juillet 1974, sont fournies au tableau 4.

D'après les diverses études, le niveau de pollution apparaît constant au cours d'une même campagne mais varie parfois fortement d'une année à l'autre; celui en matières organiques et en composés azotés est toujours très élevé.

Sauf les détergents anioniques, les quantités de micropolluants ne sont généralement pas exceptionnelles mais elles varient de manière tout à fait erratique dans certains cas, par exemple celui du chrome. A noter

Tableau 4

Egouts - Niveaux moyens de pollution de l'eau  
et charges rejetées en 24 heures - juillet 1974  
(n = 10)

CONSTITUANTS	NIEUWPOORT		BLANKENBERGE	
	mg/l	kg/24h	mg/l	kg/24h
B.O.D.	91	590	317	1.820
C.O.D.	369	2.420	653	3.760
Mat.en susp.	248	1.630	330	1.900
N total	69	450	80	460
N ammoniacal	68	440	74	420
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	28	185	7	38
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	30	197	7	41
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (en P)	11	70	16	94
Dét. anion.	2	1,2	11	60
Cr	< 0,002	< 0,001	0,02	0,11
Fe	0,41	2,7	0,44	2,5
Mn	0,035	0,2	0,086	0,5
Zn	0,22	1,5	0,27	1,6
Débit m <sup>3</sup> /24 h	6.566		5.756	

qu'il existe un atelier central de développement photographique à Blankenberge (Cr !); à cet égard, voir également le tableau 6 sur la composition des boues (Ag , Ba , Cr !).

La charge organique et la concentration en composés azotés sont *grosso modo* deux fois plus fortes en été. Comme le débit est aussi plus élevé, d'environ 1,6 fois, la quantité de polluants rejetée journellement en été peut être estimée à 3,2 fois celle rejetée en hiver.

#### 1.2.2.- Matières en suspension

Comme il s'agissait d'eaux d'égouts, il a paru intéressant d'effectuer l'analyse des matières en suspension et de vérifier la présence de certains polluants par examen de boues de décantation recueillies *in situ*.

Les matières en suspension analysées ont été séparées par centrifugation; approximativement, la quantité de polluants qu'elles contiennent est à ajouter à celle trouvée dans l'eau (tableau 4).

A noter que les boues ont été prélevées, à Nieuwpoort dans les bassins de décantation et à Blankenberge dans des conduits d'évacuation.

Les teneurs renseignées au tableau 5 sont les moyennes des valeurs obtenues lors des différentes campagnes. A cet égard, les facteurs de concentration trouvés pour la pollution de l'eau en été peuvent être appliqués aux matières en suspension. Dès lors, les quantités journalières de polluants rejetées sous cette forme sont estimées d'après la charge en matières en suspension citée au tableau 4 (juillet 1974).

Tableau 5

Egouts : composition moyenne des matières en suspension  
Quantités rejetées en 24 heures juillet 1974

CONSTITUANTS	NIEUWPOORT n = 10		BLANKENBERGE n = 39	
	%	kg/24h	%	kg/24h
Perte 450° C (mat.org.!) P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	71,00	1160	54,30	1030
S total	(2,40)*	(39,0)*	(1,50)*	(28,5)*
Ba	0,071	0,12	0,10	1,9
Bi	0,006	0,10	0,045	0,86
Cu	0,018	0,29	0,018	0,34
Pb	0,010	0,16	0,044	0,84
Zn	0,145	2,36	0,195	3,70
	ppm	g/24h	ppm	g/24h
Ag	13	21	80	152
Cr	35	57	40	76
Hg	2,8	5	3,2	6
Sn	45	74	60	114

( )\* D'après analyse des boues déposées.

La quantité de polluants métalliques rejetée à Blankenberge est toujours supérieure à celle rejetée à Nieuwpoort. Ceci n'est pas dû systématiquement au fait qu'il s'agit d'eau ayant subi une épuration par décantation dans le second cas. En effet, il apparaît d'après le tableau 6 que les boues sont généralement moins riches en polluants métalliques que les matières en suspension.

Tableau 6

Egouts : composition moyenne des boues déposées  
Rapports teneurs boues/teneurs mat. en susp.

CONSTITUANTS	NIEUWPOORT n = 2		BLANKENBERGE n = 8	
	ppm (boues)	boues/ mat.susp.	ppm (boues)	boues/ mat.susp.
Ag	6	0,46	25	0,31
Ba	75	0,11	720	0,72
Bi	230	3,83	40	0,09
Cr	9	0,26	20	0,50
Cu	50	0,28	100	0,23
Hg	< 0,10	< 0,04	0,3	0,09
Pb	260	2,60	150	0,08
Sn	96	2,10	10	0,17
Zn	1330	0,92	2150	1,10

L'enrichissement des boues — peu important — en Bi , Pb et Sn par rapport aux matières en suspension marque la différence entre les dépôts des bassins de décantation (Nieuwpoort) et ceux des conduits d'évacuation (Blankenberge). A part Zn dont les teneurs sont du même ordre dans les boues et dans les matières en suspension, celles des autres éléments que Bi , Pb et Sn à Nieuwpoort et de tous les éléments à Blankenberge sont plus basses dans les boues. Ceci tend à démontrer que la plupart des éléments métalliques que contiennent les matières en suspension sont associés aux fractions légères de celles-ci; c'est-à-dire qu'il n'y a aucun espoir de diminuer ce type de pollution par décantation simple.

### 1.2.3.- Bactériologie

Les eaux des égouts de Nieuwpoort ont été étudiées en haute saison touristique pendant 8 jours consécutifs, celles de Blankenberge l'ont été à cinq périodes différentes au cours de campagnes de durée variant entre 8 jours et 1 mois. Chaque fois, l'analyse microbiologique a porté sur des échantillons représentatifs du rejet de 24 heures. Les concentrations moyennes sont les suivantes :

	Nieuwpoort col/dl	Blankenberge col/dl
Coliformes totaux	$10^8$ à $10^9$	$10^8$ à $10^9$
Coliformes fécaux	$10^7$ à $5.10^7$	$5.10^7$ à $5.10^8$
Streptocoques fécaux	$5.10^6$ à $5.10^7$	$10^6$ à $10^7$

La variation d'un jour à l'autre d'une même campagne est négligeable, elle est faible d'une saison à l'autre.

Cependant, comme on l'a vu précédemment, le débit à Blankenberge est près de deux fois plus grand en été et dès lors la biomasse microbienne d'origine fécale rejetée est double durant cette saison. Comptenu des niveaux de pollutions et des débits respectifs, les quantités rejetées à Blankenberge et à Nieuwpoort sont semblables.

Que les eaux d'égouts aient été épurées partiellement (sans désinfection) ou non, elles contiennent toujours un grand nombre de germes, indice de pollution fécale. La résistance de ces germes au milieu marin peut varier; par leur nombre, ils constituent une bonne indication de la dispersion des eaux usées dans le milieu.

### 1.3.- Emissaires côtiers - Conclusions

#### 1.3.1.- Niveaux de pollution

Le niveau de pollution chimique des canaux et égouts dont les eaux sont rejetées en mer le long de la côte belge est particulièrement élevé en matières organiques, composés azotés et phosphates.

A ce type de pollution, associé à des courants généralement faibles, correspond un état trophique élevé dans la plupart des cas. La pollution fécale de l'eau rejetée en mer par les canaux et les égouts est aussi très élevée.

En ce qui concerne l'origine des polluants, il semble bien que l'abondance des composés azotés et de la charge organique, cette dernière pour une part peut être moindre, provient surtout des activités agricoles, d'élevage et de certaines industries alimentaires. Par contre, la pollution en phosphates serait plutôt en relation avec les rejets urbains, particulièrement importants en période estivale. De même pour la pollution fécale, bien qu'une origine animale pourrait être prédominante dans ce cas.

Les polluants métalliques ne sont pas particulièrement abondants ce qui est normal étant donné l'importance relativement faible de l'activité industrielle dans la région. Ils ne sont cependant pas négligeables, les teneurs des eaux d'égouts étant notamment assez élevées. D'autres polluants, présents en traces, ne sont pas négligeables non plus : phénols, détergents anioniques, P.C.B. et certains pesticides.

La faible pollution des sédiments des canaux vis-à-vis de celle de l'eau paraît assez étonnante. La nature des polluants principaux peut en être une cause mais non la seule. Par exemple, les sédiments de la Meuse sont comparativement plus riches en matière organique pour une pollution moindre de l'eau.

Deux raisons au moins peuvent être invoquées pour expliquer cette apparente anomalie :

- le milieu aqueux plus ou moins eutrophié se prête mal à la décantation quantitative des polluants;
- le flux périodique d'eau de mer peut provoquer une remise en suspension des dépôts.

Le niveau de pollution de l'eau des émissaires situés à l'est, à partir et y compris Oostende, est parfois plus élevé en certains polluants. Cette différence est nettement plus accentuée d'après l'examen des sédiments et l'étude hydrobiologique des canaux.

### 1.3.2.- Quantités de polluants rejetées en mer

Si l'apport de polluants en mer par les émissaires côtiers paraît suffisamment explicite du point de vue qualitatif, il n'en est pas de même du point de vue quantitatif. Il a déjà été question de ce problème essentiel et des difficultés que pose sa résolution.

L'apport dû aux égouts de Nieuwpoort et de Blankenberge a pu être estimé grâce à la collaboration de M. Bultynck, directeur du T.V.Z.A.K., que nous tenons à remercier ici. Il s'est occupé du prélèvement des échantillons et de la mesure des débits.

Les données du calcul des quantités de polluants rejetées annuellement figurent aux tableaux 4 (eau) et 5 (matières en suspension).

Une estimation des quantités de polluants rejetées par les canaux et chenaux - aussi imprécise soit-elle - a pu être établie en dernière minute grâce aux services des Travaux Publics et particulièrement à M. l'Ingénieur en chef - Directeur, C. Rothilde, et ses collaborateurs. Nous les en remercions aussi très vivement.

Pour chaque canal et chenal, le *Dienst voor hydrologisch onderzoek (Bestuur der Waterwegen)* a fourni les quatre moyennes journalières de débit ( $m^3/s$ ), correspondant aux dates de prélèvement (avril 1972 et 1973, janvier et juillet 1975).

Les différences de débit d'un même émissaire sont très importantes et témoignent de la difficulté qu'il y a d'établir des bilans pour de longues périodes. Par exemple, les débits moyens le 29 janvier 1975, en période de pluie exceptionnelle, sont de 400 (Veurne kanaal) à 3 fois (Schipdonk kanaal) plus grands que le 29 juillet de la même année. Encore ces derniers ne sont-ils pas toujours les plus faibles des quatre journées d'échantillonnage. Une esquisse des limites entre lesquelles pourraient se situer les quantités de polluants rejetées par les canaux a cependant été tentée.

Pour cela les émissaires étudiés ont été groupés suivant l'emplacement de leur communication avec la mer, soit : Nieuwpoort (2 canaux et

Tableau 7

Canaux côtiers

Quantités mensuelles estimées de polluants rejetés vers la mer

Qtés/mois	NIEUWPOORT		OOSTENDE		EST OOSTENDE	
	min.	max.	min.	max.	min.	max.
B.O.D. T.	25,3	1.154	3,17	95,1	37,8	1.304
N total "	19,07	869	3,22	97,3	30,55	1.053
P " "	9,32	425	1,43	43,1	9,6	331
Phénols "	0,09	4,1	0,01	0,3	0,13	4,7
Dét.anion. "	2,28	104	0,10	3,0	1,17	40,2
Mn "	0,26	11,7	0,06	1,7	1,29	44,5
Zn "	0,06	2,9	0,01	0,3	0,14	4,8
Cd g	1,24	56,8	0,07	1,9	1,75	59,8
Cr "	1,93	88,0	0,98	29,5	6,33	217
Cu "	8,30	378	4,09	124	23,7	815
Hg "	0,75	34,1	0,03	0,76	0,35	11,9
Ni "	12,5	568	3,0	90,4	30	1.032
Pb "	5,8	265	1,3	39	13,9	478
P.C.B. "	0,15	6,6	0,02	0,7	0,22	7,6
Lindane "	0,03	1,3	0,004	0,1	0,02	0,6

l'Yzer), Oostende (2 canaux) et enfin l'ensemble des 4 canaux qui débouchent à Blankenberge, Zeebrugge ou Heist.

L'apport de polluants en mer a été calculé dans chaque cas en tenant compte de la composition moyenne de l'eau, représentative du groupe considéré (voir tableau 2) et de la somme de leurs plus petits débits, d'une part, de leurs plus grands débits, d'autre part.

Les valeurs extrêmes de rejets mensuels ainsi calculées sont présentées au tableau 7.

Les données présentées dans ce tableau sont des estimations dont la validité est assurée par l'énorme marge qui sépare les valeurs citées pour un même ensemble. Dès lors, les risques d'erreurs sont laissés à l'interprétation.

Une estimation des valeurs annuelles rejetées figure au tableau 8. Elle a été établie sur base des conditions fictives suivantes : 1 mois



Tableau 8  
Rejets des émissaires côtiers inventoriés  
Quantités fictives en une année

T/an	OUEST NIEUWPOORT			EST A PARTIR OOSTENDE			TOTAL GENERAL T/an
	3 canaux	Egouts Nieuwp.	Total	6 canaux	Egouts Blank	Total	
B.O.D.	1.693	104	1.797	3.903	320	4.223	6.020
N.total	1.275	174	1.449	3.409	159	3.568	5.017
P total	623	13,4	636	1.223	18,7	1.242	1.878
Dét.an.	153	0,21	153	121	10,6	132	285
Phénols	5,6	0,02	5,62	13,8	0,05	13,9	19,5
Mn	17,2	0,07	17,3	115	0,12	115	132
Zn	4,2	0,68	4,9	14,1	0,93	15	20
Cd	0,08	-	0,08	0,15	-	0,15	0,23
Cr	0,13	0,01	0,14	0,82	0,03	0,85	1
Cu	0,55	0,05	0,60	3,22	0,06	3,28	3,88
Hg	0,05	0,001	0,05	0,03	0,001	0,03	0,08
Ni	0,83	0,005	0,84	3,28	0,007	3,29	4,13
Pb	0,39	0,03	0,42	1,49	0,15	1,64	2,02
P.C.B.	0,01	-	0,01	0,02	-	0,02	0,03
Lindane	0,002	-	0,002	0,003	-	0,003	0,005

de fortes pluies, un trimestre de sécheresse et huit mois de débit semblable à celui trouvé en avril 1972 et 1973. Les moyennes annuelles des débits fictifs ainsi calculés valent, en  $m^3/s$  : 4,4 pour l'ensemble des canaux situés à l'ouest d'Oostende et 11,0 pour l'est, y compris Oostende. Pour les égouts, les quantités de polluants ont été calculées sur base des valeurs de juillet 1974 (1 trimestre) et les mêmes réduites de 3,2 fois (3 trimestres), comme exposé précédemment. A noter que les rejets d'autres égouts, comme ceux d'Oostende qui se déversent dans le chenal, n'ont pas été considérés.

Bien que cela soit évident, il importe d'insister sur l'excessive imprécision des moyennes et sur le caractère tout à fait aléatoire de ces extrapolations. Tout au moins cette tentative est-elle justifiée du fait qu'il n'est pas possible de faire mieux actuellement.

On ne peut même évaluer l'approximation d'une telle fiction vis-à-vis de la réalité, tout aussi aléatoire. Cependant, malgré ces multiples incertitudes, il ne semble pas que le rapport des quantités rejetées à l'ouest vis-à-vis de l'est puisse varier de manière extraordinaire.

Enfin, le processus de calcul utilisé ayant été décrit, chacun peut effectuer d'autres estimations en fonction - éventuellement - de nouvelles informations. C'est d'ailleurs à cette tâche, notamment, que comptent se consacrer les membres du groupe inventaire, en collaboration avec les services compétents des travaux publics.

## 2. Zone marine côtière

Rappelons que la tâche impartie était d'inventorier la région de la mer le long de la côte belge, où la hauteur d'eau ne permettait pas la circulation des unités de la Force Navale utilisées par les autres participants au projet Mer.

L'inventaire de la partie la plus proche des plages a été réalisé d'après l'étude de l'eau et des sédiments prélevés de 1972 à 1975 en douze emplacements, au cours de douze campagnes. Ces emplacements, situés à environ 400 m de la ligne de marée la plus basse, sont désignés comme suit : 1. Oostduinkerke, 2. Lombardsijde, 3. Middelkerke, 4. Mariakerke, 5. Oostende, 6. Bredene, 7. Wenduine, 8. Blankenberge, 9. Heist ouest (ouest Zeebrugge), 10. Heist centre (est Zeebrugge), 11. Heist est (face Heist), 12. Knokke. Ils figurent sur la carte 3 et leurs coordonnées sont renseignées au volume 11.

En ce qui concerne la partie plus éloignée de la côte, les prélèvements ont été effectués en 1975, à 3 et à 6 km au large de trois des mêmes emplacements (n° 2, 5 et 9) pour l'étude générale des eaux et des sédiments et de six de ces emplacements (n° 1, 2, 3, 5, 8 et 9) pour la recherche particulière de certains éléments métalliques.

L'étude de la pollution bactérienne et de la biomasse a fait l'objet de prélèvements mensuels, de mi 1973 à fin 1975, à tous les emplacements cités.

Enfin, ces travaux ont été complétés par l'examen d'algues et d'invertébrés récoltés périodiquement durant plus de deux ans sur les brise-lames de Nieuwpoort, Raversijde, Zeebrugge, Heist et Knokke.

### 2.1.- Eau et sédiments

L'étude chimique conjuguée de l'eau et des sédiments proches de la côte est la plus complète du fait qu'elle est basée sur douze campagnes



pourquoi les prélèvements n'ont plus été effectués en profondeur et tous les résultats fournis sont relatifs à l'eau de surface.

2.1.1.1.- Pollution en général

Les moyennes générales fournies aux tableaux 9 et 10 permettent d'avoir une première idée des valeurs de certains paramètres et de leurs fluctuations d'un emplacement à l'autre.

Tableau 10  
Eau de la zone marine côtière  
Moyennes générales de huit éléments métalliques

Emplacements	en $\mu\text{g/l}$ (ppb)							
	Cd	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
<u>400 m</u> (12 empl.)								
$\bar{x}$	0,56	12	420	0,12	89	1,7	14	59
n = 121 à 158								
extrêmes	0,17 à	9 à	253 à	0,05 à	61 à	0,8 à	7 à	40 à
n = 6 à 17	1,08	18	616	0,23	126	3,0	19	85
<u>3 km</u> (6 empl.)								
$\bar{x}$	0,50	9,0	464	0,38	63	1,7	3,5	37
n = 18 à 30								
extrêmes	0,1 à	3 à	183 à	0,007 à	38 à	0,5 à	1 à	28 à
n = 1 à 7	1,7	30	1383	1,76	125	4	11	48
<u>6 km</u> (6 empl.)								
$\bar{x}$	0,54	6,0	388	0,18	44	2,3	2,4	41
n = 18 à 30								
extrêmes	0,1 à	2 à	193 à	0,07 à	22 à	0,5 à	1,2 à	29 à
n = 1 à 7	1,3	6	823	0,37	82	4	3,5	53

Observations

$\bar{x}$  : valeur de la moyenne générale des "moyenne-emplacement";  
n : nombre de résultats par paramètre.  
extrêmes : valeurs minimale et maximale des "moyenne-emplacement";  
n : nombre de résultats (campagnes) par "moyenne-emplacement".

D'après les moyennes générales — sans distinction des emplacements — les *variations systématiques* des teneurs, en fonction de la distance à la côte, se réduisent à une augmentation normale de  $\text{O}_2$  et aussi — plus

étonnante - de  $N_{amm}$  tandis que Cu, Mn et Pb diminuent progressivement.  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$ , Fe, Hg et Zn varient de façon irrégulière; BOD, phénols, Cd et Ni sont quasi constants.

La dispersion des résultats est toujours plus grande pour les éléments métalliques ce qui est probablement dû, au moins partiellement, aux écarts analytiques lors de la détermination de très faibles teneurs. De même, pour la plupart des paramètres, la dispersion est toujours plus forte à 3 et à 6 km mais dans ces cas les moyennes générales sont calculées d'après un plus petit nombre de moyennes partielles, elles-mêmes basées sur moins de résultats (campagnes) vis-à-vis des moyennes à 400 m.

#### 2.1.1.2.- Répartition géographique des constituants

Des informations plus détaillées sur la composition de l'eau, caractéristiques des douze emplacements répartis le long du littoral, sont fournies aux tableaux 11 et 12. Les résultats moyens des douze campagnes réalisées au cours des quatre années d'investigation y sont reportés pour chaque emplacement.

Tableau 11

Eau de la zone marine côtière à 400 m de la ligne de marée basse  
12 emplacements 10 paramètres divers

Emplacements	sat	BOD <sub>5</sub>	N am.	N org	N tot	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	P tot	Fl <sup>-</sup>
	%	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg P/l	mg/l	mg/l
1.Oostduink.	95	3,7	0,28	0,92	1,2	0,05	1,5	0,07	0,2	1,7
2.Lombards.	89	2,9	0,29	0,74	1,0	0,08	2,5	0,09	0,2	1,6
3.Middelk.	99	3,5	0,28	0,99	1,3	0,07	2,2	0,12	0,3	1,7
4.Mariak.	89	3,4	0,21	1,38	1,6	0,10	3,0	0,14	0,4	1,6
5.Oostende	90	3,0	0,23	1,35	1,6	0,11	3,4	0,33	1,4	1,8
6.Bredene	91	3,5	0,24	1,54	1,8	0,08	3,2	0,15	1,1	1,8
7.Wenduine	79	4,0	0,20	1,38	1,5	0,06	5,0	0,11	0,8	2,0
8.Blankenb.	89	4,0	0,20	1,24	1,5	0,07	5,0	0,09	0,4	2,0
9.Heist W.	87	4,4	0,24	0,73	1,0	0,08	4,4	0,10	0,5	1,9
10.Heist C.	84	2,8	0,25	0,87	1,1	0,16	4,8	0,12	0,2	2,0
11.Heist E.	87	3,4	0,22	0,68	0,9	0,10	4,9	0,09	0,4	1,7
12.Knokke	91	3,7	0,24	0,70	1,0	0,08	4,8	0,23	0,3	1,8

Note : A tous les emplacements, Co < 5 ppb .

Tableau 12

Eau de la zone marine côtière à 400 m de la ligne de marée basse  
12 emplacements 9 éléments métalliques

Emplacements	en µg/l (ppb)							
	Cd	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
1. Oostduinkerke	0,63	9	253	0,14	73	0,8	7	42
2. Lombardsijde	1,08	11	354	0,08	85	2,1	13	57
3. Middelkerke	0,45	9	334	0,09	78	1,4	14	44
4. Mariakerke	0,83	18	296	0,17	92	3,0	15	76
5. Oostende	0,21	9	347	0,13	61	1,3	11	40
6. Bredene	0,43	16	484	0,23	98	1,3	15	56
7. Wenduine	0,17	14	456	0,21	126	0,8	17	70
8. Blankenberge	0,22	14	616	0,08	115	1,7	19	69
9. Heist W.	0,19	11	460	0,09	91	1,4	17	54
10. Heist C.	0,81	10	576	0,10	80	2,7	16	49
11. Heist E.	0,76	17	463	0,11	100	2,1	15	85
12. Knokke	0,63	17	440	0,05	84	2,3	15	73

La comparaison des moyennes récapitulatives des quatre emplacements les plus à l'ouest (n° 1 à 4) et celles des huit autres à l'est à partir et y compris Oostende (n° 5 à 12) est faite au tableau 13.

Tableau 13

Eau de la zone marine côtière à 400 m de la ligne de marée basse  
Moyennes ouest-est

Constituants		OUEST 4 empl	EST 8 empl	Constituants		OUEST 4 empl	EST 8 empl
Sat.	Z	93	87	Fl <sup>-</sup>	mg/l	1,7	1,9
BOD <sub>5</sub>	mg/l	3,4	3,6	Cd	µg/l	0,75	0,43
N Am.	"	0,27	0,23	Cu	"	12	14
N Org.	"	1,01	1,06	Fe	"	309	480
N tot.	"	1,3	1,3	Hg	"	0,12	0,13
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	"	0,08	0,09	Mn	"	82	94
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	"	2,30	4,40	Ni	"	1,8	1,7
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg P/l	0,11	0,15	Pb	"	12	16
P tot.	"	0,30	0,64	Zn	"	55	62

La partie est apparaît nettement plus polluée en  $\text{NO}_3^-$  et en  $\text{P}_{\text{total}}$ .

On constatera d'après le tableau 11 que les plus fortes teneurs en  $\text{PO}_4^{--}$  et en  $\text{P}_{\text{total}}$  de la partie est proviennent essentiellement des hautes concentrations relevées à Oostende et Bredene.

Les résultats relatifs aux situations les plus caractéristiques sont schématisés aux figures 1 à 3 .

#### 2.1.1.3.- Types de répartition des constituants

Les figures 1 à 3 font mieux apparaître les types de situations suivant les paramètres en cause. Ils peuvent approximativement se grouper comme suit :

1) Pollutions plus fortes à 400 m avec - éventuellement - certains emplacements nettement plus pollués, diminution progressive vers le large; cas de :

-  $\text{NO}_3^-$  (fig. 1), plus hautes concentrations de Wenduine à Knokke ainsi qu'à Oostende et Bredene. L'influence de ces concentrations se marque au large des emplacements en question;

-  $\text{N}_{\text{org}}$  (fig. 1), particulièrement abondant de Mariakerke à Wenduine;

-  $\text{O}_2$  (fig. 2) le moins abondant à 400 m, surtout à l'est d'Oostende, s'élève à 103 % de saturation à 3 km et 108 % à 6 km ;

- Pb (fig. 3) semblable à  $\text{NO}_3^-$  mais la plus forte pollution est enregistrée de Wenduine à Heist ouest;

- Mn (tableau 10), le plus abondant dans la partie est de la zone littorale.

Ce type de situations témoignerait d'une influence nette des émissaires côtiers.

2) Pollutions généralement plus fortes à 400 m mais certaines concentrations plus élevées au large, partie est; cas de :

- Fe, Cu (fig. 3) certains emplacements au large (est) ont des teneurs plus élevées que leurs correspondants à 400 m. Outre l'influence des émissaires côtiers, on peut supposer celle d'un apport venant de l'est.

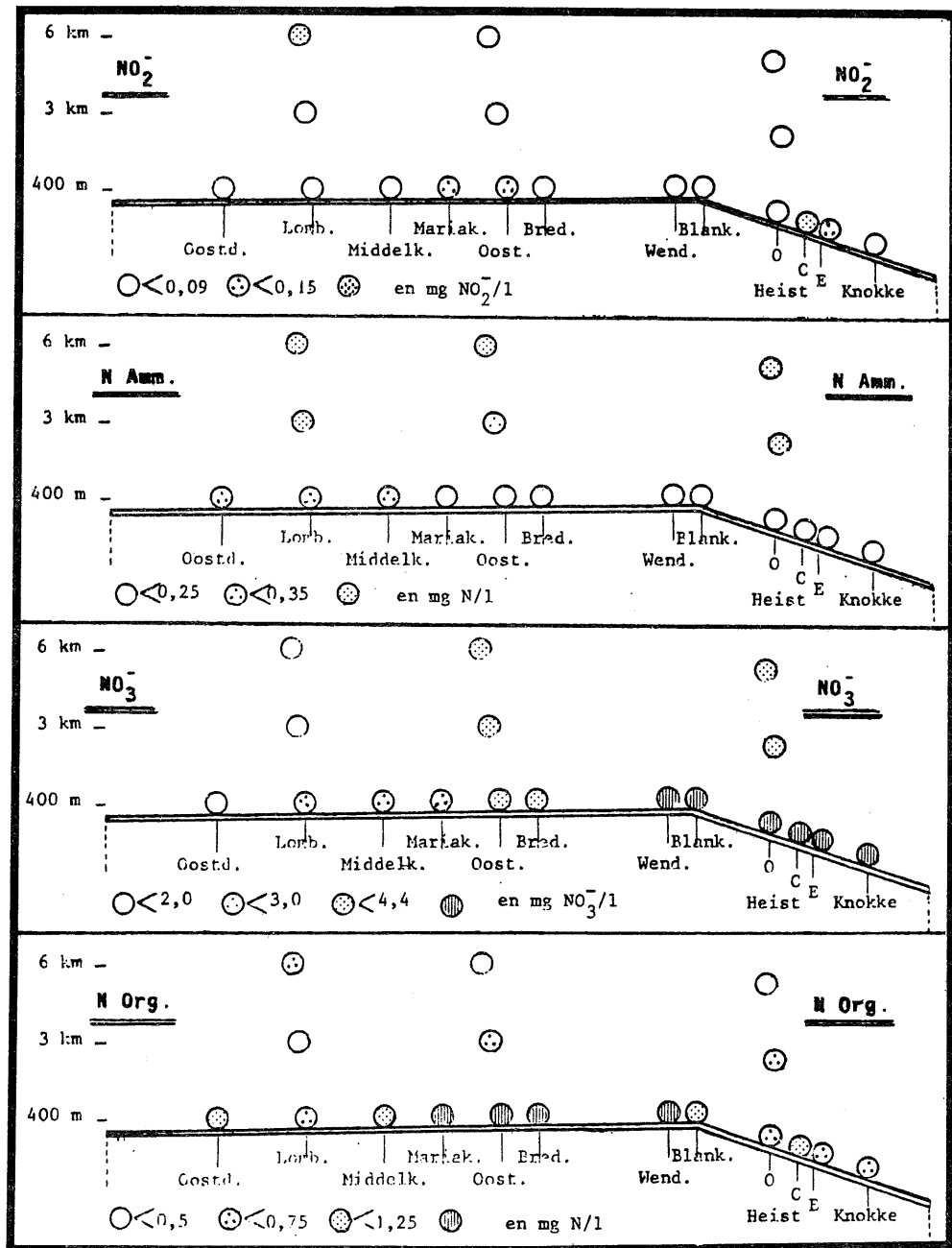


fig. 1.

Teneurs de l'eau en composés azotés



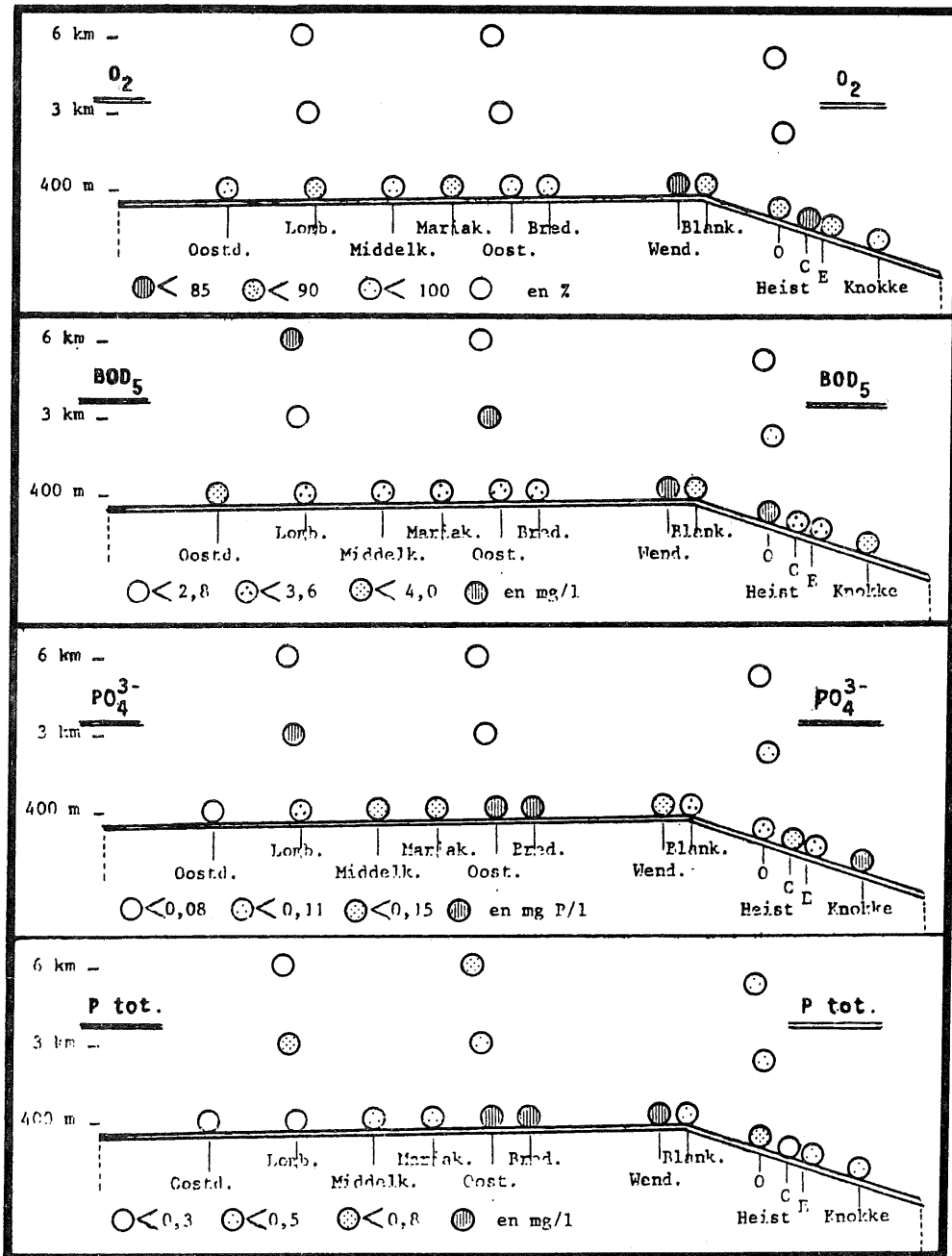


fig. 2.

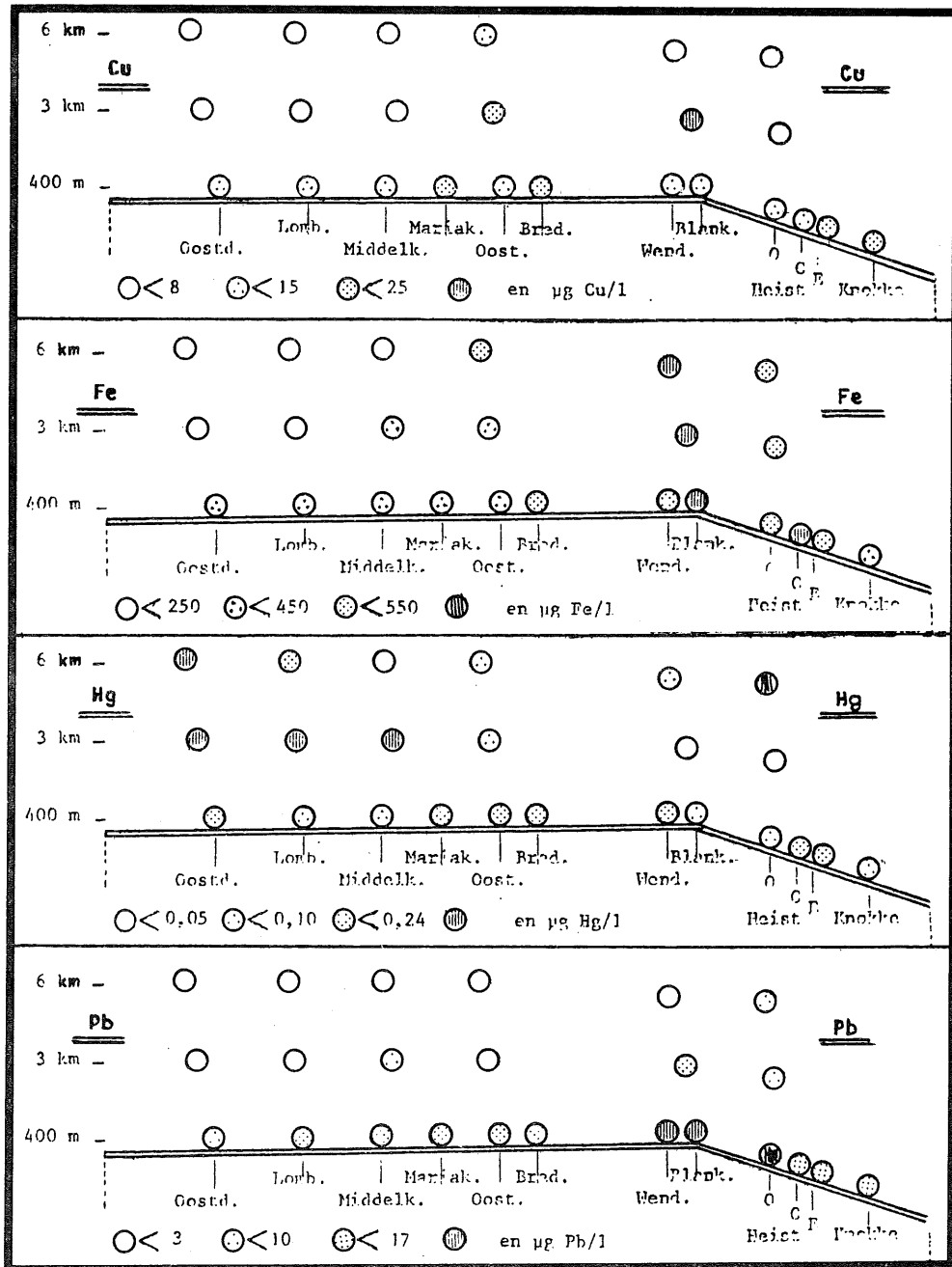


fig. 3.

Teneurs de l'eau en cuivre, fer, mercure et plomb

3) Semblable au second type mais avec anomalies au large, partie ouest;  
cas de :

- $\text{PO}_4^{---}$  et  $\text{P}_{\text{total}}$  (fig. 2) les plus abondants à 400 m à Oostende, Bredene et Wenduine mais tout autant à 3 km au large de Lombardsijde;
- BOD (fig. 2), même situation avec en outre une anomalie positive à 3 km au large d'Oostende.

4) Teneurs généralement plus fortes au large; cas de :

- $\text{N}_{\text{amm}}$  et  $\text{NO}_2^-$  (fig. 1), moins nettement pour  $\text{NO}_2^-$  avec en plus une anomalie à 6 km à l'extrême ouest. Dans ces cas, il faut tenir compte de modifications possibles d'autres composés azotés qui existent en fortes concentrations à 400 m ;

- Hg (fig. 3) constitue un cas tout à fait singulier du fait que les plus fortes teneurs sont trouvées au large (surtout à l'ouest) et ne semblent avoir aucune relation avec celles relevées à 400 m .

5) Répartition aléatoire des teneurs; cas de :

- Phénols (tableau 9), Cd , Ni et Zn (tableau 10). Ceci fait supposer que des influences au large compensent la dilution de l'apport des émissaires côtiers ou que cet apport ne modifie pas sensiblement une concentration assez uniforme de cette partie de la mer.

#### 2.1.1.4.- Variations entre campagnes

La variation dans le temps, d'une année et d'une campagne à l'autre, peuvent être importantes dans certains cas mais elles ont un caractère aléatoire. Etant donné l'énorme masse de résultats, il est impossible de fournir des détails dans ce volume; les résultats partiels sont tous renseignés au volume 11.

#### 2.1.1.5.- Pesticides

Les pesticides et P.C.B. n'ont été dosés qu'à trois reprises, au cours de l'année 1975. Les moyennes générales trouvées pour l'ensemble de la zone marine côtière sont les suivantes :

Constituants	Teneurs de l'eau en $\mu\text{g}/\ell$ (ppb)		
	Moyennes	Minimum	Maximum
pp' DDT	0,023	0,023	0,036
DDE	0,008	0,005	0,021
Dieldrine	0,008	0,005	0,016
Lindane	0,011	0,006	0,020
P.C.B.	0,081	0,050	0,199

Aldrine, endrine, heptachlore et son époxyde n'ont été décelés dans aucun échantillon, DDD est rarement présent.

Aucune variation significative n'est constatée en fonction de la distance à la côte. Les valeurs sont d'ailleurs du même ordre que celles trouvées en pleine mer, sinon pour la dieldrine dont la teneur est double dans les eaux côtières et le lindane, non détecté en haute mer.

D'après ce petit nombre de campagnes, il apparaît, en général, que les teneurs ne varient pas suivant l'emplacement. Toutefois des concentrations un peu plus élevées en pesticides sont relevées à 400 m face à Oostende, Bredene et Lombardsijde et à 6 km au large de Heist. En ce qui concerne P.C.B. des teneurs plus élevées sont encore trouvées à Oostende et à Bredene mais aussi, occasionnellement, à Blankenberge.

#### 2.1.2.- Pollution des sédiments

Rappelons que les échantillons ont été prélevés durant les mêmes campagnes et aux mêmes endroits que l'eau analysée pour l'ensemble des constituants : 12 emplacements à 400 m , 3 à 3 km , 3 à 6 km et en outre en bordure des brise-lames de Nieuwpoort, Raversijde, Heist et Knokke.

##### 2.1.2.1.- Nature des sédiments

Dans l'ensemble, il s'agit de sables à grains plus petits que 200  $\mu\text{m}$  avec de 0 à 95 % de particules inférieures à 37  $\mu$  , un tiers environ des échantillons contenant moins de 10 % de cette

dernière catégorie. L'aspect de vase devient de plus en plus prononcé à raison de l'accroissement de cette fraction.

La proportion de particules plus petites que  $2 \mu$  parfois insignifiante, est quasi toujours inférieure à 5 % .

Outre le quartz, ces sédiments contiennent une proportion de carbonates ( $\text{CaCO}_3$ ) parfois supérieure à 25 % , souvent plus abondante dans la fraction plus petite que  $2 \mu$  . La teneur en minéraux argileux est faible; il existe quelques micas et environ 0,2 % de glauconite.

#### 2.1.2.2.- Pollution en général

Le degré de pollution est supérieur à celui trouvé en haute mer, aux noeuds les plus proches du réseau; les sédiments de la zone côtière contiennent cependant moins de chrome et de cuivre.

Tableau 14

Sédiments de la zone marine côtière - Moyennes générales

Emplacements	<37 $\mu$ %	Mat.org. %	S tot. %	Cu ppm	Hg ppm	Pb ppm
<u>400 m</u> (12 empl)						
$\bar{x}$	<u>40</u>	<u>3,0</u>	<u>0,39</u>	<u>10</u>	<u>0,34</u>	<u>59</u>
n = 104 à 149						
extrêmes	5 à	0,4 à	0,06 à	2 à	0,09 à	15 à
n = 6 à 18	72	5,9	0,66	27	0,75	124
<u>3 km</u> (3 empl)						
$\bar{x}$	<u>67</u>	<u>6,9</u>	<u>0,60</u>	<u>14</u>	<u>0,55</u>	<u>49</u>
n = 6 à 12						
extrêmes	38 à	3,3 à	0,32 à	7 à	0,27 à	29 à
n = 2 à 4	85	8,8	0,81	17	0,75	66
<u>6 km</u> (3 empl)						
$\bar{x}$	<u>24</u>	<u>2,2</u>	<u>0,16</u>	<u>5</u>	<u>0,19</u>	<u>18</u>
n = 6 à 12						
extrêmes	2 à	0,8 à	0,01 à	2 à	0,02 à	11 à
n = 2 à 4	60	4,3	0,4	12	0,6	31

$\bar{x}$  : valeur de la moyenne générale; n : nombre de résultats.  
 extrêmes : valeurs minimale et maximale des "moyenne-emplacement";  
 n : nombre de résultats (campagnes) par "moyenne-emplacement".

Pour quelques paramètres, les niveaux des teneurs et leurs fluctuations sont renseignées au tableau 14, d'après les moyennes générales et les valeurs extrêmes des moyennes partielles.

En ce qui concerne les *variations systématiques*, d'après les moyennes générales — sauf pour Pb — les valeurs intermédiaires sont trouvées à 400 m, les plus grandes à 3 km et les plus petites à 6 km.

La *dispersion* des constituants dans les sédiments est beaucoup plus élevée que dans l'eau, comme il fallait s'y attendre.

Il est remarquable, d'une part, que la moyenne générale maximale soit à 3 km et d'autre part que les fluctuations des concentrations des différents constituants correspondent presque toujours à celles de la fraction inférieure à 37  $\mu$ .

#### 2.1.2.3.- Répartition géographique à 400 m

Les valeurs moyennes de quelques constituants, pour chaque emplacement à 400 m de la ligne de marée basse, sont renseignées aux tableaux 15 et 16.

Tableau 15

Sédiments de la zone marine côtière à 400 m de la ligne de marée basse  
Moyennes par emplacements Eléments essentiels

Emplacements	< 37 $\mu$	Mat.org.	S tot.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
	%	%	%	%	%	%
Oostduinkerke	5	0,36	0,06	2,8	0,7	5,0
Lombardsijde	23	2,2	0,26	3,8	1,2	8,3
Middelkerke	37	2,2	0,35	5,3	1,4	8,8
Mariakerke	38	2,2	0,41	5,1	1,6	9,7
Oostende	72	5,9	0,65	7,8	2,9	13,8
Bredene	20	1,8	0,34	4,1	1,3	6,2
Wenduine	67	5,8	0,66	7,1	2,7	13,4
Blankenberge	64	3,6	0,63	7,0	2,8	12,9
Heist Ouest	21	1,4	0,19	4,5	1,4	7,5
Heist Centre	48	4	0,39	4,7	1,8	10,5
Heist Est	52	3,9	0,47	5,4	2,0	9,8
Knokke	41	3,4	0,45	4,8	1,8	9,4

Tableau 16

Sédiments de la zone marine côtière à 400 m de la ligne de marée basse  
Moyennes par emplacements Eléments en traces

Emplacements	ppm						
	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
Oostduinkerke	10	2	0,09	102	4	15	41
Lombardsijde	20	4	0,20	205	5	31	52
Middelkerke	27	8	0,28	275	8	59	70
Mariakerke	29	8	0,28	330	8	50	84
Oostende	56	18	0,75	755	17	124	154
Bredene	20	5	0,15	360	6	54	58
Wenduine	53	20	0,61	625	16	78	138
Blankenberge	64	27	0,59	755	18	114	164
Heist Ouest	24	8	0,14	290	6	41	70
Heist Centre	29	10	0,29	400	8	54	83
Heist Est	36	11	0,58	540	11	71	103
Knokke	30	11	0,36	400	9	63	98

Comme dans le cas de l'eau, comparaison est faite - au tableau 17 - entre la moyenne récapitulative des quatre emplacements les plus à l'ouest (n° 1 à 4) et celle des huit emplacements situés à l'est (n° 5 à 12).

D'après le tableau 17, la différence entre la composition des sédiments de l'ouest vis-à-vis de ceux de l'est est manifeste et porte sur tous les constituants (autres que SiO<sub>2</sub>).

Tableau 17

Sédiments de la zone marine côtière à 400 m de la ligne de marée basse  
Moyennes ouest-est

Constituants		OUEST 4empl	EST 8empl	Constituants		OUEST 4empl	EST 8empl
37 μ	%	26,0	48,2	Cr	ppm	22	39
mat.org.	"	1,7	3,7	Cu	"	6	14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"	4,3	5,7	Hg	"	0,21	0,43
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"	1,2	2,1	Mn	"	230	520
CaO	"	8,0	10,4	Ni	"	6	11
S tot.	"	0,3	0,5	Pb	"	40	75
				Zn	"	62	110

Deux catégories peuvent être distinguées d'après la valeur du rapport des moyennes est/ouest :

1°) les constituants qui ne sont pas des polluants comme  $Al_2O_3$  (silicates Al) et CaO ( $CaCO_3$ ), pour lesquels le rapport est le plus faible soit 1,3 ;

2°) les polluants ou constituants à considérer comme tels pour une part essentielle, dont les rapports valent successivement, 1,67 à 1,77 : Fe ,  $S_{total}$  , Cr , Zn ; 1,83 à 1,87 : fraction inférieure à  $37 \mu$  , Ni , Pb ; 2,04 : Hg ; 2,17 à 2,34 : matières organiques, Cu , Mn .

Quelques uns de ces cas sont schématisés à la figure 4.

En résumé, on peut dire que la distribution des polluants peut quasi se figurer par une seule situation. Les pollutions les plus élevées se situent à l'est et particulièrement face à Oostende, à Wenduine, Blankenberge et Heist est. Cette situation n'a pas son équivalent parmi les cinq cataloguées pour l'eau; ni à la ligne des 400 m et encore moins à 3 et 6 km . Il paraît évident que la mobilité de la fraction inférieure à  $37 \mu$  est en cause et ce sous l'effet du profil du fond et du mouvement de l'eau.

#### 2.1.2.4.- Fraction inférieure à $37 \mu$

Le fait que la variation des teneurs en polluants est presque toujours semblable à celle de la proportion en fraction inférieure à  $37 \mu$  signifie qu'ils se trouvent essentiellement dans cette fraction — ce qui est normal — et que la composition de cette fraction est relativement homogène. Pour vérifier cette hypothèse, la composition à 100 % de la fraction inférieure à  $37 \mu$  de six sédiments, très différents, a été calculée en supposant que la totalité de chaque polluant trouvée dans l'échantillon est localisée dans cette fraction. Les résultats comparatifs pour cinq constituants figurent au tableau 18.

Il apparaît, compte tenu des écarts analytiques, que la composition de la fraction inférieure à  $37 \mu$  est raisonnablement constante pour des proportions et en des emplacements différents.



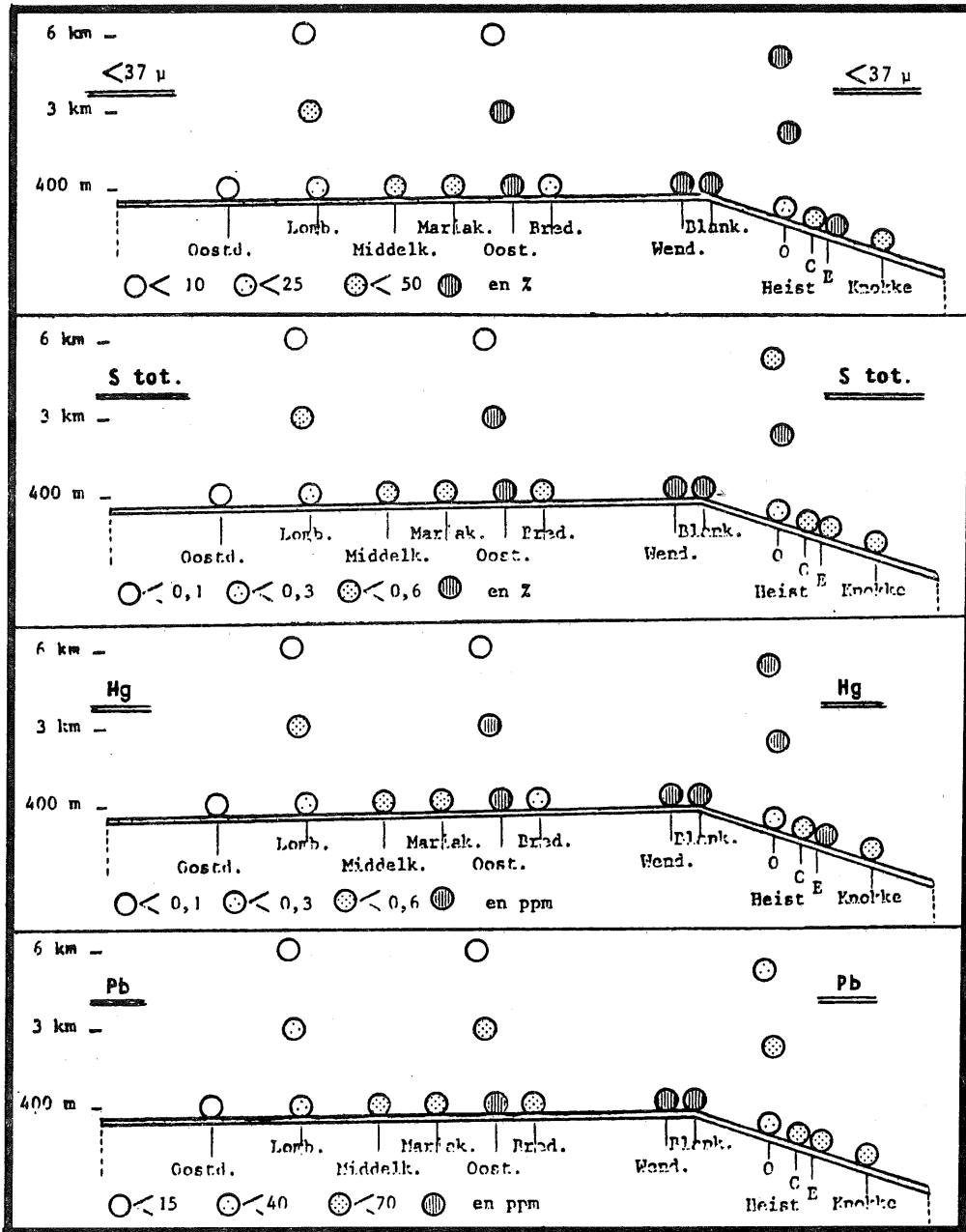


fig. 4.

Teneurs des sédiments

Tableau 18

Sédiments de la zone marine côtière  
Composition des sédiments - Fraction < 37 μ reconstituée

N° Ech.	% < 37 μ dans séd.	Mat.Org. %		Cu ppm		Hg ppm		Pb ppm		Zn ppm	
		Séd. < 37μ	Séd. < 37μ	Séd. < 37μ	Séd. < 37μ	Séd. < 37μ	Séd. < 37μ	Séd. < 37μ	Séd. < 37μ		
SEDIMENTS SABLEUX											
1	14,3	0,9	6,0	1	7	0,11	0,76	30	215	30	210
2	16,5	0,6	4,0	7	40	0,08	0,45	36	220	60	370
3	19,1	0,4	2,2	4	20	0,22	1,14	50	260	50	265
$\bar{x}$	16,6	0,6	4,0	4	22	0,14	0,78	39	230	47	280
SEDIMENTS VASEUX											
4	46,6	2,1	4,6	20	45	0,75	1,61	90	200	135	285
5	49,6	2,2	4,3	20	40	0,36	0,72	60	125	110	220
6	87,3	3,6	4,0	20	23	0,94	1,07	70	80	205	235
7	87,8	4,9	5,6	30	35	1,56	1,77	185	210	250	285
$\bar{x}$	67,8	3,2	4,6	23	36	0,90	1,29	100	154	175	256
$F = \frac{\text{vaseux}}{\text{sableux}}$		5,3	1,2	5,8	1,6	6,4	1,7	2,6	0,7	3,7	0,9

Ech. n° 1 et 2 : Lombardsijde  
 Ech. n° 3 : Mariakerke  
 Ech. n° 4 : Middelkerke  
 Ech. n° 5 et 6 : Wenduine  
 Ech. n° 7 : Oostende

La même reconstitution pourrait être tentée en rapportant l'entière des polluants à la matière organique. Cependant la fraction inférieure à 37 μ présente l'intérêt pratique de permettre le calcul des teneurs d'un sédiment d'après la composition type et la proportion de cette fraction dans l'échantillon.

En ce qui concerne la composition type, elle apparaît constante d'une campagne à l'autre dans une même région. Sans doute est-il nécessaire de la déterminer pour chaque région et de la contrôler dans quelques échantillons mais ceci représente une tâche réduite vis-à-vis de l'analyse complète de tous les échantillons.

#### 2.1.2.5.- Pesticides - P.C.B.

Les teneurs moyennes trouvées dans les sédiments sont fournies ci-après.

Constituants	Teneurs des sédiments en ppb		
	Moyennes	Minimum	Maximum
pp' DDT	0,60	0,5	1,6
DDE	0,54	0,1	2,4
DDD	0,36	0,1	1,7
Dieldrine	0,50	0,1	2,0
Lindane	0,37	0,1	1,3
P.C.B.	20	2	67

Aldrine, endrine, heptachlore et son époxyde n'ont pas été décelés.

Le taux de concentration vis-à-vis de l'eau de la même zone, d'après les moyennes générales, est de 30 environ pour DDT et lindane, 60 à 70 pour DDE et dieldrine, 250 pour P.C.B. Encore faudrait-il - en moyenne - doubler ce taux pour ramener la teneur au passant 37  $\mu$ .

Les écarts entre emplacements sont plus élevés que dans le cas de l'eau. Pour les pesticides comme pour le P.C.B., les plus fortes concentrations ont été trouvées à Lombardsijde, Oostende et de Heist à Knokke.

Vis-à-vis des sédiments de haute mer ceux de la zone côtière ont des teneurs semblables ou plutôt inférieures. A l'inverse, celles en P.C.B. sont supérieures dans les sédiments de la côte.

#### 2.1.3.- Bactériologie

La tendance à accroissement de l'ouest vers l'est des concentrations en indicateurs de pollution fécale, streptocoques fécaux surtout - à 400 m de la ligne de marée basse - observée au début des travaux s'est confirmée d'après les observations effectuées en 1975, tant à 400 m qu'à 3 et 6 km. L'hypothèse d'une dispersion différente dans la zone marine côtière vis-à-vis de celle qui existe au niveau des plages est ainsi étayée.

Une corrélation optimale (99,9 %) a été trouvée entre les différentes populations microbiennes et surtout entre teneurs en germes tests de pollution fécale; de même entre ces teneurs et les concentrations en ammoniac telles que trouvées en 1975 (déterminations V.U.B.).

La variation des concentrations en streptocoques fécaux dans la zone marine côtière, d'après moyennes de résultats, est schématisée à la figure 5. Elle est à comparer avec la variation de la salinité (fig. 6) et à celle des teneurs en silice dissoute (fig. 7).

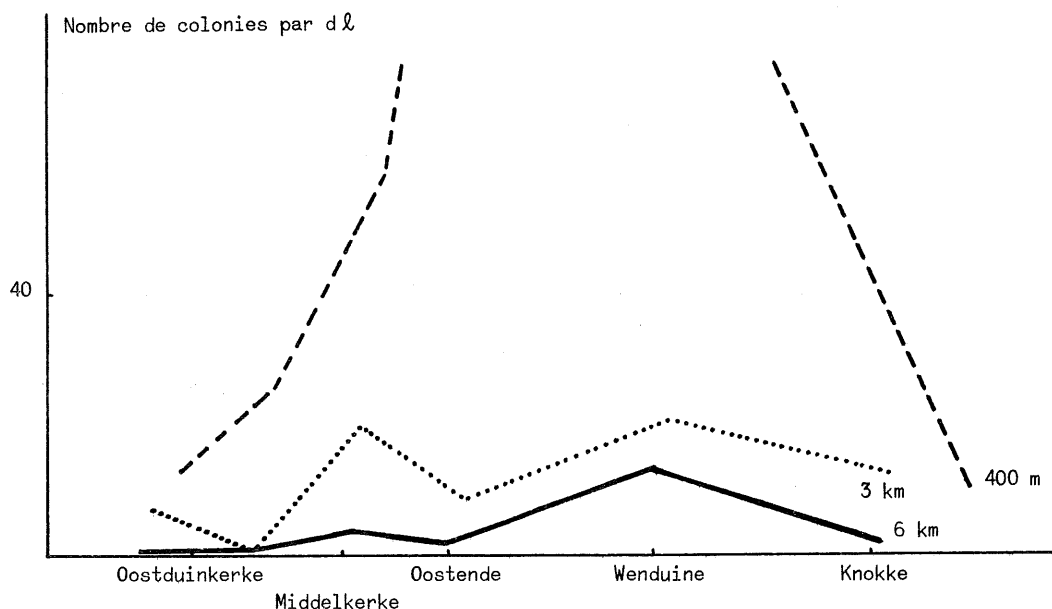


fig. 5.

Concentrations en streptocoques fécaux

Différentes tendances sont observées :

- augmentation légère des germes indices de pollution fécale de l'ouest vers l'est;
- en ce qui concerne la ligne à 400 m, pollution fécale maximale face aux plages situées au centre du littoral;
- évolution plus régulière des densités microbiennes avec l'éloignement du rivage.

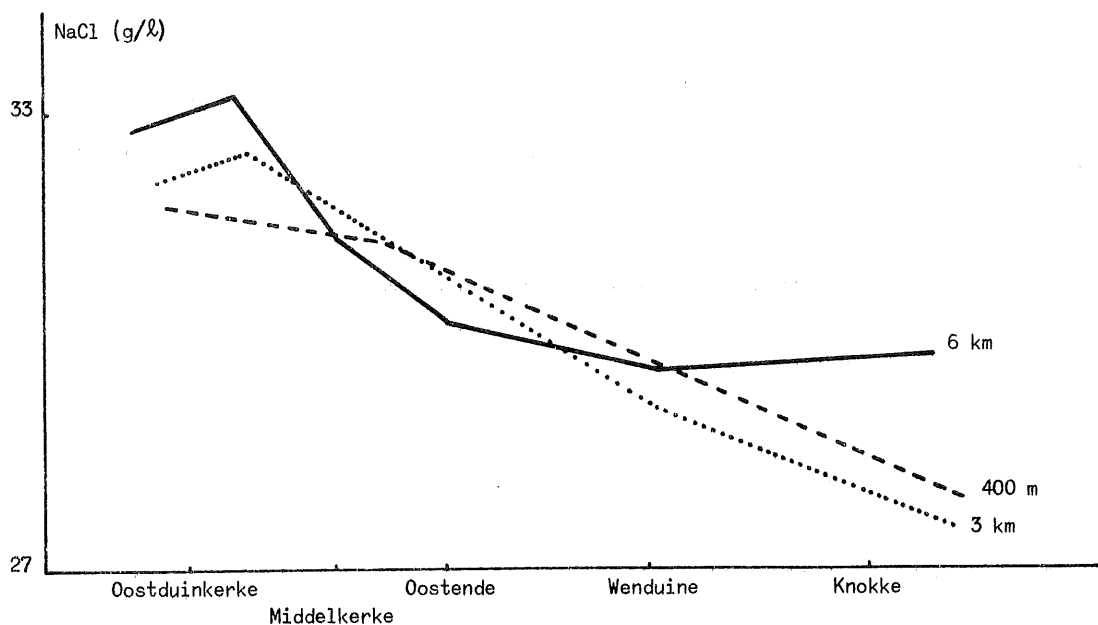


fig. 6.  
Salinités

En outre, la pollution diminue assez rapidement en fonction de la distance au littoral.

Les observations parallèles d'autres paramètres, en 1975 (déterminations V.U.B.) permettent de conclure à l'existence des relations suivantes :

- une anticorrélation optimale entre les résultats de salinité et les teneurs en silice dissoute;
- une bonne corrélation entre les teneurs en silice dissoute et les concentrations en nitrate;
- une diminution de la salinité d'ouest en est, surtout à partir d'Oostende, tendant à s'atténuer à 6 km de la côte.

Ces données corroborent diverses hypothèses émises précédemment, à savoir :

- la valeur de la silice dissoute comme indicateur des eaux terrigènes;
- la dispersion anormale observée à l'est du littoral. Les figures 6 et 7 illustrent bien ces tendances. La dispersion particulière à l'est qui serait due à l'influence des eaux douces provenant de l'estuaire de

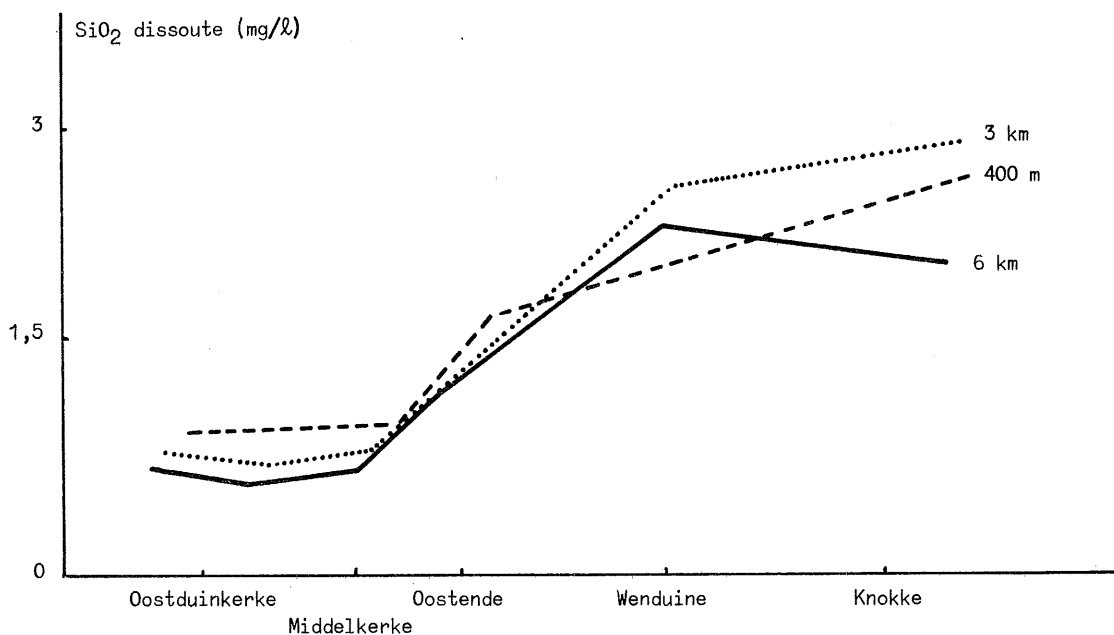


fig. 7.

Concentrations en silice dissoute

l'Escaut se marque encore à hauteur d'Oostende. Cette influence serait insensible au niveau des plages, la plus forte dans la zone des 400 m et des 3 km et s'amenuiserait vers le large.

Les teneurs en germes indices de pollution fécale résulteraient donc de l'apport des émissaires côtiers, y compris les égouts des agglomérations du littoral et de l'apport important drainé par l'Escaut.

## 2.2.- Organismes des brise-lames

Certains résultats relatifs à la contamination des organismes des brise-lames figurent au volume 11. La présente synthèse, consacrée à la recherche de bio-indicateurs de la pollution de la côte belge, est relative à l'étude de cinq organismes : une algue rouge *Porphyra umbilicalis* (L.) Kuetz., une algue brune *Fucus spiralis* L., une algue verte *Ulva lactuca* L. et deux mollusques : la moule *Mytilus edulis* L. et le bigorneau *Littorina littorea* L.

Les récoltes ont été faites chaque trimestre en 1974 et 1975 sur les brise-lames de Nieuwpoort, Raversijde, Zeebrugge, Heist et Knokke. Il n'a cependant pas été possible de prélever tous les organismes aux cinq brise-lames à chaque campagne trimestrielle.

2.2.1.- Constituants chimiques

2.2.1.1.- Eléments métalliques

Les moyennes générales des teneurs en Hg , Cd , Cu , Pb et Zn des cinq organismes figurent aux tableaux 19 et 20. A noter que les analyses ont été effectuées sur matière non séchée pour les mollusques, séchées pour les algues (sauf dosage Hg).

Suivant les tableaux 19 et 20, par rapport à des organismes non contaminés, les niveaux moyens sont souvent deux fois (de 1 à 3 fois) supérieurs; il y a donc contamination. Ces niveaux moyens restent cependant très inférieurs à ceux trouvés dans des organismes fort pollués (souvent de 5 à 35 fois les teneurs minimales, et parfois beaucoup plus); la contamination des échantillons de la côte belge serait donc faible.

Tableau 19

Organismes des brise-lames de la côte belge - Moyennes générales  
Algues

Eléments	<i>Porphyra</i>			<i>Fucus</i>			<i>Ulva</i>		
	n	$\bar{x}$ ppm	s	n	$\bar{x}$ ppm	s	n	$\bar{x}$ ppm	s
Hg	24	0,04	0,05	27	0,04	0,05	34	0,10	0,07
Cd	20	0,95	0,58	16	1,36	0,71	18	0,42	0,19
Cu	24	15,24	6,57	27	4,95	1,54	34	7,57	1,99
Pb	24	4,39	2,92	27	7,90	5,27	34	11,54	8,41
Zn	24	131,7	49,5	27	14,5	100,8	34	57,9	55,7

Chaque organisme présente son propre spectre de métaux lourds. *Porphyra* concentre surtout le Cu , *Fucus* le Zn , *Ulva* le Pb , *Littorina* le Cu (mais il s'agit d'un cas spécial à cause de l'hémocyanine), et les moules tous les métaux. Par contre, *Porphyra* et *Fucus* concentrent

Tableau 20  
Organismes des brise-lames de la côte belge - Moyennes générales  
Mollusques

Eléments	<i>Littorina</i>			<i>Mytilus</i>		
	n	$\bar{x}$ ppm	s	n	$\bar{x}$ ppm	s
Hg	17	0,23	0,09	36	0,42	0,22
Cd	-	-	-	20	2,46	1,08
Cu	17	68,39	27,68	36	11,78	5,30
Pb	17	2,93	1,07	36	8,80	7,49
Zn	17	81,4	20,7	36	192,2	74,2

$\bar{x}$  : moyennes générales sur matière sèche (tableaux 19 et 20).

peu le Hg, *Ulva* le Cd et le Zn, *Fucus* le Cu, *Littorina* le Pb. Sur ce plan, les différences entre les organismes peuvent être importantes; la teneur moyenne du Zn, par exemple, est près de 4 fois plus forte dans les *Fucus* que dans les *Ulva*.

La répartition géographique des teneurs moyennes est renseignée au tableau 21, par brise-lames.

En ce qui concerne les réels polluants, la situation des teneurs les plus élevées apparaît au tableau 21; celles en mercure sont trouvées à Nieuwpoort, Heist et Knokke, pour le cadmium, elles se répartissent sur cinq brise-lames suivant les organismes en cause; il en est de même pour le plomb, sauf Raversijde. La situation est donc assez confuse, sans doute parce que la contamination n'est très forte nulle part.

Le meilleur *bio-indicateur* est la moule et sa contamination en Hg, Cd et Pb augmente systématiquement de l'ouest vers l'est; il en est pratiquement de même pour le cuivre : 8,3 ppm à Nieuwpoort puis, successivement, vers l'est, 9,4 ; 8,8 ; 12,2 ; 13,8 (Heist) et 12,6 (Knokke), ainsi que pour le zinc : 136 ppm à Nieuwpoort et vers l'est, dans l'ordre : 154 , 145 , 193 , 224 (Knokke).



Tableau 21

Organismes des brise-lames de la côte belge - Moyennes par emplacement  
Métaux lourds

Mercure (ppm sur matières sèches)

Brise-lames	Algues			Mollusques	
	Porphyra	Fucus	Ulva	Littorina	Mytilus
Nieuwpoort	0,08	0,05	<u>0,12</u>	0,25	0,30
Raversijde	0,03	-	0,07	0,16	0,26
Zeebrugge	0,03	0,04	0,07	-	0,36
Heist	0,04	0,04	-	0,23	<u>0,58</u>
Knokke	0,03	<u>0,06</u>	-	<u>0,26</u>	<u>0,57</u>

Cadmium (ppm sur matières sèches)

Brise-lames	Algues			Mollusques
	Porphyra	Fucus	Ulva	Mytilus
Nieuwpoort	0,65	0,6	<u>0,49</u>	1,4
Raversijde	<u>1,31</u>	-	0,31	1,5
Zeebrugge	0,86	<u>1,6</u>	0,29	2,2
Heist	0,52	1,1	-	<u>3,1</u>
Knokke	<u>1,27</u>	1,4	-	<u>2,9</u>

non déterminé dans *Littorina*

Plomb (ppm sur matières sèches)

Brise-lames	Algues			Mollusques	
	Porphyra	Fucus	Ulva	Littorina	Mytilus
Nieuwpoort	4,8	<u>9,9</u>	10,0	<u>3,3</u>	5,1
Raversijde	3,2	-	11,3	2,0	6,0
Zeebrugge	4,7	<u>10,2</u>	<u>15,5</u>	-	9,7
Heist	<u>6,4</u>	4,4	-	<u>3,5</u>	<u>12,2</u>
Knokke	3,2	6,7	-	2,9	9,9

### 2.2.1.2.- Pesticides

Les pesticides et P.C.B. n'ont pas été dosés dans *Littorina*. Dans les trois algues, les teneurs sont le plus souvent inférieures à la limite de détection (0,001 ppm pour les pesticides et 0,010 ppm pour les P.C.B.). Un seul dosage indique 0,037 ppm de P.C.B. dans *Ulva*.

Dans les *moules*, les teneurs en pesticides sont faibles. Exemples (deux campagnes, avril et juin 1975) : de 0,001 - 0,003 ppm de lindane; de 0,004 - 0,012 ppm de dieldrine. Les concentrations en P.C.B. vont, pour les mêmes campagnes, de 0,048 - 0,222 ppm, avec une moyenne de 0,177 ppm (toutes teneurs sur matière non séchée).

D'une façon générale, les organismes considérés paraissent peu contaminés par les pesticides.

Ici encore, le meilleur bio-indicateur est la moule.

#### 2.2.2.- Bactériologie

Seules les *moules* ont fait l'objet d'examens bactériologiques : nombre de germes totaux, de coliformes, de coliformes fécaux, de streptocoques fécaux; présence éventuelle de *Salmonella*.

Les résultats sont souvent très dispersés. Par exemple, le nombre de germes totaux dans les moules du brise-lames de Nieuwpoort a varié (8 campagnes) de 2.000 à 16.000.000 ; ces variations paraissent indépendantes des saisons et ne reflètent pas l'augmentation considérable de la population pendant la saison touristique.

Toutefois, la tendance générale d'une augmentation de la contamination de Nieuwpoort à Knokke se dessine encore assez nettement ici, sauf dans le cas des coliformes fécaux pour lesquels les résultats sont très irréguliers avec un maximum à Raversijde ( $\bar{x}$  : 2.100, minimum : 0, maximum : 16.200). D'autre part, les germes totaux montrent un maximum ( $\bar{x}$  : 2.700.000) à Nieuwpoort.

La présence de *Salmonella* a été signalée deux fois : *S. rissen* à Heist et *S. panama* à Nieuwpoort.

#### 2.2.3.- Caractère bio-indicateur global

Pour la détection des trois types de contamination (métaux lourds, pesticides, bactéries), le meilleur bio-indicateur trouvé est la moule qui concentre assez fortement les polluants. Elle est facile à récolter, se rencontre un peu partout et ne montre pas de différences significatives

de teneurs entre les différentes classes de taille. Enfin, elle est analysée dans de nombreux autres pays.

Une surveillance en routine de la contamination du milieu considéré pourrait être limitée à l'analyse régulière de moules.

Il conviendrait d'approfondir l'étude entreprise en augmentant la cadence des récoltes et en analysant à part plusieurs échantillons d'un même organisme, par emplacement et par campagne.

Une harmonisation des méthodes sur le plan national et international serait souhaitable, pour pouvoir procéder à des comparaisons significatives.

### 2.3.- Zone marine côtière - Conclusions

L'ensemble des résultats de l'inventaire conduit à différentes constatations à propos de l'état général de pollution de la zone marine côtière.

#### 2.3.1.- Niveaux et distributions

Le niveau général de la pollution n'apparaît pas être très élevé sinon en ce qui concerne les composés de l'azote et du phosphore et la charge organique, ce qui peut entraîner des conséquences importantes.

Le degré de pollution augmente systématiquement de l'ouest vers l'est, de manière plus ou moins prononcée suivant la nature de la pollution; les teneurs les plus élevées se situent à partir de et y compris Oostende. La région de Nieuwpoort est la plus polluée de la partie ouest de la côte.

La tendance, apparemment normale, de trouver les plus fortes teneurs à 400 m de la ligne de marée la plus basse et une dilution progressive de 3 à 6 km de la côte est perturbée dans certains cas, soit - sans doute - par la modification de la forme de certains composés, soit - probablement - par des apports provenant surtout de l'est mais parfois aussi, semble-t-il, de l'ouest.

### 2.3.2.- Apports

La comparaison entre les niveaux de pollution de la zone marine côtière et ceux en haute mer devrait permettre d'évaluer la quantité et surtout la nature des apports. Cette comparaison est difficile du fait que les noeuds du réseau les plus proches de la zone marine côtière sont peu nombreux et encore assez distants.

En ce qui concerne les *constituants chimiques de l'eau*, les teneurs moyennes ne semblent pas plus élevées dans la zone côtière sauf — un peu — pour certains pesticides comme la dieldrine et le lindane ainsi que les P.C.B. et — nettement — pour les nitrates, les phosphates et les matières organiques. En outre, dans la zone côtière, on enregistre des anomalies de plus fortes pollutions en certaines périodes et à certains emplacements.

Les teneurs des *sédiments* de la zone côtière paraissent plus élevées qu'au large, sauf exceptions comme le cuivre et le chrome.

La *pollution fécale* est évidemment très supérieure à proximité des côtes.

Ces constatations reflètent bien, en général sinon de manière détaillée, les prévisions qui pouvaient être faites d'après l'étude des émissaires côtiers et le fait, déjà caractérisé par d'autres, de l'existence d'un gyre proche de la partie nord-est de la côte qui provoque une influence, par l'apport des eaux de l'estuaire de l'Escaut, sur le degré de pollution et la sédimentation dans cette partie de la zone côtière.

### 2.3.3.- Milieux

Contrairement à ce qui a été constaté d'après l'inventaire du réseau hydrographique, il n'existe pas d'étroite corrélation entre la répartition géographique de la pollution dans les sédiments et dans l'eau, bien que certaines tendances générales soient les mêmes. La distribution de la pollution chimique d'après les sédiments semble pouvoir être schématisée par un seul modèle alors qu'il en faut plusieurs, en fonction de la nature des polluants, pour rendre compte de cette distribution dans l'eau.

Assez curieusement, il apparaît que la pollution chimique des sédiments s'apparente le mieux à la pollution bactérienne de l'eau.

L'uniformité des valeurs relatives des teneurs en polluants des sédiments est à mettre en corrélation avec le fait qu'elles sont étroitement liées à l'abondance de la fraction inférieure à 37  $\mu$  dont la composition apparaît être assez homogène, tout au moins dans de larges régions. Pratiquement, ceci conduit à proposer une méthode simplifiée pour effectuer l'étude systématique de la pollution des sédiments.

En ce qui concerne les organismes fixés sur les brise-lames de la côte, leur contamination reflète les tendances dégagées d'après les autres milieux. Il se confirme que la moule est le meilleur organisme bio-indicateur de pollution.

En finale, il importe absolument d'insister sur le caractère provisoire et simplifié de la synthèse présentée; elle ne pourrait traduire la complexité qui existe réellement. Certes, les tendances générales sont valables mais elles sont susceptibles d'être infirmées dans de multiples cas particuliers, suivant la nature des polluants, leur localisation, l'allure de leur dispersion et la période.

Toute étude exhaustive relative à la pollution de la zone marine côtière comme à celle des autres zones inventoriées, implique d'abord de considérer les résultats détaillés déterminés lors de l'inventaire et consignés au volume 11, ainsi que tous ceux obtenus par d'autres équipes. Ensuite, malgré l'importance du travail analytique accompli, il faudra certainement effectuer de nouvelles déterminations, en confirmation de celles effectuées ou suivant une autre optique.

En outre, il apparaît indispensable de développer des recherches surtout à propos des phénomènes de fixation et de mobilisation des polluants, principalement physico-chimiques et microbiologiques.

En tout état de cause, l'état de pollution de la zone marine côtière justifie une surveillance systématique en fonction des risques dus à la présence de fortes concentrations en nutriments et des dangers que présenterait une contamination croissante de la chaîne alimentaire pour l'homme et pour les milieux écologiques.



## Références

- BANAT, K. *et al.* (1972). Heavy metals in the Rhine river sediments, *Umschau* 72, Heft 6, 192.
- BOELEN, Ch. et DE BOECK, R. *La pollution métallique de la Vesdre*, en cours de publication.
- E.P.A. (1973). Environmental monitoring series : Biological field and laboratory methods for measuring the quality of surface waters and effluents. Ohio, EPA-670/4-73.001 (July 1973).
- I.H.E. - I.R.C. (1973). *De Ijzer*.
- KIRCHMANN, R. *et al.* (1975). Etude radiosédimentologique de la Meuse et du canal Albert. Groupe Mixte C.E.N./S.C.K.-I.H.E., vol. 1, p. 91.
- MARTIN, H. (1975). Le plomb dans les roches et les alluvions. Communication non publiée, mai 1975.
- MEEUS-VERDINNE, K. *La pollution métallique des sédiments de la Vesdre*, en cours de publication.
- Ministère des Travaux publics, Laboratoire d'hydraulique, Borgerhout.
- Ministère des Travaux publics, Service des voies navigables. Communication du service local.
- SLADECEK, V. (1964). *Technology of water*, 8 (1), 529-556.
- SLADECEK, V. (1972). *Arch. für Hydrobiol.*, 7, I-IV, 1-218.
- VERNEAUX, J., TUFFERY, C. (1968). C.E.R.A.F.E.R., Ministère de l'Agriculture, Paris, 1-21.
- WOLLAST, R. (1971). Discharge of particulate pollutants in the North Sea by the Scheldt. Math. Mod. of the North Sea, technical report.
- WOLLAST, R. (1976). *L'estuaire de l'Escaut*, Projet Mer, Rapport final, volume 10.
- ZELINKA, M., MARVAN, P. (1961). *Archiv. Hydrobiol.*, 57, 389.





TWEEDE DEEL

ANALYTISCHE TECHNIEKEN

DEUXIEME PARTIE

METHODES ANALYTIQUES



## Chapitre I

### Dosage des métaux lourds dans les échantillons biologiques par spectrophotométrie d'absorption atomique

par

R. VANDERSTAPPEN et P. VAN HOEYWEGHEN

Les techniques décrites ci-dessous ont également fait l'objet d'une proposition de normalisation de l'Institut belge de normalisation (IBN-BIN) sous la rubrique Doc. 342 SC 5/26 (1976).

#### 1.- Préparation des échantillons

##### 1.1.-

Les échantillons (poissons et crevettes exceptés) sont d'abord séchés à l'air, ensuite à l'étuve : - les végétaux à 75°C durant 16 h ,  
- les farines à 100°C durant 3 h .

Si nécessaire, les échantillons seront moulus et homogénéisés.

Les échantillons devant servir aux dosages du mercure seront uniquement séchés à l'air.

##### 1.2.-

Les échantillons de poissons et d'organismes marins (végétaux exceptés) conservés au congélateur à - 20°C , une fois revenus à température ambiante,

seront égouttés sur papier Joseph et une prise adéquate sera effectuée (le cas échéant après homogénéisation).

Si nécessaire, les teneurs en eau seront déterminées séparément.

## 2.- Dosage du mercure dans les échantillons biologiques (poissons, végétaux, farines, ...)

### 2.1.- Minéralisation oxydante de l'échantillon par voie humide

#### 2.1.1.- Attaque $H_2SO_4/H_2O_2$ (végétaux exceptés)

- Une prise de  $\pm 1$  g d'échantillon est mise dans un erlenmeyer (250 ml).
- Sur l'erlenmeyer, on fixe un réfrigérant à reflux.
- Par le dessus du réfrigérant, on verse 5 ml d'  $H_2SO_4$  concentré et 2,5 ml d'  $H_2O_2$  (30 %).
- On chauffe légèrement jusqu'à mise en solution de l'échantillon et décomposition de  $H_2O_2$  (3 à 4 min).
- Laisser refroidir la solution et rincer le réfrigérant avec de l'eau bidistillée alors qu'il reste fixé à l'erlenmeyer.

#### 2.1.2.- Attaque $H_2SO_4/HNO_3/H_2O_2$ (végétaux)

Pour les végétaux, à  $\pm 5$  g d'échantillon non séché, on ajoutera successivement par le dessus du réfrigérant (voir 1.1) 3 ml d'  $H_2SO_4$  concentré, 5 ml d'  $HNO_3$  concentré et 5 ml d'  $H_2O_2$  (30 %).

### 2.2.- Dosage du mercure

#### 2.2.1.- Appareillages et caractéristiques de fonctionnement

- M.A.S. 50 spectrophotomètre d'absorption atomique sans flamme.
- Potentiomètre enregistreur : poissons { réglage : 10 mV  
mesure : 5 mV
- végétaux { réglage : 0,2 V  
mesure : 20 mV
- Limite de détection :  $1 \times 10^{-7}$  g (soit pour 2 g de poisson en solution  $\rightarrow$  limite de détection : 0,05 ppm).

### 2.2.2.- Standardisation et dosages

- Solution stock de 1000  $\mu\text{g}$  Hg/ml

On pèse 0,68 g de  $\text{HgCl}_2$  p.a., à solubiliser dans 30 ml d'  $\text{H}_2\text{SO}_4$  50 % ; porter ensuite à 500 ml dans un ballon jaugé avec de l'  $\text{H}_2\text{O}$  bidistillée.

- La solution stock est diluée jusqu'à 0,02  $\mu\text{g}$  Hg/ml -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N (+ 5 gouttes  $\text{KMnO}_4$ /litre à 5 %).

- De cette solution de 0,02  $\mu\text{g}$  Hg/ml -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N , on pipette successivement 5 , 10 , 15 , 20 , 25 , 30 ml , à mettre dans le flacon doseur du M.A.S. 50 et porter à 150 ml avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N . Ajouts de : 5 gouttes  $\text{KMnO}_4$  5 % et 2 ml  $\text{NaBH}_4$  1 % .

On place le tube aérateur dans le flacon doseur et on enregistre les hauteurs des pics en fonction des quantités de Hg .

- Blanc :

On met 5 gouttes de  $\text{KMnO}_4$  5 % + 2,5 ml d'  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 5 ml d'  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré dans un erlenmeyer (250 ml).

Chauffer doucement pendant 3 à 4 min .

Après refroidissement, on ajoute  $\pm$  3 gouttes de  $\text{KMnO}_4$  5 % jusqu'à coloration rose.

Cette solution est mesurée au M.A.S. 50 après ajout de 2 ml  $\text{NaBH}_4$  1 % .

- Ces données permettent le tracé d'une courbe de dosage jusqu'à 0,6  $\mu\text{g}$  Hg (fig. 1).

- Le dosage du Hg des solutions de minéralisation des échantillons se fera également en les versant dans le flacon doseur du M.A.S. 50 et en les portant à 150 ml avec de l'eau bidistillée.

On ajoutera  $\pm$  5 gouttes de  $\text{KMnO}_4$  5 % jusqu'à coloration rose (pour détruire éventuellement des restes de matières organiques) ensuite 2 ml  $\text{NaBH}_4$  1 % .

Le tube aérateur est mis dans le flacon doseur et on enregistre la hauteur du pic obtenu; son report sur la courbe de dosage renseigne la quantité de Hg correspondante et permet le calcul de la teneur.

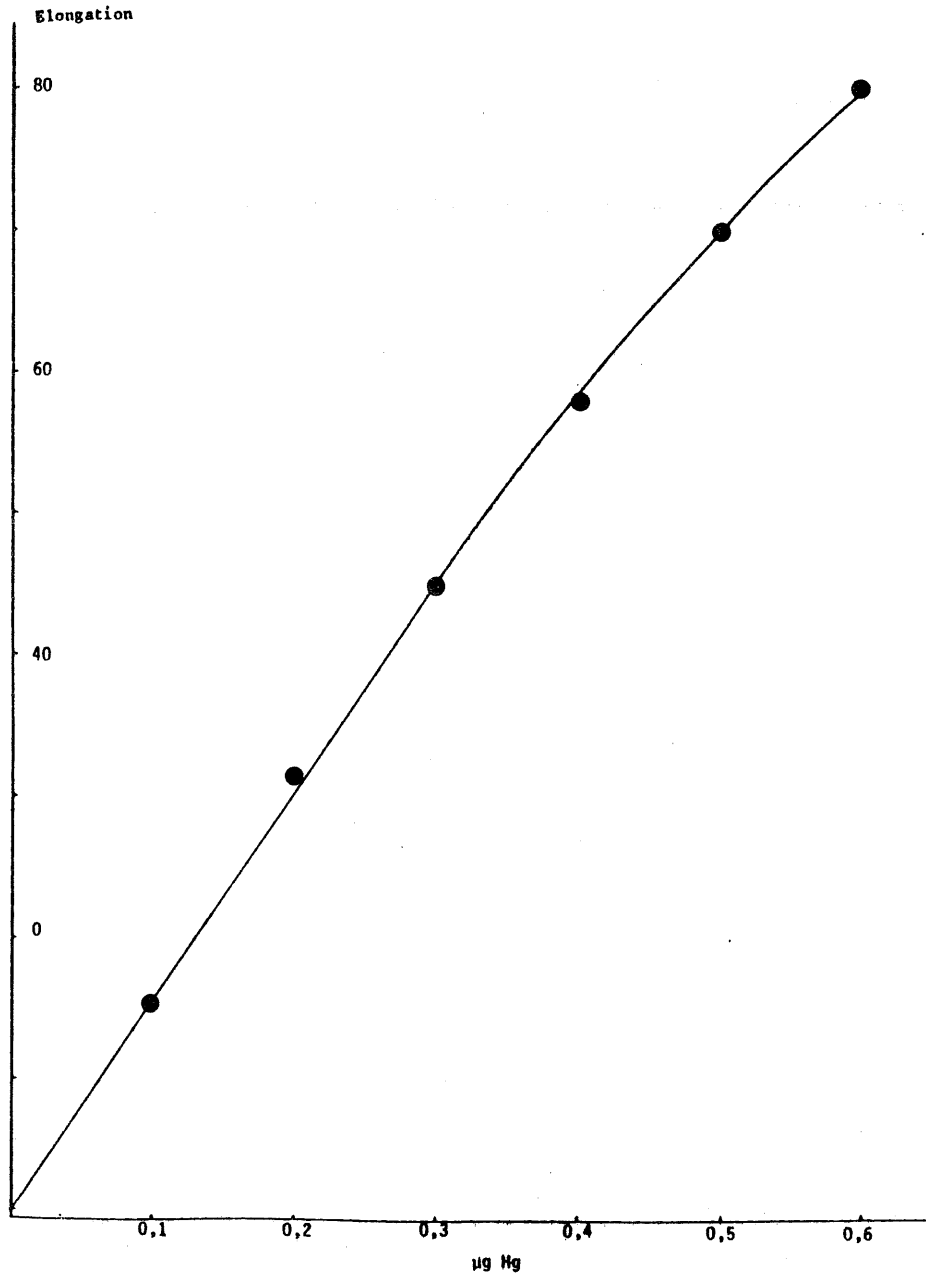


fig. 1.

Courbe de dosage du mercure

3.- Dosage du Cu , Pb , Zn , Cd dans des échantillons biologiques  
(poissons, crevettes, végétaux, farines, ...) par absorption atomique

3.1.- Préparation de la solution de minéralisation

- On pèse  $\pm 1$  g d'échantillon sec (poissons : 5 g non séchés) dans une capsule en platine, qu'on place dans un four à moufle avec montée progressive de la température (5 h) jusqu'à  $450^{\circ}\text{C}$  ; la calcination à cette température se poursuit durant la nuit.

- Les cendres sont reprises avec 2,5 ml d' $\text{HNO}_3$  concentré et introduites dans un erlenmeyer (250 ml), la capsule en platine étant rincée avec un peu d'eau bidistillée; on y ajoutera ensuite 1 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 %).

- On fixe un réfrigérant sur l'erlenmeyer et on chauffe doucement jusqu'à solubilisation des cendres et décomposition de l' $\text{H}_2\text{O}_2$  (3 à 4 min).

- Quand la solution est refroidie, on rince le réfrigérant à l'eau bidistillée.

- La solution est amenée à 50 ml avec de l'eau bidistillée dans un ballon jaugé, on la conservera ensuite dans un flacon en plastique de 50 ml en vue des dosages à effectuer en série.

3.2.- Dosage du cuivre, plomb, zinc, cadmium

3.2.1.- Cuivre

3.2.1.1.- Appareillage et conditions opératoires

- Perkin-Elmer 303 spectrophotomètre d'absorption atomique avec four HGA 70.

- longueur d'onde : 325 nm ;

- four : programme = 7 { séchage :  $100^{\circ}\text{C}$  (20 s)  
préchauffage :  $1100^{\circ}\text{C}$  (30 s);

voltage d'atomisation 9 V  $\rightarrow$  température d'atomisation :  $2400^{\circ}\text{C}$  (20 s).

- Recorder readout : expansion : 3 .

- Enregistreur : 10 mV .

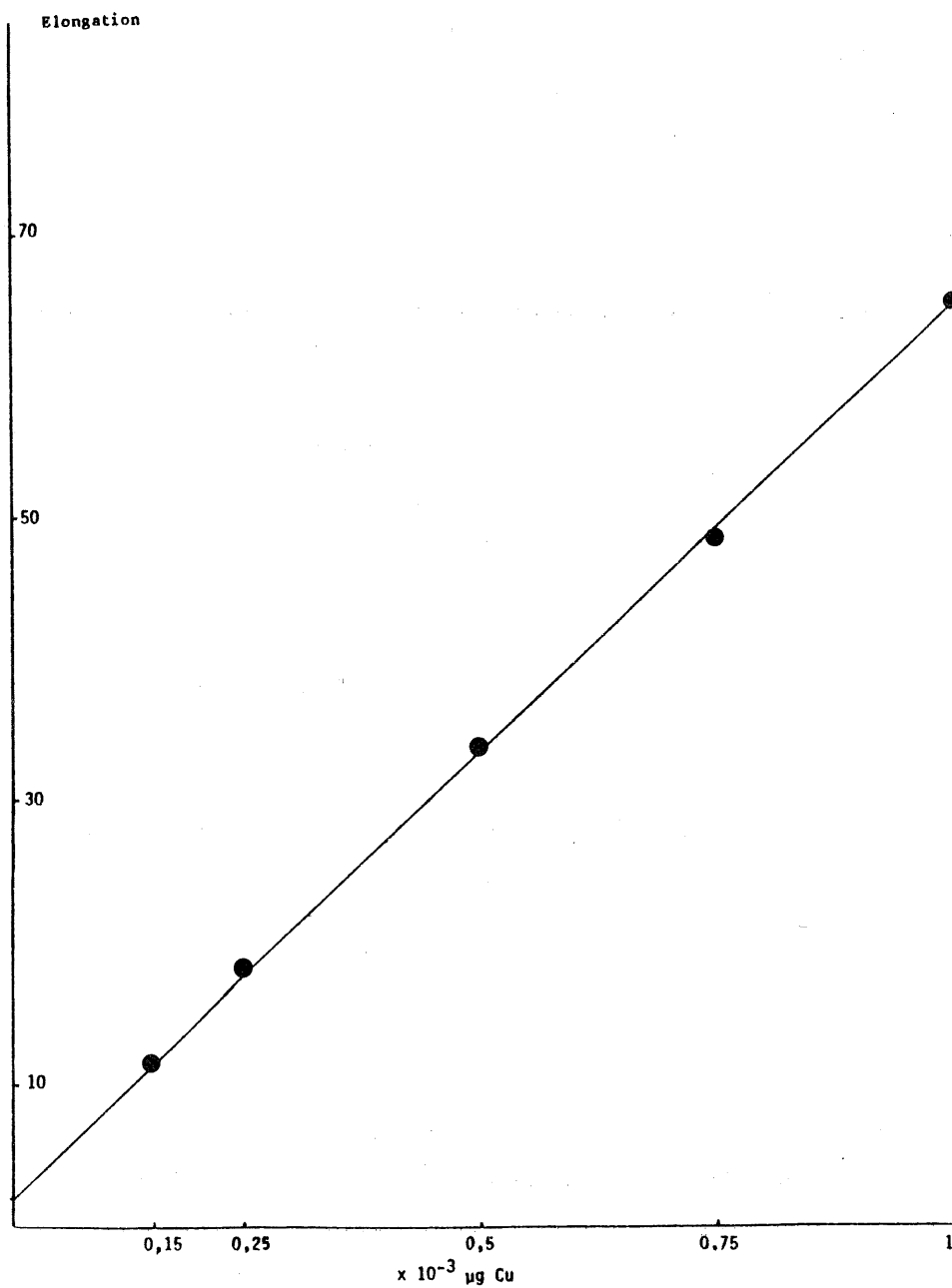


fig. 2.  
Courbe de dosage du cuivre



- Limite de détection :  $1 \times 10^{-10}$  g (soit pour 5 g de poisson non séché, dans 50 ml  $\rightarrow$  limite de détection : 0,1 ppm).

### 3.2.1.2.- Standardisation et dosages

- Solution stock de 1000  $\mu$ g Cu/ml

On pèse 0,5 g de Cu métal spectro-pur J.M. qu'on solubilise dans 10 ml d' HCl 50 % et 2,5 ml d' H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 %); porter ensuite à 500 ml dans un ballon jaugé avec de l' H<sub>2</sub>O bidistillée.

- Au départ de cette solution stock, par dilutions successives avec H<sub>2</sub>O bidistillée, on prépare une solution de 0,1  $\mu$ g Cu/ml (200 ml).

- Des solutions standards (100 ml , HNO<sub>3</sub> 5 %) contenant respectivement 0,015 — 0,025 — 0,050 — 0,075 — 0,1  $\mu$ g Cu/ml sont ensuite préparées au départ des dilutions précédentes.

- Blanc : HNO<sub>3</sub> 5 % .

- On injecte dans le four 10  $\mu$ l de chaque solution standard et on enregistre les hauteurs des pics correspondants.

- Ces données permettent le tracé d'une courbe standard jusqu'à  $1,0 \times 10^{-3}$   $\mu$ g Cu (voir figure 2).

- 10  $\mu$ l de la solution de l'échantillon sont injectés dans le four, on enregistre la hauteur du pic, son report sur la courbe standard renseigne la quantité de Cu correspondante et permet le calcul de la teneur.

### 3.2.2.- Plomb

#### 3.2.2.1.- Appareillage et conditions opératoires

- Perkin-Elmer 303 spectrophotomètre d'absorption atomique avec four HGA 70.

- longueur d'onde : 283 nm ;

- four : programme = 5 { séchage : 100°C (20 s)  
préchauffage : 490°C (20 s);

voltage d'atomisation 8 V  $\rightarrow$  température d'atomisation : 2200°C (20 s).

- Recorder readout : expansion : 3 .

- Enregistreur : 10 mV .

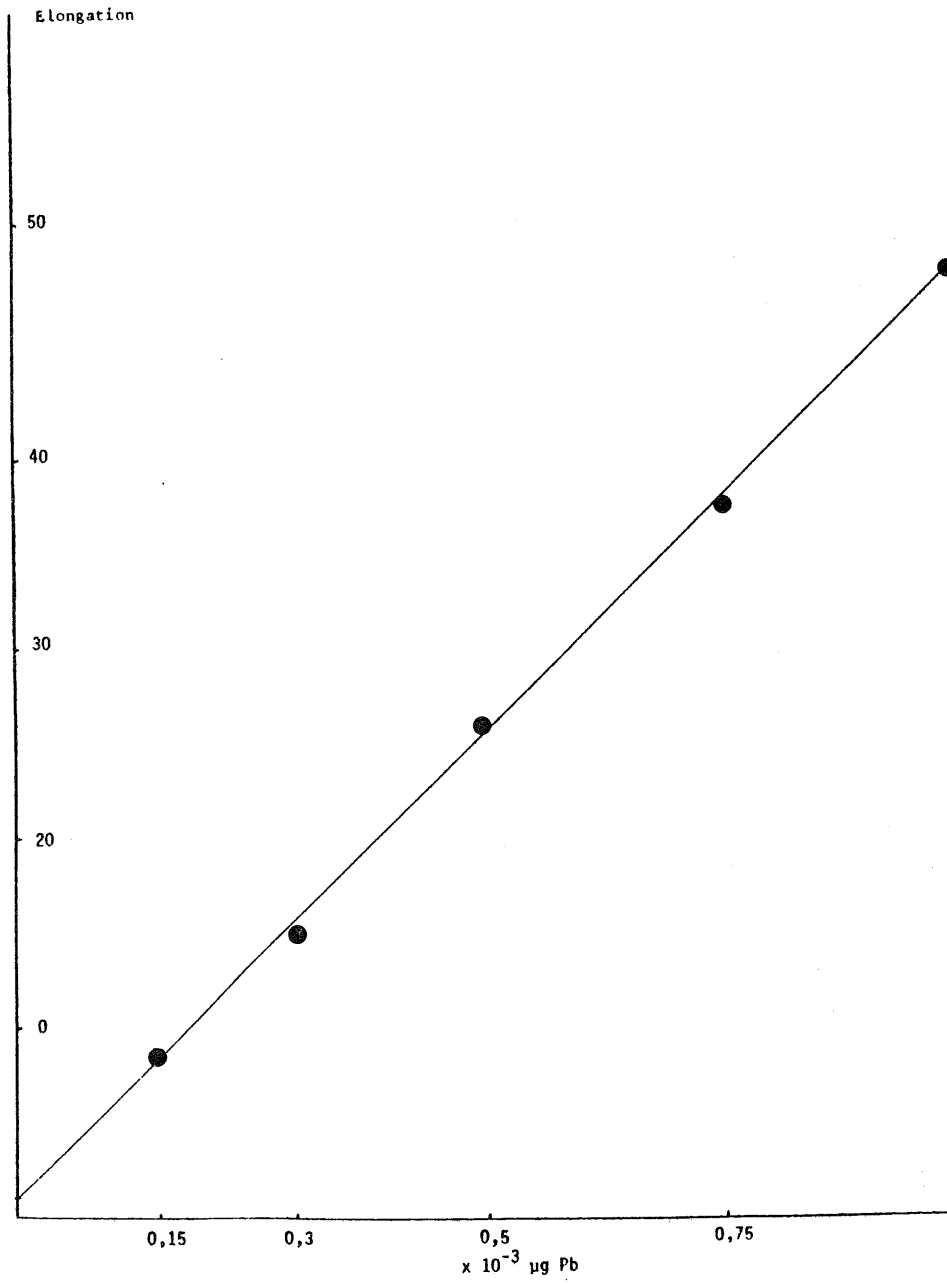


fig. 3.  
Courbe de dosage du plomb

- Limite de détection :  $1 \times 10^{-10}$  g (5 g de poisson dans 50 ml → limite de détection : 0,1 ppm).

### 3.2.2.2.- Standardisation et dosages

- Solution stock de 1000 µg Pb/ml

On pèse 0,79927 g  $Pb(NO_3)_2$  spectro-pur J.M. à solubiliser dans 50 ml d'  $HNO_3$  50 % ; porter ensuite à 500 ml dans un ballon jaugé avec de l'  $H_2O$  bidistillée.

- Des solutions standards de 0,015 — 0,03 — 0,05 — 0,075 — 0,1 µg Pb/ml -  $HNO_3$  5 % sont préparées à partir de la solution stock (idem Cu , voir ci-dessus).

- Blanc :  $HNO_3$  5 % .

- On injecte dans le four 10 µl de chaque solution standard et on enregistre les hauteurs des pics correspondants.

- Ces données permettent le tracé d'une courbe de dosage jusqu'à  $1 \times 10^{-3}$  µg Pb (voir figure 3).

- 10 µl de la solution de l'échantillon sont injectés dans le four; on enregistre la hauteur du pic, son report sur la courbe standard renseigne la quantité de Pb correspondante et permet le calcul de la teneur.

- Pour certains échantillons, il est nécessaire de faire les ajouts dosés à cause des interférences (Ca , K). L'abscisse à l'origine de la droite  $y = ax + b$  renseigne la teneur en plomb dans 10 µl de la solution de l'échantillon à moitié diluée.

### 3.2.3.- Zinc

#### 3.2.3.1.- Appareillage et caractéristiques de fonctionnement

- Perkin-Elmer 107 spectrophotomètre d'absorption atomique avec flamme acétylène (9 psig) - air (9 psig);

- longueur d'onde : 214 nm .

- Limite de détection : 0,05 µg Zn/ml (soit pour 5 g de poisson non séché, dans 50 ml → limite de détection de 0,5 ppm).

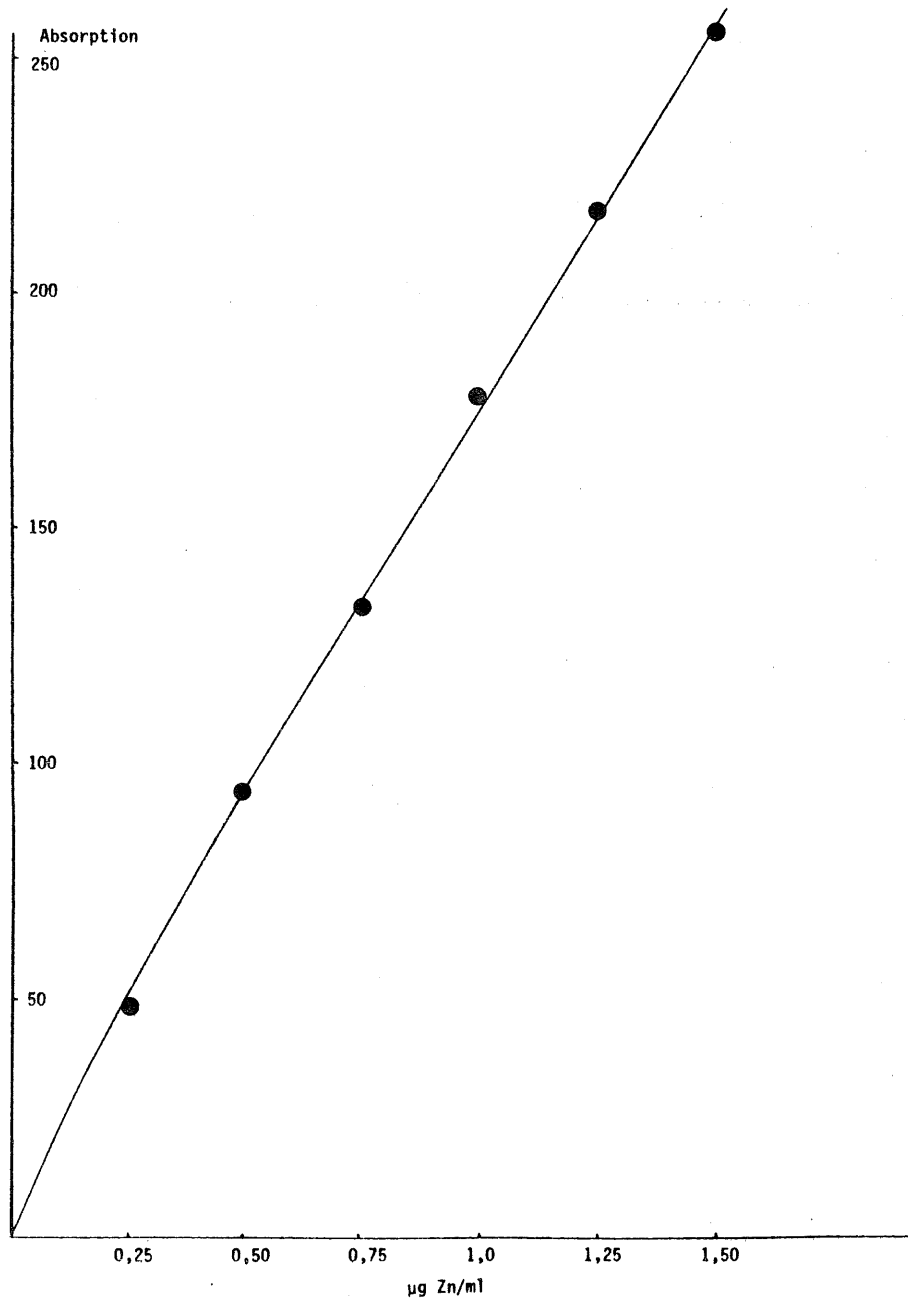


fig. 4.  
Courbe de dosage du zinc

### 3.2.3.2.- Standardisation et dosages

- Solution stock de 1000 µg Zn/ml

On pèse 0,5 g de Zn métal spectro-pur Merck p.a. qu'on solubilise dans 50 ml HCl 50 % ; porter ensuite à 500 ml dans un ballon jaugé avec de l' H<sub>2</sub>O bidistillée.

- Des solutions standards de 0,25 — 0,50 — 0,75 — 1,0 — 1,25 — 1,50 µg Zn/ml - HNO<sub>3</sub> 5 % sont préparées à partir de la solution stock (idem ci-dessus).

- Blanc : HNO<sub>3</sub> 5 % .

- Les solutions standards sont passées dans la flamme et donnent des valeurs d'absorption en fonction des concentrations.

- Ces données permettent le tracé d'une courbe de dosage jusqu'à 1,5 µg Zn/ml (voir figure 4).

- La solution de l'échantillon est aussi passée dans la flamme et sa valeur d'absorption reportée sur la courbe standard donne la concentration en zinc.

### 3.2.4.- Cadmium

#### 3.2.4.1.- Appareillage et caractéristiques de fonctionnement

- Perkin-Elmer 303 spectrophotomètre d'absorption atomique avec four HGA 70

- longueur d'onde : 229 nm ;

- four : programme = 4 { séchage : 100°C (20 s)  
préchauffage : 330°C (30 s);

voltage d'atomisation 8 V → température d'atomisation : 2200°C (20 s).

- Recorder readout : expansion : 3 .

- Enregistreur : 10 mV .

- Limite de détection :  $1 \times 10^{-11}$  g (soit pour 5 g de poisson non séché, dans 50 ml → limite de détection : 0,01 ppm).

- Il est fait en plus usage de la lampe au deutérium.

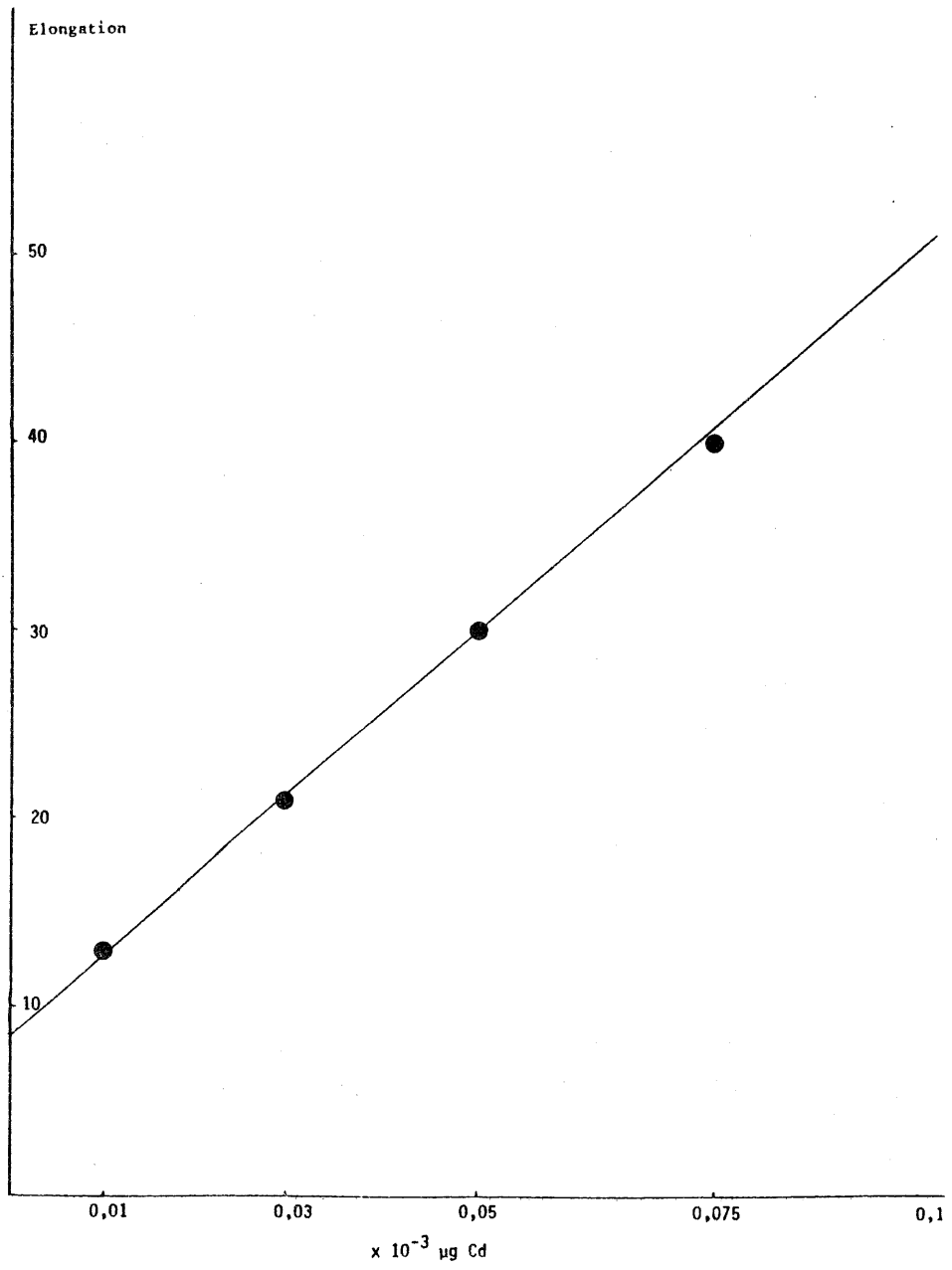


fig. 5.

Courbe de dosage du cadmium

3.2.4.2.- Standardisation et dosages

- Solution stock de 1000 µg Cd/ml

On pèse 0,5712 g CdO spectro-pur J.M. qu'on solubilise dans 50 ml HNO<sub>3</sub> 50 % ; porter ensuite à 500 ml dans un ballon jaugé avec de l' H<sub>2</sub>O bidistillée.

- Les solutions standards de 0,001 — 0,003 — 0,005 — 0,0075 — 0,01 µg Cd/ml - HNO<sub>3</sub> 5 % sont préparées à partir de la solution stock (idem ci-dessus).

- Blanc : HNO<sub>3</sub> 5 % .

- On injecte dans le four 10 µl de chaque solution standard et on enregistre les hauteurs des pics en fonction des concentrations.

- Ces données permettent le tracé d'une courbe de dosage jusqu'à  $0,1 \times 10^{-3}$  µg Cd (voir figure 5).

- 10 µl de la solution de l'échantillon sont injectés dans le four; on enregistre la hauteur du pic obtenu; son report sur la courbe standard donne la quantité de cadmium correspondante et permet le calcul de la teneur.

*N.B.* Au cas, où certaines solutions donnent des pics relativement hauts et dédoublés à l'amorce (interférences), les solutions seront diluées davantage pour éviter cet effet.





## Hoofdstuk II

### De opnamekinetiek van een bepaald substraat gemeten door een dynamische differentiële methode

door

W. BAEYENS

#### 1.- Inleiding

De assimilatie van nutriënten door fytoplankton kan in een chemische reaktor, zonder perturbatie van het ecosysteem, door middel van een differentiële spectrofotometer, op een snelle manier worden bepaald. Dit maakt mogelijk na te gaan of de relatie tussen opnamesnelheid en nutriëntconcentratie beantwoordt aan de Michaelis-Menten of een andere relatie.

Fytoplankton, per definitie mikroskopische algen die door de stroming worden meegevoerd, zijn één der voornaamste schakels in de voedselketen van het aquatisch milieu : zij dienen als voedingsbron voor de heterotrofe schakels zooplankton en bacteriën.

In het groeiproces van het fytoplankton spelen niet alleen de externe concentraties van de te assimileren stoffen (voornamelijk C , P , N , Si) een rol, maar eveneens de verhouding van de interne concentraties van dergelijke componenten.

De uptake van de elementen C , N , P gebeurt voornamelijk in de atoomverhouding 106 : 16 : 1 , gezien dit de normale scheikundige samenstelling is van het fytoplankton.

Verschillende auteurs [Caperon (1965); Dugdale (1967)] vonden een overeenkomst tussen de opnamekinetiek van een bepaald substraat en

de vergelijking van Michaelis-Menten, die een enzymatische reactie beschrijft.



$$\frac{d(ER)}{dt} = k_1(E)(R) - k_2(ER) - k_3(ER)$$

$$\text{stationnaire toestand : } \frac{d(ER)}{dt} = 0$$

$$(ER) = \frac{k_1(E)(R)}{k_2 + k_3}$$

$$(1) \quad V = \frac{d(P)}{dt} = k_3(ER) = \frac{k_1 k_3 (E)(R)}{k_2 + k_3}$$

zij de totale hoeveelheid enzyme  $E_0$  :

$$(E_0) = (E) + (ER) = (E) + k_1 \frac{(E)(R)}{k_2 + k_3} = (E) \left[ 1 + \frac{k_1(R)}{k_2 + k_3} \right]$$

$$(2) \quad (E) = \frac{(E_0)}{1 + \frac{k_1(R)}{k_2 + k_3}}$$

vervangen we  $(E)$  in vgl. (1) door vgl. (2) :

$$V = \frac{k_1 k_3 (R) (E_0)}{k_2 + k_3 + k_1 (R)}$$

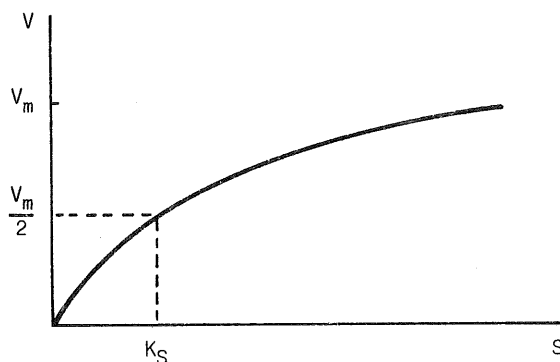
als  $R$  zeer groot is, dan is

$$k_1(R) \gg k_2 + k_3$$

zodat 
$$V_{\max} = k_3(E_0)$$

$$\text{of} \quad V = V_{\max} \frac{R}{\frac{k_2 + k_3}{k_1} + R} = V_{\max} \frac{R}{K_m + R}$$

Voor één nutriënt dat limiterend is of niet verzadigd aanwezig, terwijl al de anderen verzadigd aanwezig zijn, vonden Dugdale & McIsaac (1969) experimenteel de volgende uptake-substraat relatie :



$$V = V_{\max} \frac{S}{K_s + S}$$

Verband  $K_m$  en  $K_s$  : recent heeft men aangetoond dat de uptake van nutriënten een transportmechanisme door de cellulaire wand impliceert, ten gevolge van een negatieve concentratiegradiënt, en dus geen gewone diffusie is. De energiebron nodig voor dit transport is het ATP, geleverd door de fotofosforylatiecyclus. Er bestaat echter ook een nachtelijke uptake : de energie daarvoor is voornamelijk afkomstig van de ademhaling [Bates (1976)].

Het probleem dat zich in de Noordzee stelt is dat men zeer moeilijk zulke opnamekurven kan bepalen, omdat stalen men ongeveer dezelfde populatiesamenstelling en biomassa, waarin alle nutriënten behalve één verzadigd zijn, en waarin die ene limiterende nutriënt in een voldoende gespreid concentratiegamma voorkomt, bijna nooit verkregen worden. De menging in de Noordzee is zeer groot, verticale concentratiegradiënten zijn zeer klein, zelfs de horizontale gradiënten zijn klein.

Een methode om toch die opnamekurven en kinetische konstanten ( $V_{\max}$  en  $K_s$ ) te bepalen, is de chemische reaktor.

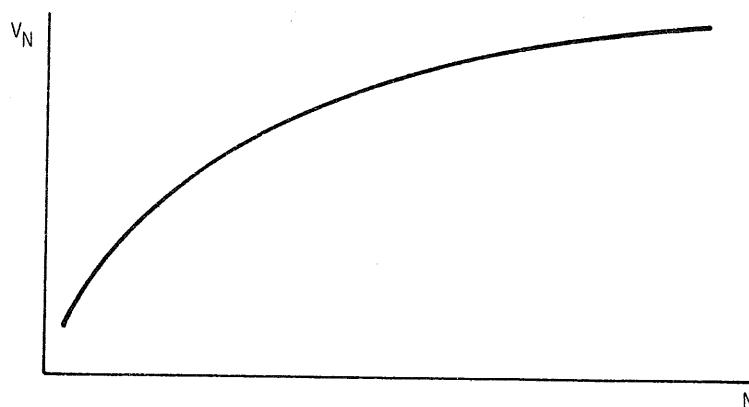
Harrison en Davis (1977) gebruikten een perturbatie-techniek om de nutriëntopnamesnelheden van natuurlijk fytoplanktonische populaties te meten.

Na prekoncentratie van de biomassa met een faktor 10, door omgekeerd filtreren, werd een controle gedaan van het aantal cellen, chlorofyl a, partikulaire stikstof en de nutriëntenconcentraties. Dit gekon-

centreerd staal werd in een thermostaat geplaatst (18°C) en door een lichtbron beschenen (intensiteit : 0,15 ly/min) met een fotoperiode van 12 h . Vervolgens lieten zij het staal evolueren tot één van de nutriënten, dit was steeds de stikstof bevattende nutriënt, de zero-koncentratie bereikte. Dan werd er een mengsel van alle nutriënten geïnjecteerd, zodanig dat alleen de nutriënt die de zerokoncentratie had bereikt, limiterend kon worden terwijl de anderen verzadigd bleven. Alle 10 à 30 minuten gedurende de lichtperiode werden  $\text{NO}_3^-$  ,  $\text{NO}_2^-$  ,  $\text{NH}_4^+$  ,  $\text{Si(OH)}_4$  en  $\text{PO}_4^{---}$  gemeten.  $\text{NO}_2^-$  en  $\text{NH}_4^+$  waren beiden steeds in zeer lage concentratie aanwezig, ze werden ook niet toegevoegd, zodat ze verwaarloosbaar waren ten opzichte van  $\text{NO}_3^-$  . Uit de concentratievermindering van  $\text{NO}_3^-$  in functie van de tijd bepaalden zij de relatie tussen de opnamesnelheid en de nitraatkoncentratie.

$$V_N = \frac{dN}{dt} \times \frac{1}{C}$$

N = nitraatkoncentratie; C = biomassakoolstof.

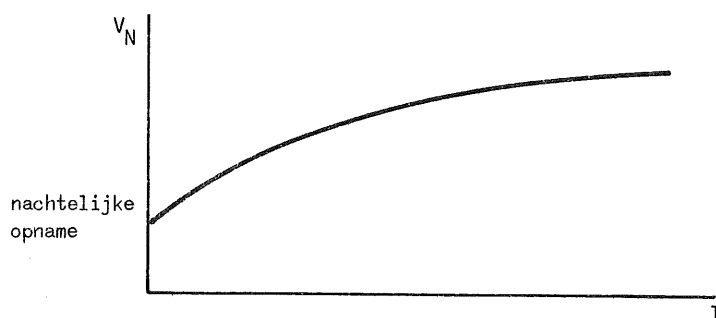


## 2.- Probleemstudie

1) - Stikstofopname : er zijn meerdere substanties,  $\text{NO}_3^-$  ,  $\text{NO}_2^-$  en  $\text{NH}_4^+$  , die als stikstofbron kunnen dienen. Voor  $\text{NO}_3^-$  en  $\text{NO}_2^-$  moet het transportproces echter vervolledigd worden door een reductieproces, dat

andere enzymen vereist (nitraat-reductase dat kan geïnhibeerd worden door  $\text{NH}_4^+$  als deze concentratie groter is dan een bepaalde waarde) en vanzelfsprekend meer energie [Mommaerts (1977)].

- Bekijkt men de opnamesnelheid van stikstof in functie van de lichtintensiteit, dan ziet men een nachtelijke opname, onder andere afhankelijk van de aanwezige hoeveelheid ATP.



Het is dus noodzakelijk een onderscheid te maken tussen  $\text{NH}_4^+$  en  $\text{NO}_3^-$ -opname. Zijn beiden aanwezig dan kan er opnameinterferentie optreden en bij hogere concentraties van  $\text{NH}_4^+$  zelfs inhibitie van  $\text{NO}_3^-$ -opname. De nachtelijke opname moet eveneens gevolgd worden en de voorraad ATP gecontroleerd.

2) Harrison bestudeert alleen de opname van de nutriënt die het eerst de zerokonzentratie bereikt. Hij kan dus bijvoorbeeld moeilijk met zijn perturbatietechniek de  $\text{PO}_4^{3-}$ -opname bestuderen.

3) Met deze perturbatietechniek heeft men geen stationnaire groei van de organismen (Harrison neemt zelfs de evolutie van de biomassa niet in beschouwing).

Nochtans is de opname functie van de biomassa :

$$V_N = \frac{1}{C} \times \frac{dN}{dt}$$

waar  $C$  is de totale hoeveelheid biomassa in koolstof.

Waarom is er geen konstante groei :

$$\mu = \mu_{\max} \left(1 - \frac{Q_0}{Q}\right) \quad \text{met} \quad Q = \frac{N}{C} \quad [\text{Droop (1970)}]$$

$Q_0$  is de minimale verhouding  $N/C$  om nog een groei van de biomassa te hebben. Deze interne poolverhouding wordt echter sterk gewijzigd gedurende het experiment. De externe uitputting van stikstof bijvoorbeeld leidt tot een daling van de interne  $N/C$  verhouding. Daarna injecteert men een grote hoeveelheid  $N$ , zodat  $Q$  terug zal stijgen.

*Om hoger genoemde problemen 2) en 3) op te lossen, wordt een dynamische differentiële methode voorgesteld.*

- Keuze van de te bestuderen nutriënt : men zorgt dat de concentraties van alle nutriënten waarvan men de opnamekinetiek wil bestuderen, verzadigd aanwezig zijn. De concentratie van de te bestuderen nutriënt laat men vervolgens in het reaktorvat dalen tot de gewenste concentratie. Op dat ogenblik voegt men langs de inlaat deze gewenste concentratie toe.

- Bepaling van de opnamesnelheid, zonder perturbatie van het ecosysteem, voor een konstante toename van de biomassa :

a) met de aanbrengh van een filtersysteem aan de uitgang van de reaktor zorgt men ervoor dat geen biomassa de reaktor verlaat;

b) men regelt de in- en uitlaatdebieten, die gelijk zijn, zodanig dat men met een differentiële spectrofotometer een klein verschil meet tussen de in- en uitgaande concentratie van de te bestuderen nutriënt;

c) uit het debiet en uit het concentratieverschil kan men de opnamesnelheid per tijdseenheid van de beschouwde nutriënt bepalen;

d) de biomassa in de reaktor kan men eveneens bepalen (turbidimeter ofwel concentratie aan partikulaire koolstof) zodat de biomassa-koolstof ( $C$ ) gekend is. Dan kan men de opnamesnelheid berekenen :

$$V_N = \frac{1}{C} \times \frac{dN}{dt} ;$$

e) de nutriëntconcentratie in het vat is eveneens gekend uit de inlaatconcentratie en het differentieel verschil tussen in- en uitlaatconcentratie.

De relatie tussen  $V_N$  en nutriëntconcentratie kan dan bepaald worden.

Zoals in de klassieke kinetika meten wij, voor de uitgekozen experimentele voorwaarden, de werkelijke ogenblikkelijke initiële snelheid, door middel van een minimalisering van de transformatiegraad (de concentraties aan in- en uitgang zijn zeer weinig verschillend, zowel voor de te controleren parameter als voor de overige nutriënten, terwijl de biomassa steeds aan een natuurlijk voorkomende waarde beantwoordt), hetgeen als gevolg heeft dat de faktor "stress" uitgeoefend op de bestudeerde populatie wordt uitgesloten, een feit dat in de zogenaamde perturbatietechniek uiterst moeilijk te controleren is.

De analytische toepassingen zijn elders vermeld.

Opmerking : Ook de relatie tussen  $V_N$  en lichtintensiteit kan, door te werken met verschillende lichtsterkten, op een analoge wijze bepaald worden.

### 3.- Referenties

- BATES, S.S. (1976). Effects of light and ammonium on nitrate uptake by two species of estuarine phytoplankton, *Limnol. Oceanogr.*, 5, 21(2).
- CAPERON, J.W. (1965). *The dynamics of nitrate limited growth of Isochrysis galbana populations*, Ph.D. Thesis, Scripps Institute of Oceanography, La Jolla, Calif.
- DROOP, M.R. (1970). Vitamin B12 and marine ecology. V. Continuous culture as an approach to nutritional kinetics, *Helgoländer wiss. Meeresunters.*, 20, 629-639.
- DUGDALE, R.C. (1967). Nutrient limitation in the Sea. Dynamics, identification and significance, *Limnol. Oceanogr.*, 12, 685-695.
- DUGDALE, R.C. and MacISAAC, J.J. (1969). The kinetics of nitrate and ammonia uptake by natural populations of marine phytoplankton, *Deep-Sea Research*, 16, 45-57.

HARRISON, P.J. and DAVIS, C.O. (1977). Use of the perturbation technique to measure nutrient uptake rates of natural phytoplankton populations. *Deep-Sea Research*, 24, 247-255.

MOMMAERTS, J.P. (1977). *Systeem benadering van een marien ecosysteem met de nadruk op fytoplankton* (in press), Thesis, Vrije Universiteit Brussel.



## Hoofdstuk III

### Studie der pesticiden in het water, in de sedimenten van de zee en de estuaria Identificatie en eliminatie der interferenties door massaspectrometrie

door

A. VANDERGHINSTE, G. VAN BINST en C. MORTELMANS

#### 1.- Inleiding

Sinds men meer belang is gaan hechten aan de talrijke gevaarlijke chemicaliën die in ons leefmilieu terecht komen, werd er naar gevoeliger en specifiekere methoden gezocht om deze stoffen op te sporen.

Tot voor kort was de gaschromatografie, zowel met universele als met specifieke detectoren, de meest gebruikte methode voor de analyse van organische pollutanten.

Nochtans werd een positieve identificatie, door de complexe samenstelling van de omgevingsstalen, steeds moeilijker. Daarbij stelden zich problemen wat betreft het detecteren van zeer kleine concentraties aan pollutanten.

Het gebruik van de gekoppelde gaschromatografie-massaspectrometrie (GC-MS) techniek in het pollutieonderzoek loste zowel het gevoeligheids- als het identificatieprobleem op. In zijn klassieke werking (Total Ion Detection) is de GC-MS een waardevol analysemiddel met een sensitiviteit die we kunnen vergelijken met deze van de GC vlamionisatiedetektor.

Gebruik makend van de massafragmentografische techniek, levert de GC-MS ons zeer specifieke informatie met een gevoeligheid van de orde van de GC electron capture.

Aldus komt men tot een kwalitatieve en kwantitatieve analyse door enerzijds slechts aandacht te schenken aan één (*Single Ion Detection*) of meer (*Multiple Ion Detection*) specifieke ionen en anderzijds gebruik te maken van de GC retentietijd van het produkt.

Het was duidelijk dat bij het analyseprobleem van organochloorpesticiden en PCB's in omgevingsstalen, meer bepaald planktonstalen, de techniek van de massafragmentografie zich opdrong.

#### Analyse van organochloor pesticiden en PCB's in omgevingsstalen

De grote moeilijkheid bij de identificatie en dosering van organochloorpesticiden bleek echter de aanwezigheid te zijn van de PCB's in omgevingsstalen. Inderdaad, in de gebruikte GC/EC techniek vertoonden deze PCB's een gelijkaardig analytisch gedrag als de organochloorpesticiden waardoor interferentie optraden bij de metingen.

Een oplossing die voor de hand scheen te liggen was de scheiding der aanwezige PCB's van de organochloorpesticiden, met het risico van verlies aan produkt door deze supplementaire behandeling. Deze pogingen bleken echter grotendeels onvoldoende daar de gebruikte methoden ofwel niet efficiënt waren (o.a. scheiding van pp' DDE en aldrine was niet mogelijk van de aanwezige PCB's), ofwel onderhevig bleken aan problemen van reproduceerbaarheid [ Armour en Burke (1970, 1971); Porter en Burke (1971)].

Als gevolg van deze moeilijkheden werd dan gedacht aan kwantitatieve doseringen van  $\Sigma$  PCB door chemische omzettingen langs dechlorering [Berg *et al.* (1972)] tot bifenyl of langs polychlorering [Hutzinger *et al.* (1972)] tot decachloorbifenyl. Beide methoden vertoonden echter ook nadelen. Immers, de dechlorering tot bifenyl scheen niet kwantitatief te verlopen en was afhankelijk van het aantal chlooratomen bevat in de respektievelijke isomeren [Oswald *et al.* (1974)].

De perchlorering tot decachloorbifenyyl en analyse langs GC [Armour (1973)] scheen de enige bruikbare procedure te zijn, doch met het nadeel dat alle informatie over de aanwezige PCB-isomeren en bijgevolg ook over hun eventuele effecten, verloren ging.

Het was dus duidelijk dat in dit analyseprobleem het gebruik van de gecombineerde GC/MS techniek [McFadden (1973)] zich opdrong door het feit dat geen zo'n grote zuiveringsprocedure (clean-up) vereist was als bij de tot nu toe toegepaste GC/EC methode [Bonelli (1971)].

Bovendien bleek dat bij gebruik van GC/MS-massafragmentografie de scheiding van organochloorpesticiden van de aanwezige PCB's niet vereist was. Bonelli (1973) had immers op die manier 10 ng pp' DDE gedetekteerd en gemeten in aanwezigheid van arochlor 1254.

Het ligt daarom in onze bedoeling in vooraf gelyofilliseerde planktonstalen enerzijds een aantal organochloorpesticiden te doseren en anderzijds enkele PCB's per isomerengroep te kwantifiëren.

## 2.- GC-MS-Massafragmentografie als analysetechniek

### 2.1.- Algemeen

Massafragmentografie is een techniek waarbij men de massaspektrometer gebruikt als hooggevoelige en selectieve detektor van een gas chromatograaf.

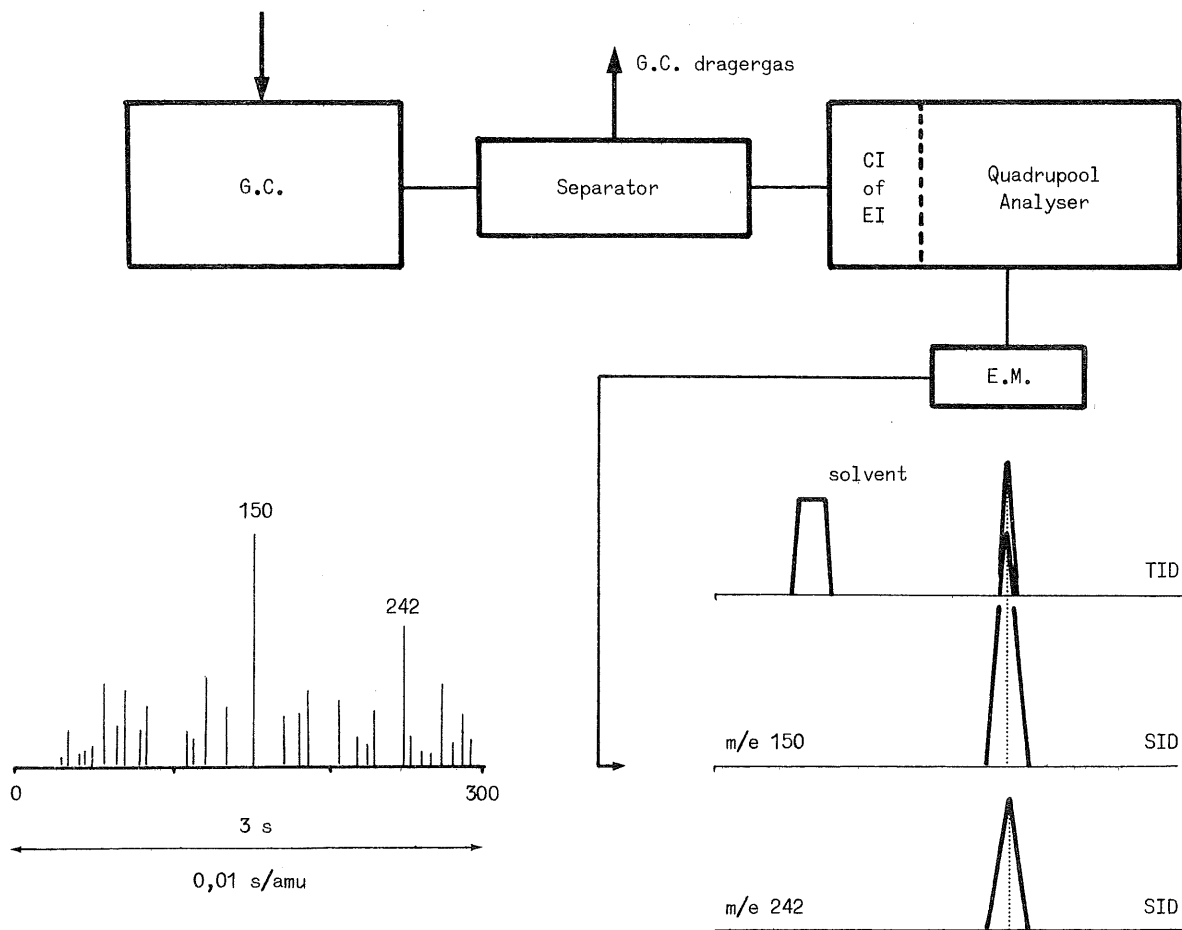
Om een duidelijk inzicht te krijgen in de massafragmentografie, situeren we deze methode in de algemene GC-MS techniek.

De verschillende componenten uit de GC kolom komen terecht in de ionenbron van de MS waar ionisatie plaats grijpt en men zo een reeks karakteristieke fragmenten bekomt.

Deze fragmenten, met verschillende m/e waarde, worden gescheiden door een quadrupool filtersysteem en gedetekteerd.

Omdat de detektie zeer snel gebeurt, wordt slechts een kleine fraktie van elk fragment geregistreerd.

Zo bijvoorbeeld : een component uit de GC wordt aan een scan onderworpen tussen  $m/e = 1$  en  $m/e = 300$  in 3 seconden, zodat slechts 0,01 seconde gebruikt wordt om een fragment met bepaalde  $m/e$  te registreren.



Gebruikte afkortingen

- EI : electron impact
- CI : chemical ionisation
- TID : total ion detection
- SID : single ion detection
- MID : multiple ion detection
- AMU : atomic mass unit
- EM : electron multiplier

fig. 1.

Nu we slechts geïnteresseerd zijn in bepaalde fragmenten, gaan we de GC-MS zo instellen dat enkel deze fragmenten gedetekteerd worden.

Inderdaad, door de volledige scantijd op I bepaald (SID) of meerdere (MID) fragmenten in te stellen, komt men tot een grote winst in gevoeligheid.

Tot nu toe werd de techniek der massafragmentografie meestal gekoppeld met GC/EI-MS techniek. Een verdere verfijning kon dan gebracht worden door de koppeling met de GC/CI-MS techniek, aangezien men over het algemeen in deze spektra intensere hoge massaïonen, die uiteraard specifiek zijn, aantreft ten opzichte van EI-spektrale gegevens, wat meteen een verhoging van de gevoeligheid betekent.

Het geheel wordt schematisch weergegeven in figuur 1 .

## 2.2.- Pesticiden en PCB analyse

### 2.2.1.- Apparatuur

#### - Finnigan 3200

GC/MS massabereik : 4-800

resolutie : minimaal 800 bij m/e 800

gevoeligheid :  $5 \times 10^{-11}$  g methylstearaat

S/N = 3/1 voor de  $M^+$  voor de direkte  
inlaat

$5 \times 10^{-9}$  g methylstearaat

S/N = 3/1 voor de  $M^+$  voor injectie  
via GC

scan : lineair 8 - 8000 amu/s

ionenbron : EI en CY

elektronenenergie : 5 - 200 eV

analysator : quadropool

separator : glazen éénstaps Jet separator

#### - Finnigan PROMYM (Programmable Multiple Ion Monitor)

aantal massa instellingen : 1-4

springtijd : 1 - 10 - 100 ms per ingestelde massa.

### 2.2.2.- Standaardprodukten

In de complexe gamma der pesticiden en PCB's moesten we, wat betreft de dosering, een selectie maken.

Vermits we ons onderzoek hebben gericht op analyse van planktonstalen, hebben we, aan de hand van metingen van andere onderzoeksgroepen [Lauwereys *et al.* (1972)], nagegaan welke pesticiden en arochloren men frekvent aantreft in dit soort stalen.

Anderzijds hebben we zelf de beperking opgelegd enkel organochloorderivaten in aanmerking te nemen.

Zo werden uiteindelijk 11 pesticiden en 2 arochloren weerhouden waarvan de dosering zal worden uitgevoerd.

#### 2.2.2.1.- Pesticiden

11 Standaardprodukten met zuiverheidsgraad  $\geq 99\%$  verdeeld door Riedel - De Haën A.G. in hun Pestanal ® reeks.

Tabel 1

	Komponent	Ref. Riedel-DeHaën
1	Lindaan	35734
2	Heptachloor	35731
3	Aldrin	35700
4	Heptachloorepoxide	35770
5	p p' DDMU	35818
6	p p' DDE	35766
7	Dieldrin	35719
8	Endrin	35728
9	p p' DDD	35768
10	o p' DDT	35724
11	p p' DDT	35723

1°) GC Retentietijden

Om de relatieve retentietijden van deze 11 componenten te bepalen werd een massachromatogram (TID) opgenomen. Hierbij werd de GC scheiding uitgevoerd op een kolom met volgende kenmerken : glazen U kolom; lengte 1,5 m ; inwendige diameter 1/4" ; 5 % OV<sub>1</sub>, 60/80 DMCS Chrom. W.

Opname omstandigheden

GC	MS
temp. kolom 200°	mass range : 60 tot 400
iso	electron energy : 70 eV
inj. 230°	electron multi : 2300 eV
helium : 25 ml/min	

temp. separator 230°  
transfer line 175°  
analyser 60°  
recorder : 2 V  
0,5 cm/min .

Tabel 2

Komponent	t <sub>R</sub>	
	mm	min
1	13	2'55"
2	23	4'56"
3	29	6'12"
4	37	7'48"
5	43	8'52"
6	55	11'21"
7	55	11'21"
8	62	12'42"
9	71	14'30"
10	75	15'14"
11	93	18'43"

Tabel 3

m/e	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
66			100 (B)								
79			51,2				100 (B)	31,4			
81				100 (B)				100 (B)			
82								31,6			
91			44,4								
100		100 (B)									
102		33,3									
107							6,7				
108							10,1				
109	100 (B)										
110	92,9										
165								54,6		47,8	98,0
176					42,9	42,9		9,1			
178								7,3			
181	54,8										
183	57,2			41,2							
185				32,8							
186			5,3								
199								15,0		15,7	22,0
212					100 (B)			6,8			17,1
214					35,7						
217	31,0		31,2								
219	44,1		26,4								
221	22,6										
235		15,4							100 (B)	100 (B)	100 (B)
236										15,7	15,2
237		8,8							72,7	69,6	70,3
238										10,9	
239										11,7	12,1
245								23,9			
246						100 (B)					
247					16,9	17,9					
248						71,4					
249					12,2						
251				22,4							
261			5,5					32,3			
263			9,9				7,0	51,2			
265			5,8				4,5	33,4			
270		7,1									
272		14,2									
276		11,7									
277							4,5				
282					42,9		4,2				
284					52,4						
316						32,2					
318						57,2					
320						39,3					
353				7,4							



## 2°) MS Spektra

Via het direkt inlaat systeem van de MS werden bij 70 eV de massaspektra van de 11 referenties geregistreerd. Per komponent werden 7 intense pieken weerhouden in tabel 3.

### 2.2.2.2.- Arochlören

Met de bedoeling een kwantitatieve bepaling van de aanwezige PCB's per isomerengroep uit te voeren, vroegen wij de "standaard" oplossingen aan van de arochlören 1254 en 1260 die door Webb en McCall (1973) werden voorgesteld als kwantitatieve standaarden en waarvan zij de juiste samenstelling hadden bepaald en gepubliceerd [Webb en McCall (1973)], dit door gebruik te maken van GC/EC en GC/MS-data technieken. Kleine hoeveelheden van deze gestandaardiseerde PCB mengsels werden door hogergenoemde auteurs bereidwillig aan ons laboratorium afgestaan.

Zoals blijkt hebben wij ons hier ook beperkt, wat de dosering betreft, tot de 2 meest voorkomende arochlören.

### 1°) GC Retentietijden

Opname van de masschromatogrammen (TID) van beide arochlören 1254 en 1260 en vergelijking van de retentietijden van de verschillende componenten met deze gemeten door Webb en McCall (1973), laat ons verder toe gebruik te maken van kwantitatieve en kwalitatieve bepalingen der verschillende componenten die door deze auteurs werden uitgevoerd.

Inderdaad, door vergelijking van de door ons gemeten retentietijden met deze aangegeven door voornoemde auteurs, is het mogelijk onmiddellijk de verschillende PCB's per isomerengroep te situeren in het chromatogram.

De opname omstandigheden van de massachromatogrammen zijn dezelfde als deze voor de verschillende pesticiden.

De resultaten van onze metingen samen met deze van Webb en McCall zijn weergegeven in tabellen 4 en 5.

Tabel 4

Samenstelling van Arochlor 1254

Komponent		Gewicht in %	Aantal Cl atomen *
Nr	t <sub>R</sub> * mm		
1	17	6,2	4
2	19	2,9	4
3	25	13,2	4 } 25 %
			5 } 75 %
4	29	17,3	5
5	33	7,5	5
6	36	13,6	5
7	43	15,0	5 } 70 %
			6 } 30 %
8	49	10,4	5 } 30 %
			6 } 70 %
9	58	8,4	6
10	68	1,8	6
11	80	1,0	7
Totaal		97,3 %	

\* t<sub>R</sub> : retentietijden door ons gemeten vanaf de injectie aantal Cl atomen : door de auteurs bepaald aan de hand van GC/MS data gegevens.

## 2°) MS Spektra

De 70 eV quadropool massaspektra van de verschillende componenten in de arochloren 1254 en 1260 werden opgenomen. Dit liet ons toe de resultaten van Webb en McCall (1973) in grote lijnen te bevestigen.

### 2.2.2.3.- PCB's

Uitgaande van de bevinding dat de massaspektra van elke isomeren-groep gelijkaardig waren en hetzelfde fragmentatiepatroon vertoonden, kozen wij, van de nu ongeveer 50 bestaande zuivere PCB isomeren

Tabel 5  
Samenstelling van Arochloor 1260

Komponent		Gewicht in %	Aantal Cl atomen *	
Nr	t <sub>R</sub> * mm			
1	24	2,7	5	
2	28	4,7	5	
3	35	3,8	5 } 60 %	
			6 } 40 %	
4	39	3,3	6	
5	41	12,3	5 } 15 %	
			6 } 85 %	
6	49	14,1	6	
7	52	4,9	6 } 50 %	
			7 } 50 %	
8	57	12,4	6	
9	65	9,3	6 } 10 %	
			7 } 90 %	
10	75	9,8	6 } 10 %	
			7 } 90 %	
11	89	11,0	7	
12	105	4,2	7	
13	118	4,0	8	
14	141	0,6	8	
15	163	1,5	8	
Totaal		98,6 %		

\* Cf. tabel 4.

Tabel 6

Aantal Cl atomen		Ref. Analabs Inc.
4	2,3,2',3'-tetrachlorobifenyyl	PC 4221 H
5	2,3,4,2',5'-pentachlorobifenyyl	PC 5321 R
6	2,4,6,2',4',6'-hexachlorobifenyyl	PC 6331 A
7	2,3,4,5,6,2',5'-heptachlorobifenyyl	PC 7525

(verdeeld door Analabs Inc) één isomeer uit elke isomerengroep die we aantreffen in de arochloren 1254 en 1260 (zie tabellen 4 en 5).

1°) GC Retentietijden

De opname van het masschromatogram (TID) van de 4 referentie PCB's van tabel 6 werd uitgevoerd in dezelfde omstandigheid als deze voor de pesticiden (tabel 2) en de arochloren (tabellen 4 en 5).

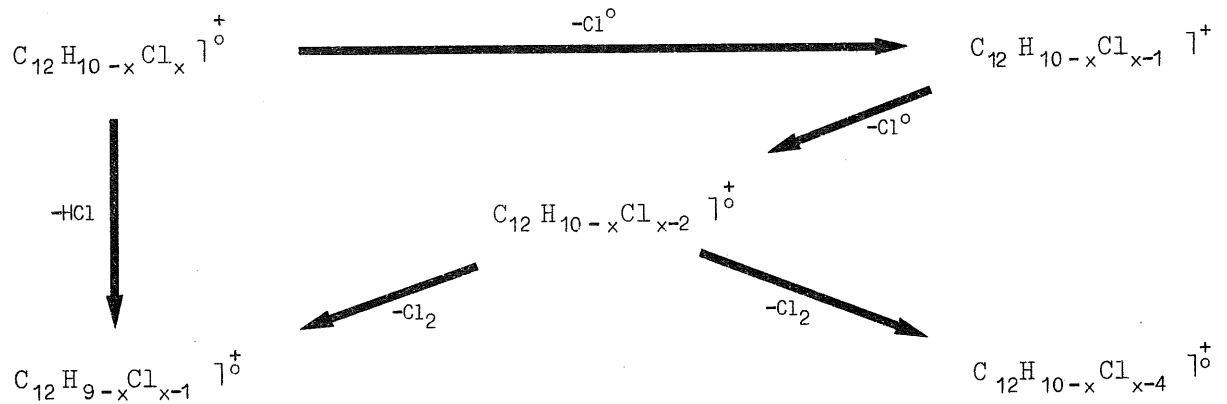
Tabel 7

PCB	tR mm
tetra	18
penta	30
hexa	54
hepta	86

2°) MS Spektra

De 70 eV quadrupool MS spektra van voornoemde 4 zuivere PCB's werden eveneens opgenomen.

De resultaten zijn weergegeven in volgende tabel 8. Om de duidelijkheid geven we vooraf het klassieke afbraakschema voor PCB's [Safe en Hutzinger (1971, 1972)].



Tabel 8

	m/e	hepta PC 7525	hexa PC 6331 A	penta PC 5321 A	tetra PC 4221 H
C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>7</sub>	398	52,8			
	397	16,5			
	396	96,1			
	395	18,3			
	394	100 (B)			
	393	12,8			
	392	46,2			
	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub>	364	5,8	29,7	
363		4,5	9,2		
362		10,9	66,0		
361		6,1	14,1		
360		10,6	100 (B)		
359		11,1	8,3		
358		6,3	50,0		
357		6,6	-		
C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub>	330	6,6	-	17,5	
	329	5,4	4,8	8,5	
	328	23,1	3,2	65,0	
	327	8,5	15,1	13,8	
	326	56,1	4,1	100 (B)	
	325	13,2	23,1	8,3	
	324	66,0	3,3	63,5	
	323	7,6	14,8	-	
	322	39,6	-	-	
C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub>	296	-	-	-	8,7
	295	8,2	-	-	6,5
	294	5,6	5,8	-	48,9
	293	7,4	4,5	3,2	10,6
	292	10,0	30,5	4,0	100 (B)
	291	5,3	10,5	21,0	11,5
	290	13,2	60,0	3,5	80,0
	289	7,9	7,0	15,0	-
	288	10,0	46,5	-	-

### 2.3.- Interferentieproblemen

Om tot een analyse *via* SID of MID over te gaan, komt het er nu op aan voor iedere component (t.t.z. 11 pesticiden en 4 PCB's) een specifiek massafragment te kiezen.

In sommige gevallen, wanneer er verschillen zijn in retentietijden kan men eenzelfde SID-instelling nemen voor verschillende componenten.

Het spreekt vanzelf dat het begrip interferentie relatief is. Daarom werd door ons aangenomen dat we slechts van interferentie kunnen spreken indien er een overlapping is van meer dan 10 % .

### 2.3.1.- Pesticiden onderling

Uitgaande van de gegevens vermeld in tabel 3, kunnen we tot een eerste vooropstelling overgaan :

Tabel 9

Komponent		Gekozen massafragment	t <sub>R</sub> * mm
1	Lindaan	181	13
2	Hepta	235	23
3	Aldrin	263	29
4	Hepo	251	37
5	pp' DDMU	212	43
6	pp' DDE	246	55
7	Dieldrin	263	55
8	Endrin	263	62
9	pp' DDD	235	71
10	op' DDT	235	75
11	pp' DDT	235	93

\* Cf. tabel 2

Aan de hand van deze eerste selectie hebben we de interferentie praktisch nagegaan door, *via* instelling op de respektievelijke massafragmenten, SID uit te voeren op een gekend mengsel van de 11 componenten.

Anderzijds was het mogelijk door gebruik te maken van MID/3 kanalen met 2 injecties deze 11 pesticiden te detekteren.

### 2.3.2.- PCB's onderling

Rekening gehouden met de gegevens van tabellen 4, 5 en 8 kwamen we tot volgende samenvatting.

Tabel 10

PCB		Gekozen fragment	t <sub>R</sub> mm
hepta		394	52 ↓ 105
	2,3,4,5,6,2',5'-heptachlorobifenyl	394	86
hexa		360	35 ↓ 75
	2,4,6,2',4',6'-hexachlorobifenyl	360	54
penta		326	24 ↓ 49
	2,3,4,2',5'-pentachlorobifenyl	326	30
tetra		292	17 ↓ 25
	2,3,2',3'-tetrachlorobifenyl	292	18

Alhoewel er in verschillende gevallen overlapping is wat betreft retentietijden werd deze interferentie opgelost door een geschikte keuze van het massafragment.

### 2.3.3.- Pesticiden en PCB's

Op basis van de gegevens vermeld in tabellen 9 en 10 is er geen interferentieprobleem bij de dosering van pesticiden en PCB's (per groep) in mekaars aanwezigheid.

Ter bevestiging van deze vaststelling werden nochtans een reeks testen uitgevoerd.

In de eerste plaats werd *via* instelling van de gekozen fragmenten voor de PCB's (tabel 10) tot SID overgegaan op de 11 pesticiden. Daarnaast werden de vooropgestelde fragmenten voor de pesticiden gebruikt om SID te doen op de arochloren 125<sup>4</sup> en 1260.

In beide gevallen stelden we een interferentie vast beneden de 5 % voor stalen in hetzelfde concentratiegebied.

#### 2.4.- Gevoeligheidstesten

Vooraleer over te gaan tot dosering scheen het ons noodzakelijk de detektiegrenzen voor de verschillende componenten te bepalen.

We stelden hierbij een signaal-ruisverhouding van 3 als limiet. De resultaten geven we weer in volgend overzicht.

Tabel 11

Komponent	m/e	SID	MID/3 kanalen
Lindaan	181	50 pg	100 pg
Heptachloor	235	1 ng	10 ng
Aldrin	263	1 ng	5 ng
Heptachloorepoxide	251	1 ng	10 ng
pp' DDMU	212	1 ng	10 ng
pp' DDE	246	1 ng	5 ng
Dieldrin	263	5 ng	10 ng
Endrin	263	10 ng	20 ng
pp' DDD	235	5 ng	20 ng
pp' DDT	235	1 ng	10 ng
pp' DDT	235	5 ng	20 ng
2,3,2',3'-tetrachlorobifenyyl	292	1 ng	-
2,3,4,2',5'-pentachlorobifenyyl	326	1 ng	-
2,4,6,3',4',6'-hexachlorobifenyyl	360	1 ng	-
2,3,4,5,6,2',5'-heptachlorobifenyyl	394	1 ng	-

In sommige gevallen liggen deze detektielimieten tamelijk hoog. Dit is eenvoudig te verklaren door het feit dat niet voor alle componenten een fragment kon weerhouden worden, gezien de interferenties met grote relatieve intensiteit.

Het verschil in detektiegrens tussen SID en MID metingen is te wijten aan het verschil in scantijd per fragment tussen de twee methoden.



## 2.5.- Dosering

### 2.5.1.- Pesticiden

Van de 11 weerhouden componenten werden standaardoplossingen (in n-hexaan) gemaakt.

Aan de hand van deze gekende standaarden is het mogelijk *via* SID een juiste dosering van deze verschillende pesticiden uit te voeren.

### 2.5.2.- PCB's

Vooropgesteld dat we de PCB's per isomergroep willen doseren, werden eveneens een reeks oplossingen van de 4 PCB standaarden gemaakt.

Op basis van deze gekende concentraties kunnen we *via* SID de verschillende groepen doseren.

## 3.- Recovery

Deze stap wordt vanzelfsprekend beheerst door het type van pesticide of PCB en de aard van het staal.

Ze moet tenminste 80 % efficiënt zijn en voldoende selektief om slechts een minimale eropvolgende clean-up te vereisen.

Bovendien mogen de gebruikte reagentia in geen geval interfereren met de te doseren componenten.

De voor de hand liggende methode om organische produkten af te scheiden uit vaste stoffen is de soxhletextraktie die hier dan ook werd gebruikt met n-hexaan (Für Rückstandanalyse, Riedel - De Haën A.G.).

Verdere technische gegevens van deze extrakties :

- soxhlet : quickfit EX 5/53
- kolf : 500 ml
- extraktiehuls : M 603 (Carl Schleicher)  
28 x 120 mm (vooraf blanco geëxtraheerd)
- solvent : 250 ml n-hexaan

- extraktieduur : 24 uur .

Het extrakt wordt vervolgens met rotavapor geconcentreerd tot 1 ml en wordt zo gezuiverd in de volgende clean-up stap.

Om de efficiëntie van deze werkwijze te controleren werden enkele planktonstalen met gekende concentratie aan pesticiden en PCB's behandeld volgens deze methode.

Dit liet ons toe een rendement van 90 à 95 % te bepalen voor de recovery.

#### 4.- Clean-up

Voor men tot een kwantitatieve pesticidendosering kan overgaan, moet het extrakt over het algemeen een zuivering ondergaan. Zelfs in het geval dat een zeer selektieve extraktiemethode werd gebruikt, is meestal nog een bijkomende zuivering nodig omdat doorgaans storende componenten werden mee geëxtraheerd.

In grote lijnen zouden we de bestaande clean-up procedures kunnen indelen in 4 groepen :

1. solventverdeling;
2. adsorptie chromatografie;
3. volatilisatie;
4. gelpermeatie.

Hetgeen ons interesseert is een methode op punt te stellen met volgende eigenschappen :

- eenvoudigheid;
- minimaal gebruik aan kontaminerende solventen van produkten;
- hoog rendement aan pesticiden en PCB's;
- minimaal rendement aan onzuiverheden;
- reproduceerbaarheid.

Uiteindelijk zal het, naast de aard van het staal, de doseringsmethode zijn die de te volgen clean-up procedure zal bepalen.

Door gebruik te maken van de GC-MS-massafragmentografie als de-  
tektiemethode, volstaat meestal een zeer beperkte clean-up.

Inderdaad, door de selektieve piekkeuze voor elk te doseren pes-  
ticide is de kans, om in het gezuiverde staal een kontaminant te vinden  
met hetzelfde massafragment, zeer klein.

- Het komt er hoofdzakelijk op aan dat het staal na de clean-up
- opgelost is in een kleine hoeveelheid solvent;
  - een minimale bevuilding van de GC kolom veroorzaakt.

#### Gevolgde methode

Een eenvoudige clean-up *via* kolomchromatografie, scheen ons de  
meest voor de hand liggende methode. Overwegingen van praktische aard  
speelden bij deze keuze een belangrijke rol.

Beschouwen we even de voornaamste factoren die een kolomchromato-  
grafie bepalen :

1. kolom
  - lengte
  - diameter
2. vaste fase
  - aard en aktiviteit
  - korrelgrootte
  - hoeveelheid
3. elutiesolvent
  - aard
  - hoeveelheid

Deze verschillende parameters in beschouwing genomen en rekening  
gehouden met het felt dat we een optimale clean-up wensen bij gebruik  
van een minimale hoeveelheid solvent, werden een reeks testen uitgevoerd  
op pesticidenstalen mat gekende samenstelling. Een overzicht hiervan is  
weergegeven in tabel 12.

Uitstekende resultaten werden bekomen met het type kolom aangeluid  
met \* t.t.z. met volgende kenmerken :

- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> akt. II-III Merck 1097
- lengte 3,5 cm
- diameter 0,5 cm
- 1 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Tabel 12

Met n-hexaan als elutiesolvent

Vaste fasen	Kolom		
	Lengte (cm)	Diam. (cm)	
SiO <sub>2</sub> 30-70 mesh merck 773	}	2	0,8
Florisol 100-200 mesh Fluka 46386		4	0,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> akt. I type 507c Fluka 06300		6	0,8
		7	0,5
		3,5	0,5 *
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> akt. II-III merck 1097		2	0,5

- cluens n-hexaan (Für Rückstandanalyse, Riedel - De Haën A.G.).  
Het elutiepatroon van deze kolom ziet er uit als volgt.

Tabel 13

Elutievolume	Komponenten (zie tabel 1) in %										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ml											
0-5	45	55	60	51	48	58	45	41	40	51	47
6-10	40	42	34	38	41	38	41	47	57	39	51
11-15	10	-	-	7	3	-	6	8	-	-	-
16-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Teruggevonden %	95	97	94	96	92	96	92	96	97	90	98

Aan de hand van gekende arochloorstalen 1242, 1245, 1254 en 1260 werd deze clean-up procedure, voor wat betreft de PCB's, met positief resultaat nagegaan.

## 5.- Metingen

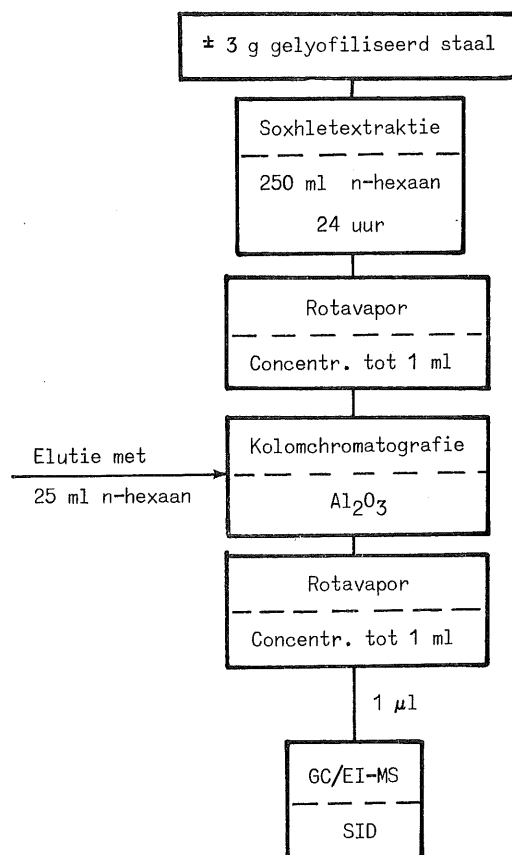
De metingen werden uitgevoerd op een aantal planktonstalen, genomen in de Noordzee met een 250  $\mu$  planktonnet, tijdens de vaarten van september 1973, april-mai 1974, juni 1974, september 1974.

Vooraf gelyofiliseerd, worden de stalen als dusdanig gebruikt in de analyse.

In de meeste gevallen was er onvoldoende staal voor handen (gemiddeld 0,2 g per punt).

Met de bedoeling de door ons voorgestelde analysemethode te testen, werden deze kleine hoeveelheden samengevoegd tot kwantiteit die dosering toeliet ( $\pm$  3 g minimaal).

Deze samengevoegde stalen worden vermeld onder de referenties I tot X.



De resultaten zijn weergegeven in µg/g gelyofiliseerd staal (tabel 14).

Tabel 14

Ref.	Totaal gewicht	Pesticiden *											PCB-groepen				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	tetra	penta	hexa	hepta	
I	1,95 g	0,09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
II	3,55 g	0,25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01	0,06	0,04	-
III	3,25 g	0,14	-	-	-	-	0,28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
IV	4,91 g	0,08	-	-	0,25	-	0,22	-	-	-	-	-	-	0,03	0,08	0,06	-
V	3,95 g	-	-	-	-	-	0,30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VI	3,85 g	0,13	-	-	-	-	0,20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VII	3,05 g	0,09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,08	0,10	0,12
VIII	3,28 g	0,30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,05	0,09	0,08
IX	4,05 g	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,03	0,06	0,04	-
X	3,80 g	0,20	-	-	-	-	0,35	-	-	-	-	-	-	niet bepaald			
L706	7,13 g	0,18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,04	0,08	0,08	0,06
L737	3,99 g	0,22	-	-	-	-	0,30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
L713	1,66 g	0,18	-	-	0,15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
702	1,71 g	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
544	5,63 g	0,10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,05	0,08	0,08
527	7,53 g	0,06	-	-	-	-	-	-	-	0,30	0,22	0,10	0,05	0,10	0,08	-	

\* Zie tabel 1.

Algemene opname omstandigheden

GC

5 % OV<sub>1</sub> 60/80 DMCS Chrom. W

glazen kolom

lengte 1,5 m

I.D. 1/43

remp. kolom 200°

iso

inj. 230°

He : 25 ml/min

MS  
Emission 25 mA  
Collector 23 mA  
Ion volume current -  
Ion energy 6 à 8 V  
Electr. energy 70 V  
Extr. volts 4 à 8  
Collect. volts 35,6  
Lens volts 40  
Electron Multi 2400 V  
3 s/scan

temp. separator 230°  
transfer line 175°  
analyser 60°  
Recorder 0,5 V  
0,5 cm/min .

## 6.- Besluiten

Door het klein aantal metingen is het onmogelijk een algemeen besluit te trekken wat betreft de aanwezigheid van pesticiden en PCB's in zee, mikroörganismen zoals plankton al werden de componenten lindaan en pp' DDE naast de verschillende PCB isomeren in de meeste stalen teruggevonden.

Belangrijk is nochtans de methode die door ons op punt gesteld werd waarbij het mogelijk is, naast een aantal pesticiden, de PCB isomeren-groepen te doseren.

Anderzijds biedt de GC-MS-massafragmentografie het voordeel dat men deze techniek eenvoudig kan uitbreiden tot andere te doseren componenten in omgevingsstalen.

Daarbij kan er een belangrijke winst in gevoeligheid en selectiviteit bekomen worden door het EI systeem te vervangen door een chemische ionisatie bron (CI).

Het scheen ons interessant deze plus-punten even afzonderlijk te behandelen :

- andere omgevingsstalen

het spreekt vanzelf dat, mits een aangepast recovery en clean-up, de door ons toegepast analysetechniek kan aangewend worden voor andere omgevingsstalen.

- andere pesticiden en PCB's

het ligt voor de hand dat deze analysemethode zich niet beperkt tot de door ons vooropgestelde 11 pesticiden en 4 PCB-groepen. Op analoge manier kan het interferentieprobleem onderzocht worden voor wat betreft andere pesticiden en PCB-groepen.

- hogere gevoeligheid en selectiviteit

is de combinatie GC/EI-MS als wel gevestigde analytische techniek bekend [Watson (1969)], dan is de combinatie GC/CI-MS als techniek een vrij recente ontwikkeling [Arsenault *et al.* (1970); Schoengold en Munson (1970)].

In deze werkwijze wordt het dragergas, gebruikt in het GC-gedeelte, gewoonlijk aangewend als reaktiegas voor de chemische ionisatie, waardoor zowel dragergas als eluent onmiddellijk in de bron van de massaspektrometer gebracht worden zonder gebruik te maken van een separator.

Meestal gebruikt men methaan als dragergas alhoewel GC-MS verre van beperkt is tot dit gas.

Het groot voordeel van CI-massaspektrometrie is het feit dat we in het spektrum de base peak meestal terugvinden op de  $M + 1$  of  $M - 1$  waarde eerder dan op lagere waarden zoals dit het geval is bij EI spektra. Daarbij omvat de  $M + 1$  of  $M - 1$  piek over het algemeen meer dan 50 % van het totaal aantal ionen [Finnigan *et al.* (1974)] hetgeen een belangrijke winst in gevoeligheid en selectiviteit betekent in de door ons op punt gestelde analyse methode.



7.- Referenties

- ARMOUR, J.A. (1973). *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, 56, 987.
- ARMOUR, J.A. en BURKE, J.A. (1970). *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, 53, 761.
- ARMOUR, J.A. en BURKE, J.A. (1971). *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, 54, 175.
- ARSENAULT, G.P., DOLHUN, J.J. en BIEMAN, K. (1970). *Chem. Comm.*, 1542.
- BERG, O.W., DIOSASY, P.L. en REES, G.A.V. (1972). *Bull. Environm. Contam. Toxicol.*, 5, 312.
- BONELLI, E.J. (1971). *Computer-controlled GC/MS for the analysis of polychlorinated biphenyls*, American Laboratory.
- BONELLI, E.J. (1973). *Anal. Chem.*, 44, 603.
- FINNIGAN, R.E., KNIGHT, J.B., FIES, W.F. en DAGRAGNANO, V.L. (1974). *Mass. Spec. in Biochem. and Med.*, 313.
- HUTZINGER, O., SAFE, S. en ZITKO, V. (1972). *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 2, 95.
- LAUWEREYS, M., VLERICK, N., ROELANT, A. en VERCRUYSSSE, A. (1972). CIPS-Technical Report, Chim. Pest.-Synth. 01.
- McFADDEN, W. (1973). *Techniques of combined GC/MS-applications in organic chemistry*, Wiley, New York.
- OSWALD, E.O., ALBRO, P.W. en MCKINNEY, J.D. (1974). *J. Chromatographie*, 98, 363.
- PORTER, M.L. en BURKE, J.A. (1971). *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, 54, 1426.
- SAFE, S. en HUTZINGER, O. (1971). *Chem. Comm.*, 466.
- SAFE, S. en HUTZINGER, O. (1972). *J. Chem. Soc. Perkin Transact.*, 1, 686.
- SCHOENGOLD, D.M. en MUNSON, B. (1970). *Anal. Chem.*, 42, 1811.
- WATSON, J.T. (1969). In : *Ancillary techniques of gas chromatography*, L.S. Ettre en W.H. McFadden, eds, Wiley Interscience, New York, p. 145.
- WEBB, R.G. en McCALL, A.C. (1973). *J. Chromatogr. Sci.*, 11, 366.



## Chapitre IV

### Détermination du Cu , Pb , Cd et Zn dans l'eau de mer par voltamétrie (ASV)

#### Une première approche au problème de la spéciation des métaux lourds dans l'eau de mer

par

G. DUYCKAERTS et G. GILLAIN

Travail basé sur les résultats de G. Duyckaerts, G. Gillain, L. Machiroux (Laboratoire de Chimie analytique, U. Lg) et D. Janssen (Analytische Scheikunde, V.U.B.).

#### 1.- Introduction

De nombreuses publications récentes se rapportent à différentes méthodes de détermination de métaux lourds dans l'eau de mer [Dyrssen *et al.* (1972)] : comme les concentrations sont en général très faibles, dans la gamme du  $\mu\text{g}/\ell$  , une étape de préconcentration s'avère souvent indispensable (coprécipitation, extraction par solvant, échangeur anionique, échangeur de chélation) et à cause de la présence de fortes concentrations salines, certaines méthodes comme l'analyse par activation exigent la séparation préalable des constituants majeurs. Nous limiterons,

en ce qui nous concerne, notre étude aux quatre métaux lourds suivants : cuivre, plomb, cadmium et zinc. A côté du fait que la concentration de ces métaux lourds est extrêmement faible ( $\mu\text{g}/\ell$  ou moins) ce qui signifie que la contamination pendant la récolte des échantillons et leur analyse (filtres, verrerie, réactifs chimiques, poussières atmosphériques, etc., ou bien encore pertes pendant la conservation ou le transport des échantillons) peut nous conduire à des valeurs non significatives, en particulier lorsque des étapes de préconcentration sont nécessaires, ce problème analytique déjà si complexe peut encore se compliquer étant donné que ces métaux se présentent dans le milieu aqueux marin sous différentes formes particulières : formes solubles comme  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{CuOH}^+$ ,  $\text{CuOHCl}$ ,  $\text{CuCO}_3$ ,  $\text{CuCl}^+$ , formes complexées avec les acides aminés ou associées avec la matière organique et inorganique en suspension [Dyrssen *et al.* (1974)].

Il n'est dès lors pas surprenant que les résultats trouvés dans la littérature soient tellement diversifiés suivant la technique analytique utilisée, même lorsque ces résultats sont obtenus dans le même laboratoire à partir du même échantillon, les divergences étant dues en ordre principal au fait que chaque méthode quantifie l'une ou l'autre de ces espèces chimiques. La situation est encore plus mauvaise lorsque les résultats se rapportent à des techniques différentes d'échantillonnage et de conservation. Néanmoins, ainsi que cela est souligné dans de nombreuses publications récentes [Laitinen (1974)], la compréhension et l'évaluation de la pollution par les métaux exige du chimiste analyste non seulement la connaissance des concentrations globales dans la phase aqueuse, le plancton, les autres organismes, les sédiments, mais encore dans chaque compartiment considéré la distribution en espèces ou formes particulières sous lesquelles le métal se présente. Sans nul doute, ceci représente une tâche énorme pour l'analyste [Dyrssen (1972, 1974); Laitinen (1974)].

Parmi les méthodes d'analyse pluriélémentaires qui peuvent être prises en considération pour les métaux lourds du type de ceux qui nous

intéressent, on peut citer l'activation neutronique, la spectrométrie de masse, la spectrométrie d'émission d'arc, d'étincelle et de flamme, ou encore le dosage voltamétrique par dissolution anodique. Nous avons adopté, de même que bien d'autres auteurs [Whitnack (1961, 1964); Sinko et Dolezal (1970), Maechi (1965), Ariel *et al.* (1964), Naumann et Schmidt (1971), Baric et Branica (1967), Whitnack et Sasselli (1969), Ariel et Eisner (1963), Odier et Pichon (1963), Florence (1972), Nikelly et Cooke (1957), Le Meur et Courtot-Coupez (1973)], la dernière technique mentionnée pour différentes raisons : l'équipement est relativement simple et peu coûteux, la méthode n'exige pas une étape préalable de concentration ou de séparation des sels majeurs ce qui signifie la minimalisation des risques de contamination pendant l'analyse. Par ailleurs, comme cela est exposé plus loin, cette méthode présente l'avantage de permettre une approche relativement simple, quoique peut-être grossière, à la résolution du problème de la spéciation des métaux lourds dans le milieu marin.

## 2.- Echantillonnage, stockage et filtration des échantillons

Les échantillons d'eau de mer ont été collectés au moyen d'une pompe centrifuge dont le corps est constitué de "teflon"; ces échantillons sont transvasés dans des bouteilles en polythène, réfrigérés rapidement à  $-40^{\circ}\text{C}$  et maintenus à une température de  $-20^{\circ}\text{C}$  tout au long de la période préanalytique.

Nous avons observé, de même que beaucoup d'autres auteurs l'avaient fait précédemment [Robertson (1968a,b)], que des échantillons d'eau de mer conservés dans des bouteilles en polythène à température ordinaire et au pH de l'eau de mer, accusaient une perte non négligeable dans les teneurs en métaux lourds, probablement par adsorption sur les parois des récipients (tableau 1).

La conservation à température ordinaire après acidification par HCl (pH = 1) ou à  $-20^{\circ}\text{C}$  sans acidification préalable ne semble pas

Tableau 1

Dates	Cu ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )	Pb ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )	Cd ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )	Zn ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )	Conditions
19- 1 -72	30,2	5,5	1,7	76	Temp. ordinaire pH = 8
21- 1 -72	13,2	2,6	1,0	39	
1-7-71	17,6	7,0	0,20	84,5	Conservation à - 20° pH = 8
8-9-71	18,2	6,4	0,19	91	
21- 1 -72	19,5	6,6	0,22	80	
18- 1 -72	30	5,5	1,0	66	Temp. ordinaire pH = 1
20- 3 -72	29	5,3	1,0	68	
26- 6 -72	30	5,8	1,2	65	

(dans ce domaine de concentration) entraîner une perte appréciable même après plusieurs mois.

Tous nos échantillons ont été stockés à - 20°C ; avant analyse ils sont alors *rapidement* dégelés et filtrés sur filtre Millipore de porosité 0,22  $\mu\text{m}$  . Ici également, il est important de prélever les filtres [Tolg (1972), Burrel (1972)] au moyen de 100 ml d'une solution  $10^{-2}$  molaire d'EDTA, avant de procéder à la filtration de l'eau de mer (tableau 2). La teneur en métaux lourds dans les filtres *bruts*

Tableau 2

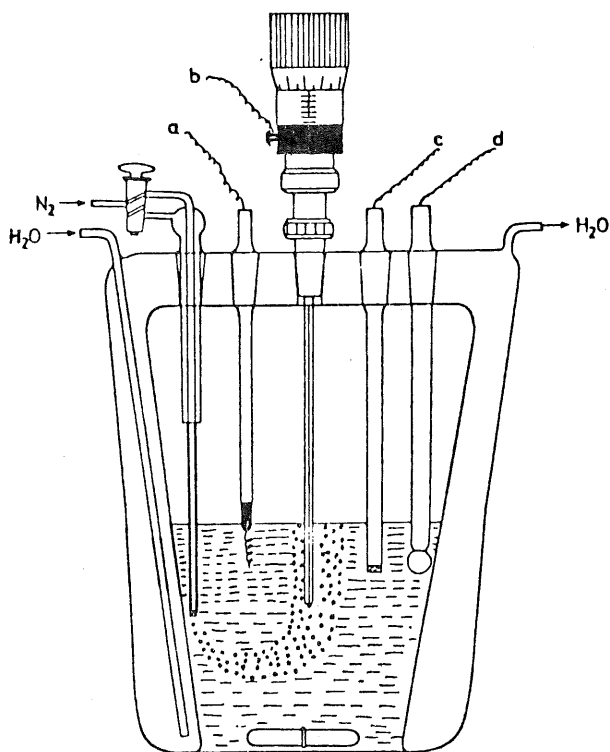
	$\mu\text{g}$ Cu	$\mu\text{g}$ Pb	$\mu\text{g}$ Cd	$\mu\text{g}$ Zn	Poids des filtres millipores (mg)
Analyse des filtres millipores non lavés	1,15	0,01	0,01	0,52	82
	1,25	0,50	0,05	0,91	83
	3,0	0,06	0,32	19,7	83,4
	1,25	0,01	0,22	0,30	83
	2,3	0,07	0,23	0,27	83,4
Filtres millipores lavés avec EDTA	0,01	0,005	0,02	0,01	83

a été déterminée par la méthode voltamétrique de dissolution anodique après minéralisation dans un four à micro-onde en présence d'oxygène activé et dissolution du résidu dans 2 ml d' HCl de grade "suprapur".

### 3.- Instrumentation

La détermination de quatre métaux lourds s'effectue par la méthode voltamétrique par redissolution anodique sur le filtrat frais, au moyen d'une électrode de mercure dite à goutte pendante (HMDE).

Les essais ont été réalisés à l'aide de l'unité électronique (E.S.A. Multiple Anodic Stripping Analyzer, Model 2014, U.S.A.) per-



a : électrode de travail  
b : électrode de mercure à goutte pendante

c : électrode de référence, type argent, chlorure d'argent  
d : électrode de verre

fig. 1.

mettant l'emploi de quatre cellules simultanément : elle contient quatre unités pour l'électrolyse et une unité pour l'étape de redissolution. Au lieu d'employer la cellule originale du fabricant contenant une cathode de mercure de grande surface recouverte de graphite, nous avons préféré adopter une cellule plus élaborée avec une cathode à goutte de mercure (HMDE).

La figure 1 schématise notre cellule de mesure composée d'une électrode à goutte pendante du type Metrohm, une électrode de travail en platine et une électrode de référence du type argent-chlorure d'argent. L'électrode de verre incorporée au montage se justifie au cours de nos essais effectués à différents pH. La température de la

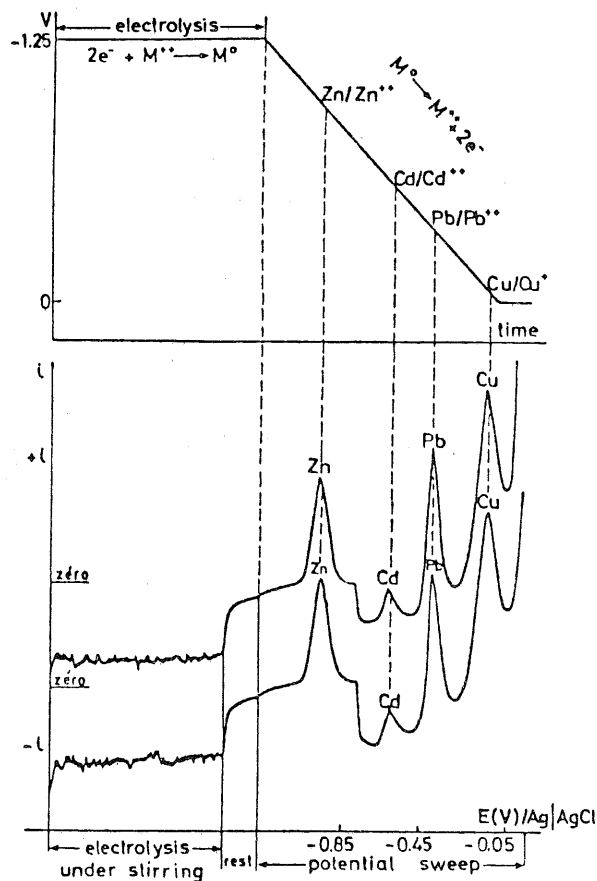


fig. 2.



cellule est maintenue constante à 25°C au moyen d'un thermostat. Les détails de procédure seront plus facilement compréhensibles en se référant à la figure 2.

La cellule contient 30 ml de solution; la distance entre l'électrode de mercure et le barreau de l'agitateur magnétique est de 25 mm. Le diamètre de la goutte est de 0,76 mm. Après barbotage d'azote très pur à travers la solution durant au moins 30 minutes dans le but de déplacer l'oxygène dissous, on commence l'électrolyse à potentiel constant soit -1,25 volt par rapport à l'électrode de référence, l'agitateur magnétique était réglé à vitesse constante de 550 tours par minute; l'électrolyse est poursuivie pendant un temps - mesuré avec précision - qui varie de 10 à 15 minutes suivant la concentration des métaux à déterminer.

Après ce temps, l'agitation est arrêtée et une minute plus tard, les métaux concentrés dans la goutte de mercure sont redissous par voltamétrie linéaire à une vitesse constante de 200 mV par minute. La concentration des quatre éléments à doser est déterminée par la méthode dite d'addition standard, le volume de la solution du standard interne étant chaque fois ajusté au domaine de concentration à évaluer. L'équipement décrit ci-dessus nous permet de réaliser en moyenne l'analyse de douze échantillons par jour avec un seul opérateur.

#### 4.- Reproductibilité de la méthode

La reproductibilité de la méthode a été testée sur des échantillons d'eau de mer en reproduisant l'analyse cinq fois et en effectuant deux enregistrements après chaque renouvellement de la solution. Les résultats sont résumés au tableau 3.

Tableau 3

Nombre	Cu ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )	Pb ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )	Cd ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )	Zn ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )
1	3,0	5,1	1,25	5,2
2	2,8	5,7	1,35	4,5
3	3,0	5,6	1,55	4,8
4	2,9	6,1	1,5	4,4
5	2,6	6,1	1,45	5,0
Déviatiun standard (%) pour une limite de confiance 95 %	7,0	8,5	13	6.5

5.- Influence du pH sur les résultats [Duursna et Seven Huysen (1966),  
Mancy (1971)]

Comme nous l'avons mentionné plus haut, les métaux lourds dans l'eau de mer filtrée peuvent être distribués en différentes espèces chimiques solubles et peut-être simultanément aussi être distribués sur de la matière particulaire organique ou inorganique qui traverse les filtres.

La distribution entre ces espèces chimiques dépendant du pH de la solution et la *vitesse* de réduction sur la goutte de mercure étant différente de l'une à l'autre espèce chimique considérée, on doit s'attendre à une influence du pH sur les résultats analytiques. Cette influence est illustrée dans la figure 3.

Les résultats ont été obtenus en portant d'un échantillon d'eau de mer préalablement acidifié et progressivement neutralisé par addition de NaOH. Comme l'ont montré Dyrssen et Wedbory (1974), les formes complexées des métaux lourds se manifestent plus volontiers au sein de la matière détritique *particulaire*, même lorsque les quantités de matière organique *dissoutes* sont relativement importantes. Une importante partie de cette matière particulaire reste évidemment sur le

Hauteur de pic en mm

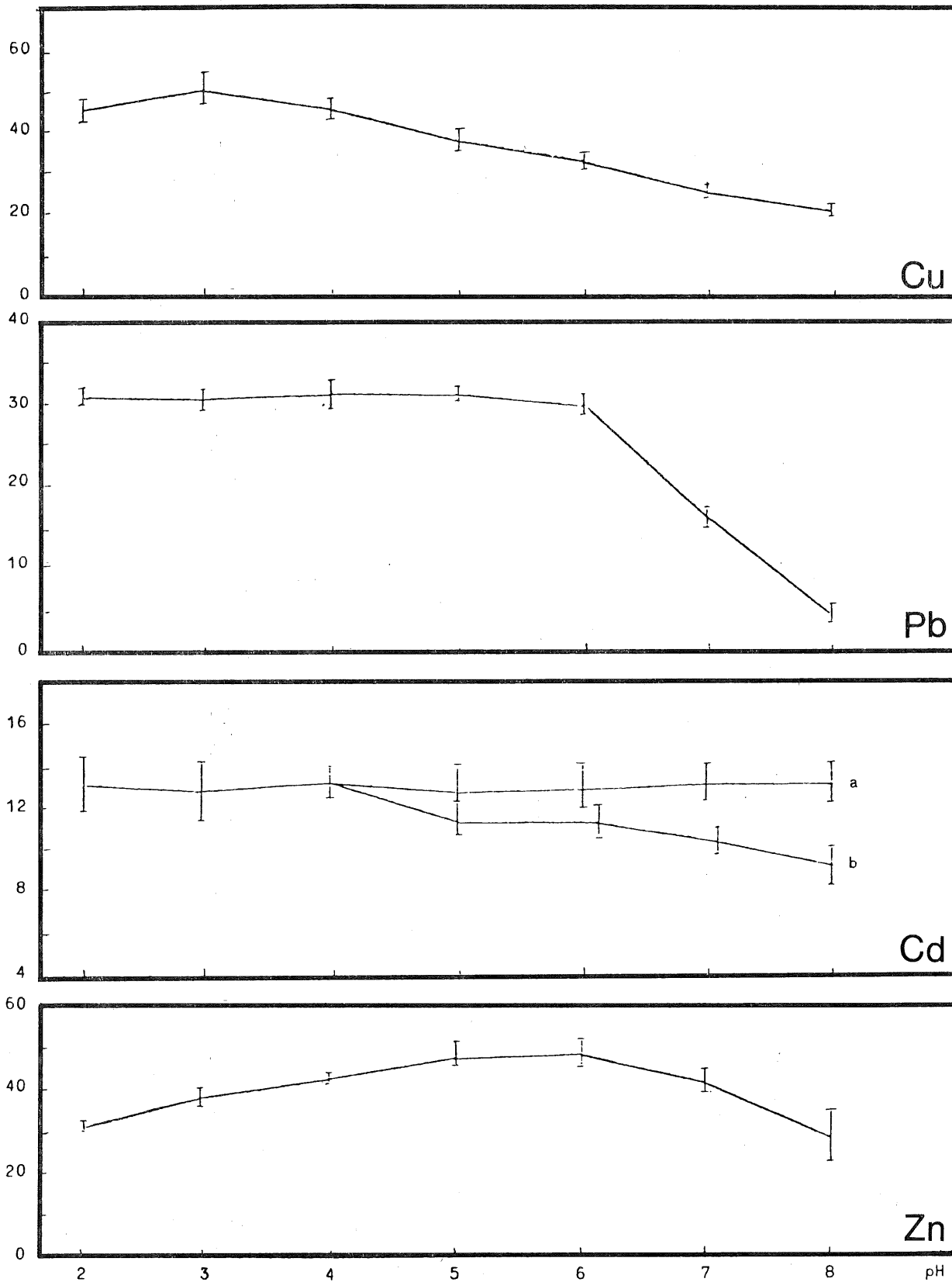


fig. 3.

filtre, mais il est certain qu'une partie non négligeable se retrouve dans le filtrat. En ce qui concerne le solde des espèces solubles, nous devons considérer outre les ions libres en solution, tous ceux qui sont complexés par des ligands organiques ou inorganiques en solution. Les auteurs mentionnés ci-dessus ont évalué le pourcentage de spéciation pour la partie inorganique de ces complexes (tableau 4).

Tableau 4

Pourcentage de spéciation au pH naturel de l'eau de mer

Complexe	Cu	Pb	Cd	Zn
M <sup>++</sup>	0,7	4,5	1,8	16,1
MOH <sup>+</sup>	3,7	10,2	-	2,3
MHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-	1,4	-	0,3
MCO <sub>3</sub>	21,6	0,4	0,2	3,3
MSO <sub>4</sub>	-	0,5	0,2	1,9
MF <sup>+</sup>	-	-	-	-
MCl <sup>+</sup>	5,8	18,9	29,2	44,3
MCl <sub>2</sub>	1,6	42,3	37,5	15,4
MCl <sub>3</sub>	0,7	9,2	27,9	1,7
MCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,5	3,6	-	2,3
MOHCl	65,2	8,8	2,9	12,5
MBr <sup>+</sup>	-	0,15	0,2	-

A propos de la figure 3, il faut remarquer que le comportement diffère pour les quatre cations : entre les limites d'erreurs, la concentration de cadmium donnée par cette méthode est plus ou moins indépendante du pH entre 2 et 8, un résultat qui n'est pas tellement surprenant puisque les chlorocomplexes sont les constituants majeurs (dans certains échantillons, néanmoins une baisse avec le pH est observée).

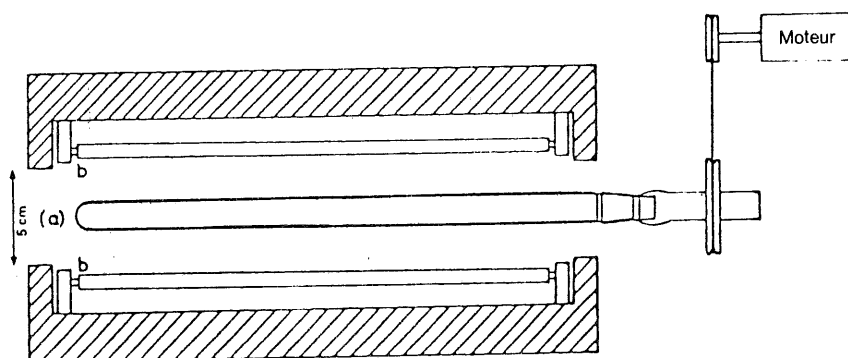
Pour le plomb et le cuivre, on observe une décroissance progressive de la quantité mesurée avec une hausse du pH ; celle-ci est peut-être plus ou moins reliée au pourcentage d'hydroxychlorocomplexes.

La courbe pour le zinc semble, à première vue, plus surprenante. Il faut cependant considérer que la chute avec l'augmentation de l'acidité est très probablement due à une interférence progressive avec la réduction du proton à - 1,25 volt .

A côté des effets mentionnés, il est raisonnable de penser que cet accroissement de la teneur en métaux lourds observée pour le cuivre, le plomb et le zinc par acidification de l'eau de mer est dû en ordre principal à la dissociation des complexes organiques.

Dans le but de donner une idée, l'évaluation restant au niveau brut de première approximation, de l'importance relative des complexes labiles par rapport aux espèces solubles qui sont réductibles au pH de l'eau de mer, nous avons décidé de réaliser, pour chaque échantillon soumis à l'analyse, une évaluation des quatre cations respectivement à  $\text{pH} = 3$  et  $\text{pH} = 8$  .

#### 6.- Effet de l'irradiation aux ultra-violets



(a) Tube de quartz contenant l'échantillon d'eau de mer à  $\text{pH} = 1$   
(b) Lampes germicides TUV

fig. 4.

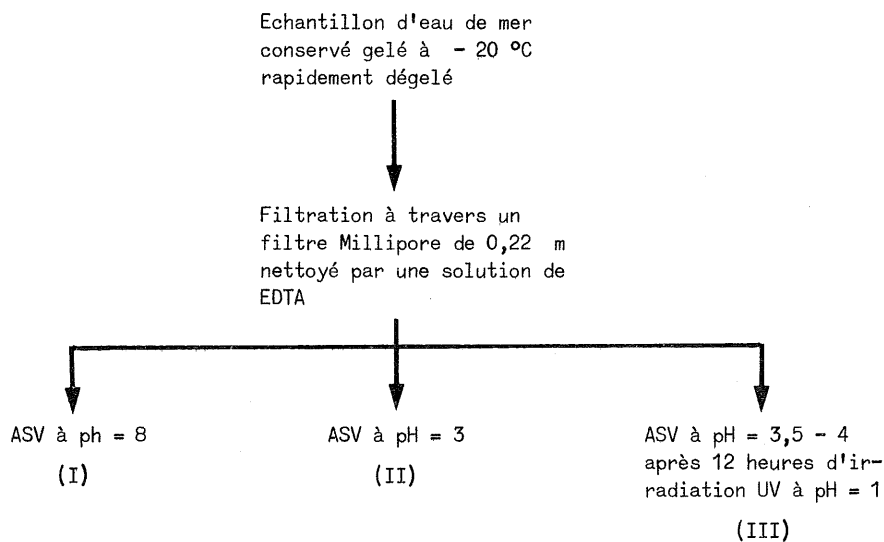
Système d'irradiation UV

Armstrong a montré que l'irradiation de l'eau de mer par de la lumière ultraviolette donne lieu à la décomposition du matériel organique [Johnston (1964), Pocklington (1971)] avec libération d'ions métalliques complexés [Armstrong *et al.* (1968)]. Nous avons dès lors décidé d'analyser encore en complément les échantillons après irradiation de 12 heures sous un tube germicide TUV de 30 watts ; les 30 ml d'échantillon sont contenus dans un tube de quartz de 15 mm de diamètre tournant lentement (figure 4); pH de l'échantillon = 1 .

Comme nous le verrons plus tard, la teneur en métaux lourds observée par voltamétrie par dissolution anodique (ASV) en milieu acide augmente systématiquement après irradiation UV \* .

#### 7.- Schéma d'analyse

Les considérations ci-dessus nous mènent au schéma d'analyse suivant :



\* Certains auteurs proposent la destruction préalable à l'acide persulfurique des ligands organiques qui masquent une fraction plus ou moins importante du contenu en métaux lourds Noakes et Wood (1961); Slowey, Jeffery et Wood (1967) .

Les trois résultats I, II et III exprimés en  $\mu\text{g}/\ell$  nous permettent de faire une estimation grossière de la spéciation des métaux dans l'eau de mer filtrée [Rozhanskaya (1970), William (1969), Baka et Ryther (1969)]; la fraction correspondante au résultat (I) sera appelée arbitrairement "espèce ionique"; la différence entre les concentrations de (II) et (I) représente la fraction correspondante aux métaux liés sous forme de complexes faibles au pH de l'eau de mer : nous indiquons cela par "cations faiblement complexés" et finalement la fraction donnée par la différence (III) - (II) est appelée "cations fortement complexés". La figure donnée par (III) représente évidemment la concentration maximum de métaux dissous que nous pouvons détecter par notre méthode d'analyse.

#### 8.- Références

- ARIEL, M. and EISNER, U. (1963). *J. Electroanal. Chem.*, 5, 362-374.
- ARIEL, M., EISNER, U. and GOTTESFELDS, S. (1964). *J. Electroanal. Chem.*, 7, 307-314.
- ARMSTRONG, F.A.J., WILLIAM, P.M. and STRIEKLAND, J.B.H. (1966). *Nature*, 211, 481-483.
- BARIC, A. and BRANICA, M. (1967). *Limnol. Oceanog.*, 1, 4-8.
- BURREL, D.C. (1972). *Proc. third Intern. Atom. Spectr. Cong.*, Paris, 409-428.
- DUURSNA, E.K. and SEVEN HUYSEN, W. (1966). *Netherlands of Sea Res.*, 31, 95-106.
- DYRSSEN, D., PATTERSON, C., UI, J., WEICHART, G.F. (1972). *A guide to Marine Pollution*, compiled by E.D. Goldberg, Chapter 3, *Inorganic Chemicals*, 41-48, Gordon and Breach Science Publishers, New York.
- DYRSSEN, D. and WEDBORG, M. (1974). *Equilibrium Calculations of the Speciation of Elements in Sea Water*, in *The Sea*, vol. 5, 181-195, edited by E.D. Goldberg, A. Wiley Interscience, New York.
- FLORENCE, J. (1972). *J. Electroanal. Chem.*, 35, 237-245.

- JOHNSTON, R. (1964). *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, **44**, 87-109.
- LAITINEN, H.A. (1974). *Analyst*, **99**, 1011-1018.
- LE MEUR, J.F. et COURTOT-COUCPEZ, J. (1973). *Bull. Soc. Chim. France*, 929-935.
- MACCHI, G. (1965). *J. Electroanal. Chem.*, **9**, 299-304.
- MANCY, K.H. (Editor), (1971). *Instrumental Analysis for Water Pollution Control*, Ann. Arbor, Science Publishers, Mich.
- NAUMANN, R., SCHMIDT, W. (1971). *Z. Anal. Chem.*, **257**, 337-340.
- NIKELLY, J.G. and COOKE, W.D. (1957). *Anal. Chem.*, **29**, 933-939.
- NOAKES, J.E. and WOOD, D.W. (1961). *Deep Sea Res.*, **8**, 121-130.
- ODIER, M. and PICHON, V. (1963). *Anal. Chim. Acta*, **55**, 209-220.
- POCKLINGTON, R. (1971). *Nature*, **230**, 374-375.
- ROBERTSON, D.E. (1968a). *Anal. Chem.*, **40**, 1067-1072.
- ROBERTSON, D.E. (1968b). *Anal. Chim. Acta*, **42**, 533-536.
- SINKO, I. and DOLEZAL, J. (1970). *J. Electroanal. Chem.*, **25**, 299-306.
- SLOWEY, J.F., JEFFERY, L.M., WOOD, D.W. (1967). *Nature*, **214**, 377-378.
- TOLG, G. (1972). *Talanta*, **19**, 1489-1521.
- WHITNACK, G.C. (1961). *J. Electroanal. Chem.*, **2**, 110-115.
- WHITNACK, G.C. (1964). *Polarography 1964, Proceeding of the third international conference Southampton*, vol. 1, edited by G.J. Hills.
- WHITNACK, G.C. and SASSELLI, R. (1969). *Anal. Chim. Acta*, **47**, 267-274.



TROISIEME PARTIE

DISTRIBUTION DES ELEMENTS POLLUANTS AU SEIN DE LA COLONNE D'EAU

VUE SYNTHETIQUE

par

J. HENRIET



## Chapitre I

### Recherche des pesticides dans l'eau de mer et dans les sédiments marins

par

J. HENRIET

#### 1.- Pesticides recherchés

Le choix s'est porté sur les pesticides chlorés réputés comme chimiquement très stables, d'où comme agents probables d'une pollution éventuelle. La méthode d'analyse, mise au point dans notre laboratoire, permet de déterminer le pp'DDT et ses métabolites le DDE et le DDD - le lindane ou  $\gamma$ -HCH - l'heptachlore et son métabolite l'heptachlore époxide - le groupe des cyclodiènes : aldrine, dieldrine et endrine. Elle permet aussi d'évaluer les PCB (polychlorobiphényles). Bien que ces derniers ne possèdent aucune activité pesticide, ils ont été également déterminés car ils pourraient être la cause d'une pollution éventuelle.

#### 2.- Prélèvement des échantillons

L'étude a porté sur la détermination des pesticides dans des échantillons d'eau de mer et de sédiments marins prélevés dans :

- les 25 points du réseau normal,
- les 25 points du réseau radial,
- les 20 points du réseau complémentaire,
- les 12 points de la zone côtière.

En ce qui concerne l'eau de mer, au début de l'étude, les échantillons ont été prélevés à trois niveaux différents par point. Comme il s'est avéré que les résultats étaient sensiblement les mêmes aux trois niveaux, il fut décidé de ne prélever ultérieurement qu'un seul échantillon par point.

### 3.- Résultats

#### 3.1.- Eau de mer

Certains pesticides : l'aldrine, l'endrine, le lindane, l'heptachlore et son époxyde n'ont jamais été décelés dans les eaux de mer. Le DDD, métabolite du DDT, n'a été retrouvé que dans quelques cas. Les autres pesticides et les PCB sont présents dans la plupart des échantillons.

##### 3.1.1.- Réseau des points M01 à M25

Les résultats sont condensés dans les graphiques 1 et 2 qui donnent, pour chaque point du réseau, la concentration moyenne et l'écart minimum et maximum dans le cas du DDT, du DDE, de la dieldrine et des PCB. Ces graphiques donnent une bonne image du degré de pollution dans l'ensemble du réseau.

La concentration moyenne générale et l'écart minimum et maximum de l'ensemble du réseau, calculés à partir des 25 valeurs moyennes obtenues pour chaque point (représentées sur les graphiques par des croix), sont rapportés dans le tableau 1.

Au cours du programme, des échantillons ont été prélevés à plusieurs reprises à un même point, mais la présence des pesticides n'a pas toujours été décelée lors de chaque prélèvement. Ainsi, sur 16 prélèvements dans

Tableau 1

Pesticides	Moyenne générale	Ecart	
		Min.	Max.
pp'DDT	0,020 ppb	0,004 ppb	0,070 ppb
pp'DDE	0,006 ppb	0,001 ppb	0,050 ppb
dieldrine	0,004 ppb	0,001 ppb	0,010 ppb
PCB	0,100 ppb	0,020 ppb	0,500 ppb

le temps au point MO1 , le DDT a été décelé 7 fois - le DDE 5 fois - la dieldrine 8 fois et les PCB 11 fois.

Il importe donc de mettre en évidence la fréquence de la présence des pesticides à chaque point du réseau. Le graphique 3 donne cette fréquence exprimée par le rapport, en % , du nombre d'échantillons contenant le pesticide donné au nombre total d'échantillons, dans le cas du DDT, du DDE, du DDD, de la dieldrine et des PCB.

De ces données, on peut calculer le pourcentage moyen de la fréquence de la présence d'un pesticide pour l'ensemble du réseau (voir tableau 2).

Tableau 2

Pesticides	% moyen de fréquence
pp'DDT	57
pp'DDE	40
dieldrine	43
DDD	4
PCB	84

### 3.1.2.- Réseau des points M51 à M72 et réseau radial

Ces points n'ont été inventoriés que quelques fois au cours des premières croisières, à l'exception du point M55 repris dans la liste des points prioritaires.

Vu le nombre restreint de résultats, il n'est pas possible d'établir un graphique semblable à celui établi pour le réseau normal, mais d'indiquer uniquement la concentration moyenne générale et l'écart minimum et maximum de l'ensemble du réseau (voir tableau 3).

Tableau 3

Pesticides	Moyenne générale	Ecart	
		Min.	Max.
pp'DDT	0,019 ppb	0,005 ppb	0,070 ppb
pp'DDE	0,005 ppb	0,001 ppb	0,015 ppb
dieldrine	0,003 ppb	0,001 ppb	0,010 ppb
PCB	0,110 ppb	0,060 ppb	0,198 ppb

### 3.1.3.- Zone côtière belge

Des échantillons d'eaux ont été prélevés à douze emplacements répartis le long de la côte belge et analysés dans le cadre du groupe inventaire. Les résultats sont rapportés dans le rapport général de ce groupe (voir première partie, ce volume).

### 3.2.- Sédiments marins

Certains pesticides : l'aldrine, l'endrine, l'heptachlore et son époxide n'ont jamais été décelés dans les sédiments marins. Les autres pesticides et les PCB sont présents dans la plupart des échantillons.

#### 3.2.1.- Réseau des points M01 à M25

Les résultats sont condensés dans les graphiques 4 et 5 qui donnent pour chaque point du réseau les concentrations moyennes et l'écart minimum et maximum.

La concentration moyenne générale et l'écart minimum et maximum de l'ensemble du réseau, calculés à partir des 25 valeurs moyennes

Tableau 4

Pesticides	Moyenne générale	Ecart	
		Min.	Max.
pp'DDT	2,3 ppb	0,1 ppb	8 ppb
pp'DDE	0,5 ppb	0,1 ppb	2,2 ppb
dieldrine	0,7 ppb	0,1 ppb	1,6 ppb
lindane	0,4 ppb	0,1 ppb	1,6 ppb
PCB	7 ppb	2 ppb	70 ppb

obtenues pour chaque point (représentées sur les graphiques par des croix), sont rapportés dans le tableau 4.

Afin de mettre en évidence la fréquence de la présence des pesticides à chaque point du réseau, le graphique 6 a été établi dans les mêmes conditions que le graphique 3 décrit dans le cas des eaux de mer.

De ces données, on peut calculer le pourcentage moyen de la fréquence de la présence d'un pesticide pour l'ensemble du réseau (voir tableau 5).

Tableau 5

Pesticides	% moyen de fréquence
pp'DDT	62
pp'DDE	68
DDD	17
dieldrine	71
lindane	89
PCB	99

### 3.2.2.- Réseau des points M51 à M72 et réseau radial

Les considérations données dans le cas des eaux (voir 3.1.2.) sont applicables au cas des sédiments marins. Le tableau 6 indique la concentration moyenne générale et l'écart minimum et maximum de l'ensemble du réseau.

Tableau 6

Pesticides	Moyenne générale	Ecart	
		Min.	Max.
pp'DDT	2 ppb	0,2 ppb	7,1 ppb
pp'DDE	0,3 ppb	0,1 ppb	1,6 ppb
dieldrine	0,7 ppb	0,1 ppb	2,2 ppb
lindane	0,7 ppb	0,1 ppb	2,1 ppb
PCB	8 ppb	1,7 ppb	28 ppb

### 3.2.3.- Zone côtière belge

Comme indiqué au § 3.1.3., les résultats sont rapportés dans le rapport général du groupe inventaire.

## 4.- Discussion

### 4.1.- Eau de mer

#### 4.1.1.- Concentration en pesticides et en PCB

Comme signalé au § 3.1., les pesticides suivants : l'aldrine, l'endrine, le lindane, l'heptachlore et son époxyde n'ont pas été décelés dans les eaux de mer.

L'examen du tableau 1 prouve que la concentration moyenne générale en pesticides est très faible ( $4 \times 10^{-12}$  pour la dieldrine,  $6 \times 10^{-12}$  pour le DDE,  $2 \times 10^{-11}$  pour le DDT) et légèrement plus élevée pour les PCB ( $1 \times 10^{-10}$ ).

Il prouve également que, dans l'ensemble du réseau, la concentration en dieldrine est relativement constante tandis que les concentrations en DDT, en DDE et en PCB présentent des écarts importants sur la moyenne.

#### 4.1.2.- Fréquence de la présence des pesticides et des PCB

L'examen du tableau 2 montre que :

- le DDD est rarement présent. D'une part, on ne le retrouve que dans



7 points sur 25 et, d'autre part, sa fréquence moyenne pour ces 7 points est très faible et n'atteint que 16 % ;

- le DDE et la dieldrine se rencontrent plus fréquemment. Leur fréquence étant de l'ordre de 40 % ;

- le DDT est, parmi les pesticides, celui qu'on retrouve le plus souvent puisque sa fréquence atteint 57 % . D'ailleurs, à certains emplacements, notamment aux points M07 - 08 - 13 et 14 , sa fréquence se situe entre 80 et 100 % ;

- les PCB se retrouvent pratiquement dans toutes les situations (fréquence 84 %).

#### 4.1.3.- Concentration et fréquence des pesticides et des PCB en fonction de l'emplacement des points de prélèvement

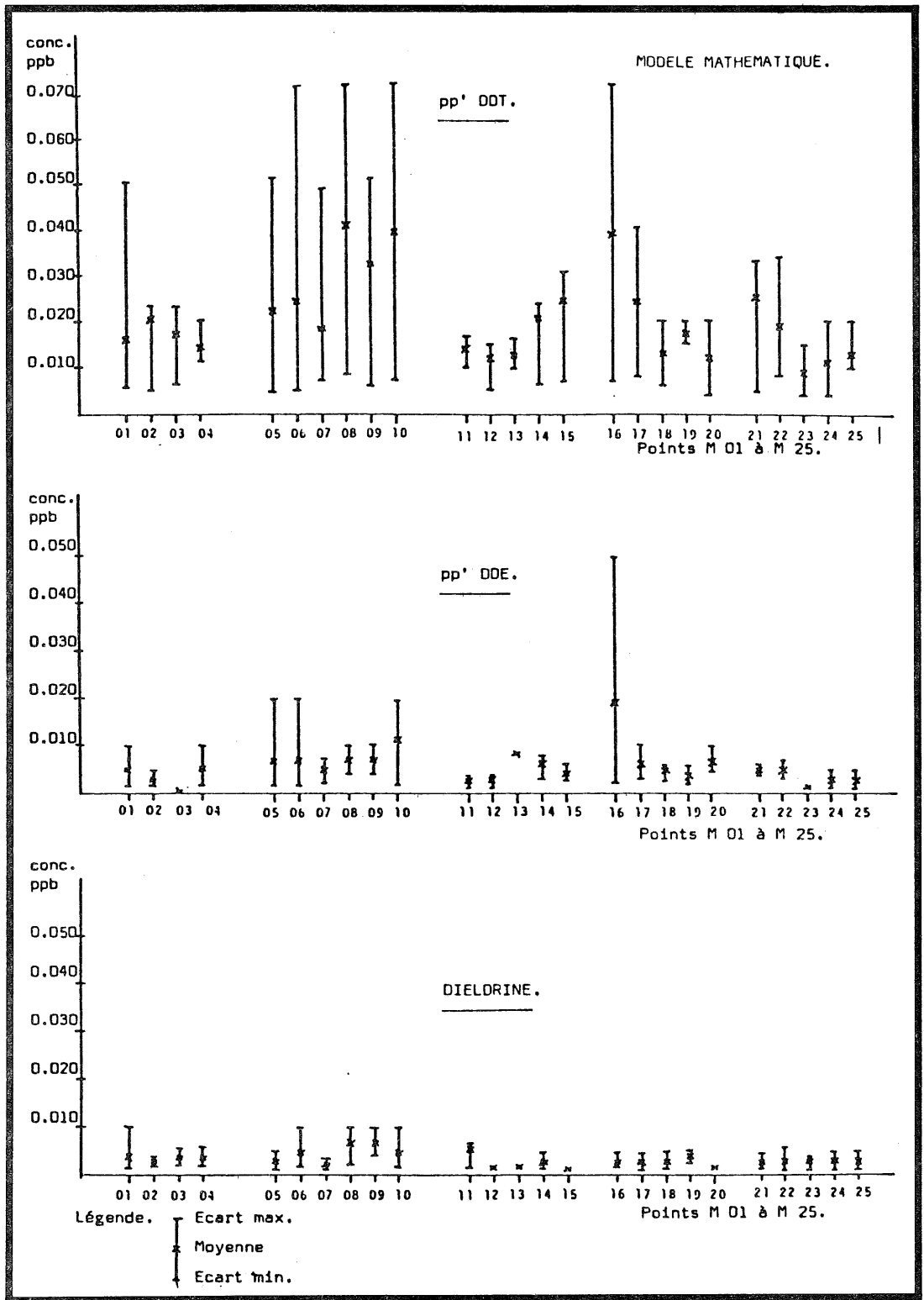
Le réseau normal est réparti en 5 lignes : M01 à 04 , M05 à 10 , M11 à 15 , M16 à 20 , M21 à 25 , les premiers points dans chaque ligne étant les plus proches de la côte.

Les graphiques 1 et 2 montrent que, dans l'ensemble, les concentrations de chaque pesticide et des PCB restent dans un même ordre de grandeur. Cependant, à certains emplacements, on observe des concentrations comparativement plus élevées ou des écarts plus importants lorsqu'on considère chacun des points d'une même ligne.

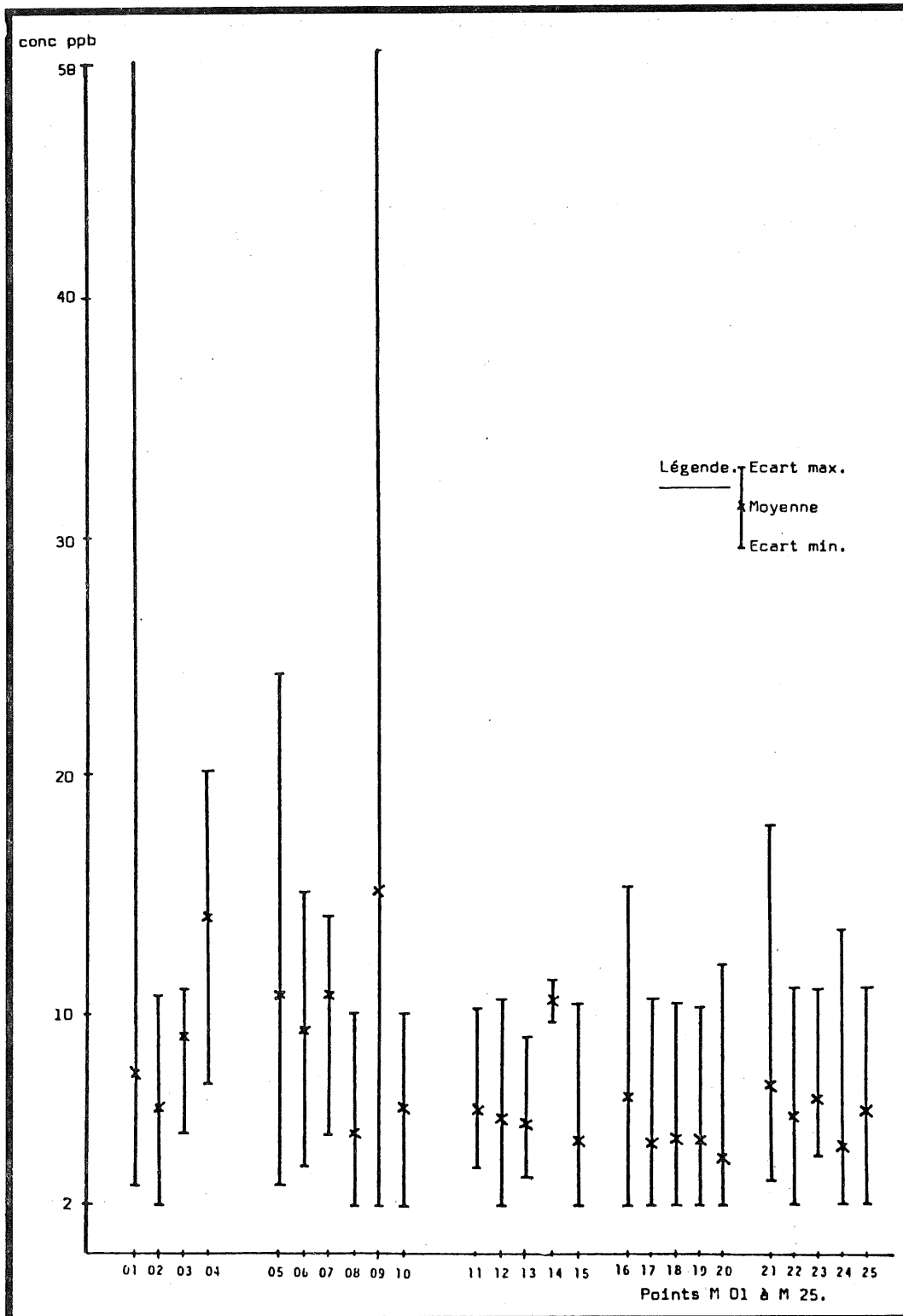
Ainsi, dans le cas :

- du DDT : ligne 1 (point 01); ligne 2 (points 06 , 08 , 09 et 10);  
ligne 3 (points 14 et 15); ligne 4 (points 16 et 17);  
ligne 5 (points 21 et 22);
- du DDE : ligne 1 (points 01 et 04); ligne 2 (points 05 , 06 et 10); ligne 4 (point 16);
- de la dieldrine : ligne 1 (point 01); ligne 2 (points 06 , 08 , 09 et 10);
- des PCB : ligne 2 (point 07); ligne 4 (point 16).

Le graphique 3 montre que la fréquence de la présence des pesticides et des PCB varie fortement d'un point à l'autre du réseau.

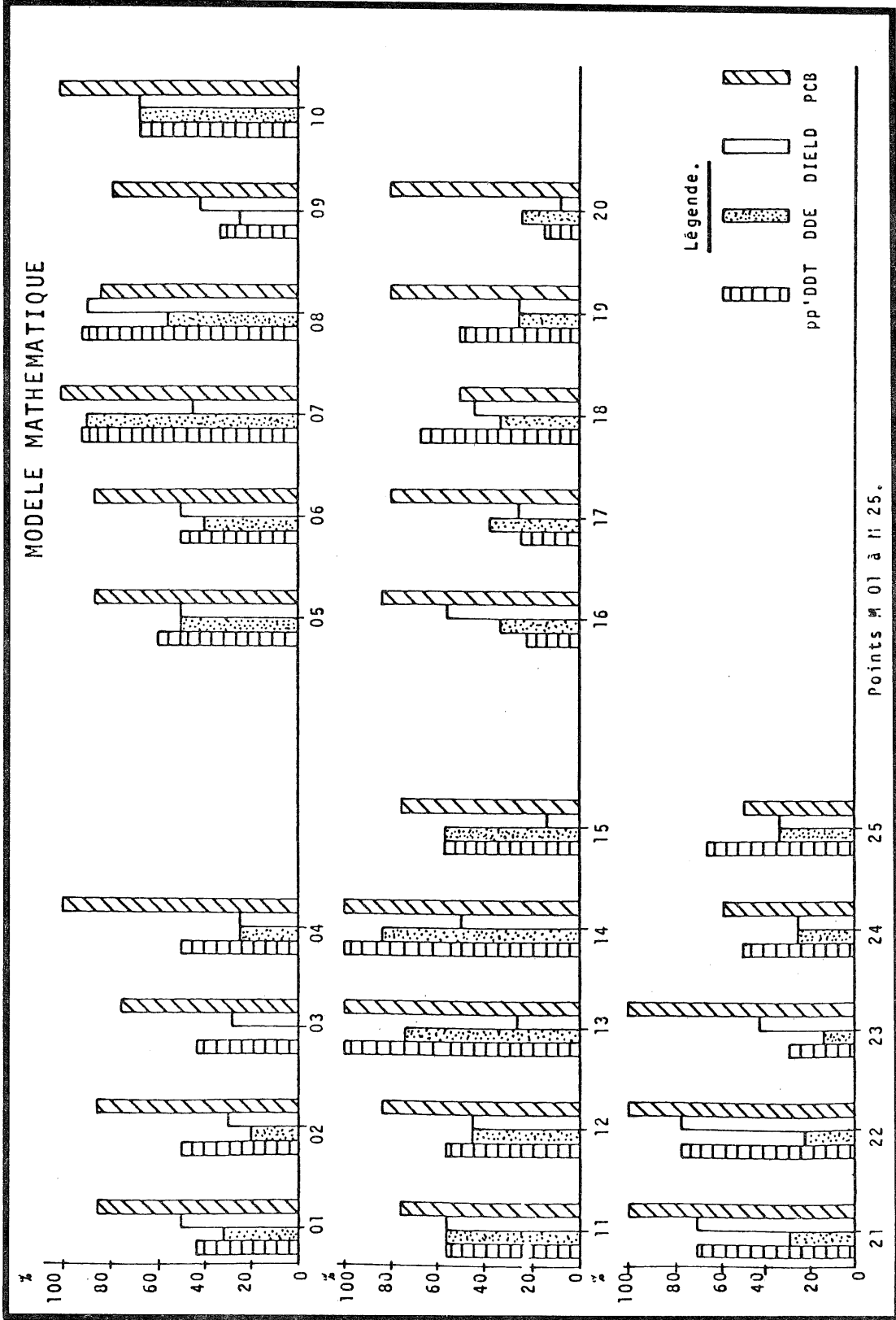


Graphique 1  
Concentrations en pesticides dans l'eau de mer



Graphique 2

Concentrations en PCB dans l'eau de mer



Graphique 3

Fréquence (%) de la présence des pesticides et du PCB dans l'eau de mer

Les fréquences les plus élevées se situent :

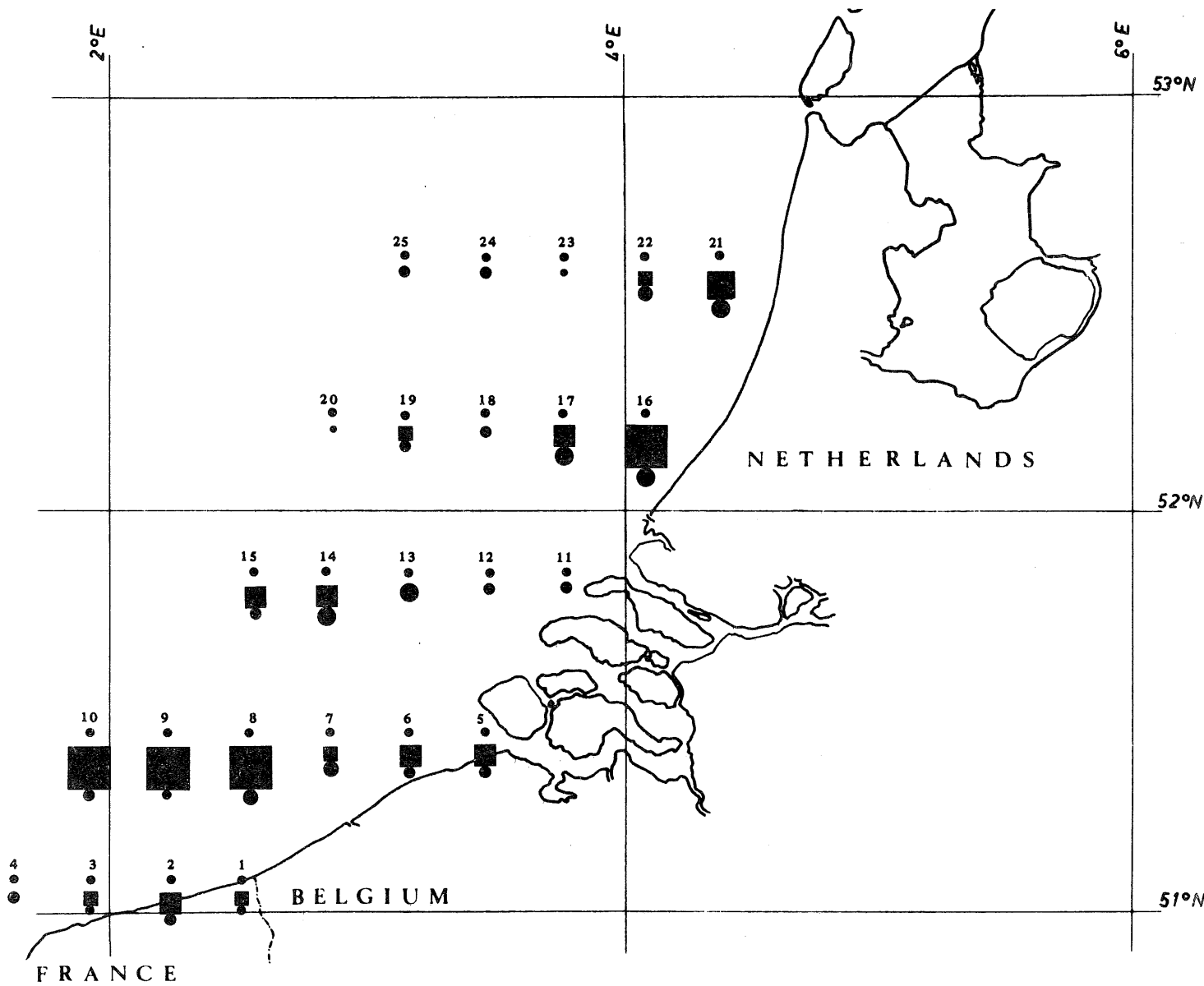
- pour le DDT : fréquence supérieure à 90 % : ligne 2 (points 07 et 08); ligne 3 (points 13 et 14);
- pour le DDE : fréquence supérieure à 80 % : ligne 2 (point 07); ligne 3 (point 14);
- pour la dieldrine : fréquence supérieure à 80 % : ligne 2 (point 08);
- pour les PCB : fréquence supérieure à 95 % : ligne 1 (point 04); ligne 2 (points 07 et 10); ligne 3 (points 13 et 14); ligne 5 (points 21, 22 et 23).

Une pollution éventuelle se décèle en tenant compte simultanément de la concentration moyenne, de l'écart maximum et de la fréquence du polluant au cours du temps. Les concentrations moyennes et les fréquences ont été rapportées sur des cartes du modèle mathématique dans le cas du DDT (voir figure 1) et des PCB (voir figure 2). Les autres pesticides n'ont pas été repris étant donné leur très faible concentration moyenne.

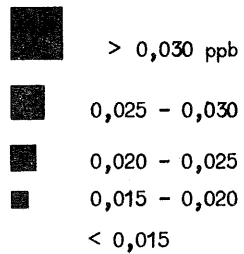
En étudiant ces cartes, on constate qu'il existe dans le modèle mathématique de la mer du Nord, des zones où les pesticides et les PCB se rencontrent le plus souvent et à plus fortes concentrations; ces zones sont décrites dans les conclusions (voir § 5).

Ces constatations sont confirmées par les résultats obtenus dans les échantillons des réseaux radial et complémentaire. Ainsi, dans le cas du point M55, la concentration moyenne et l'écart maximum se situent comme suit par rapport aux points M07 et M06.

	Point M.07	Point M.55	Point M.06
pp'DDT	0,018 (0,050) ppb	0,024 (0,050) ppb	0,024 (0,070) ppb
pp'DDE	0,005 (0,007)	0,007 (0,010)	0,007 (0,020)
dieldrine	0,002 (0,003)	0,005 (0,010)	0,004 (0,010)
PCB	0,170	0,100	0,070



Concentrations moyennes



Fréquences

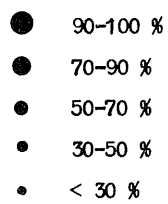


fig. 1.

Concentrations moyennes et fréquences - Cas du D.D.T. (eau)

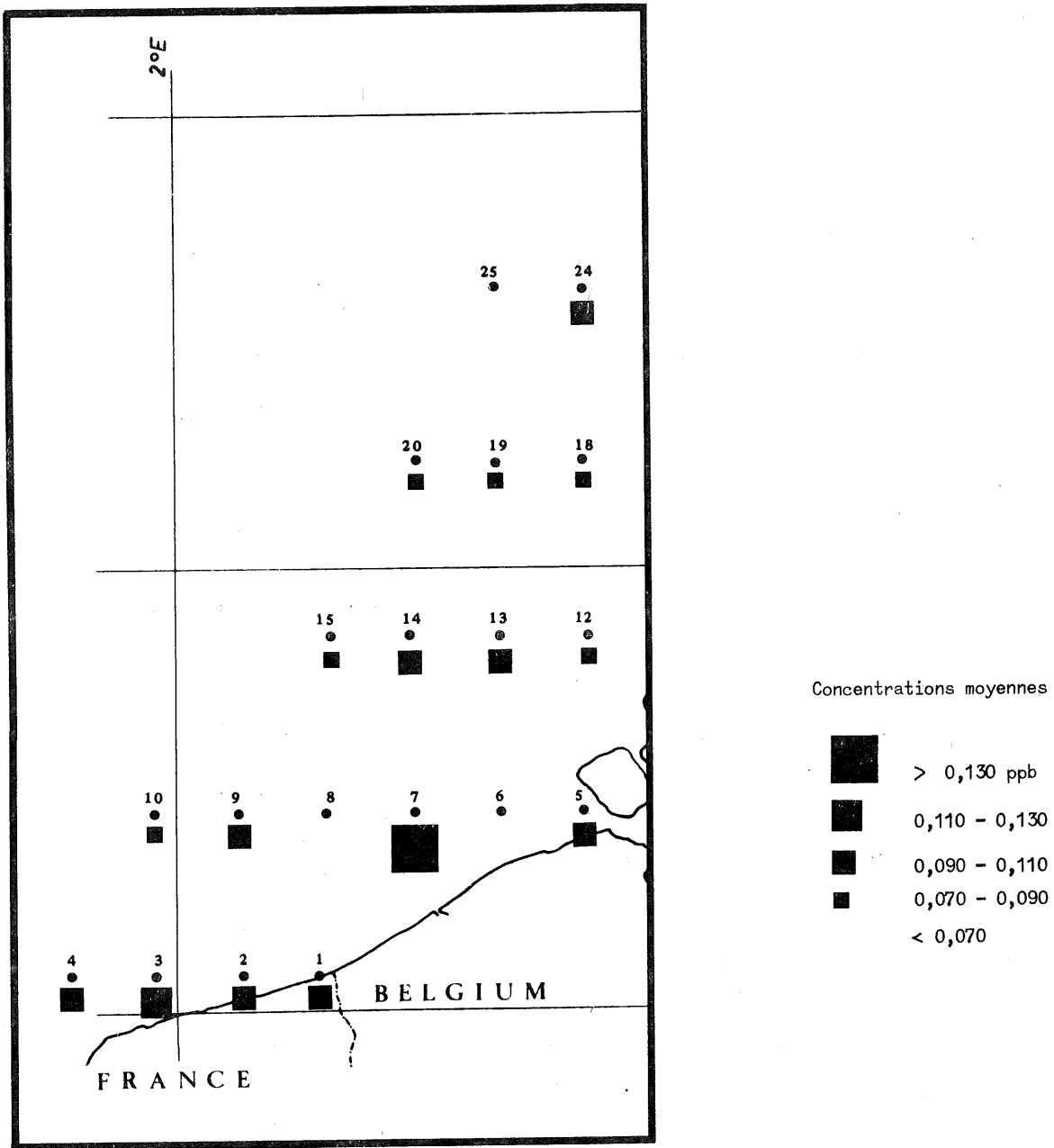


fig. 2.  
Concentrations moyennes - Cas des PCB (eau)

#### 4.1.4.- Evolution des concentrations en pesticides et en PCB au cours du temps

Si, pour chacun des points, on compare la séquence des résultats en fonction des dates de prélèvements des échantillons, on constate qu'il n'est pas possible de mettre en évidence une relation concernant l'évolution des concentrations en pesticides et en PCB dans le temps.

Le fait que les utilisations de certains des pesticides étudiés sont soit défendues, soit restreintes dans la plupart des pays bordant la mer du Nord, n'a eu présentement aucune incidence sur la régression des concentrations des pesticides dans les eaux de cette mer.

#### 4.2.- Sédiments marins

##### 4.2.1.- Concentration en pesticides et en PCB

Comme signalé au § 3.2., l'aldrine, l'endrine, l'heptachlore et son époxide n'ont pas été décelés dans les sédiments marins.

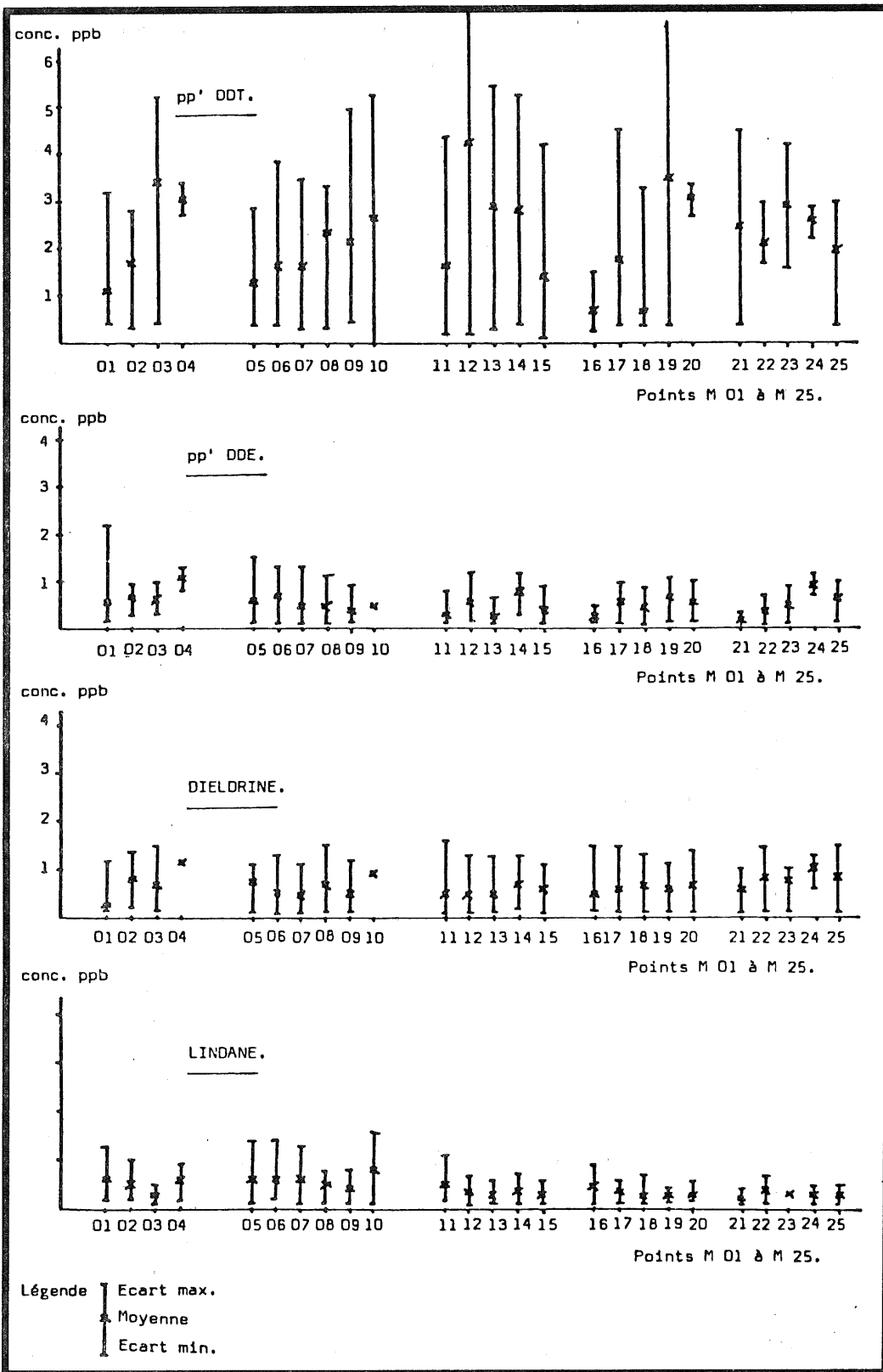
L'examen du tableau 4 prouve que la concentration moyenne générale en pesticides et en PCB est d'environ 100 fois supérieure à celle de l'eau, mais qu'elle reste néanmoins très faible pour le DDE ( $5 \times 10^{-10}$ ) et la dieldrine ( $7 \times 10^{-10}$ ) et un peu plus élevée pour le DDT ( $2,3 \times 10^{-9}$ ) et les PCB ( $7 \times 10^{-9}$ ). Le lindane, qui n'avait pas été décelé dans les eaux, est identifié dans les sédiments et sa concentration moyenne est de  $4 \times 10^{-10}$ .

Il prouve également que, dans l'ensemble du réseau, la concentration en DDE, dieldrine et lindane est relativement constante (cependant, les écarts sur la moyenne sont plus grands que dans le cas des eaux) tandis que les concentrations en DDT et en PCB présentent des écarts très importants sur la moyenne.

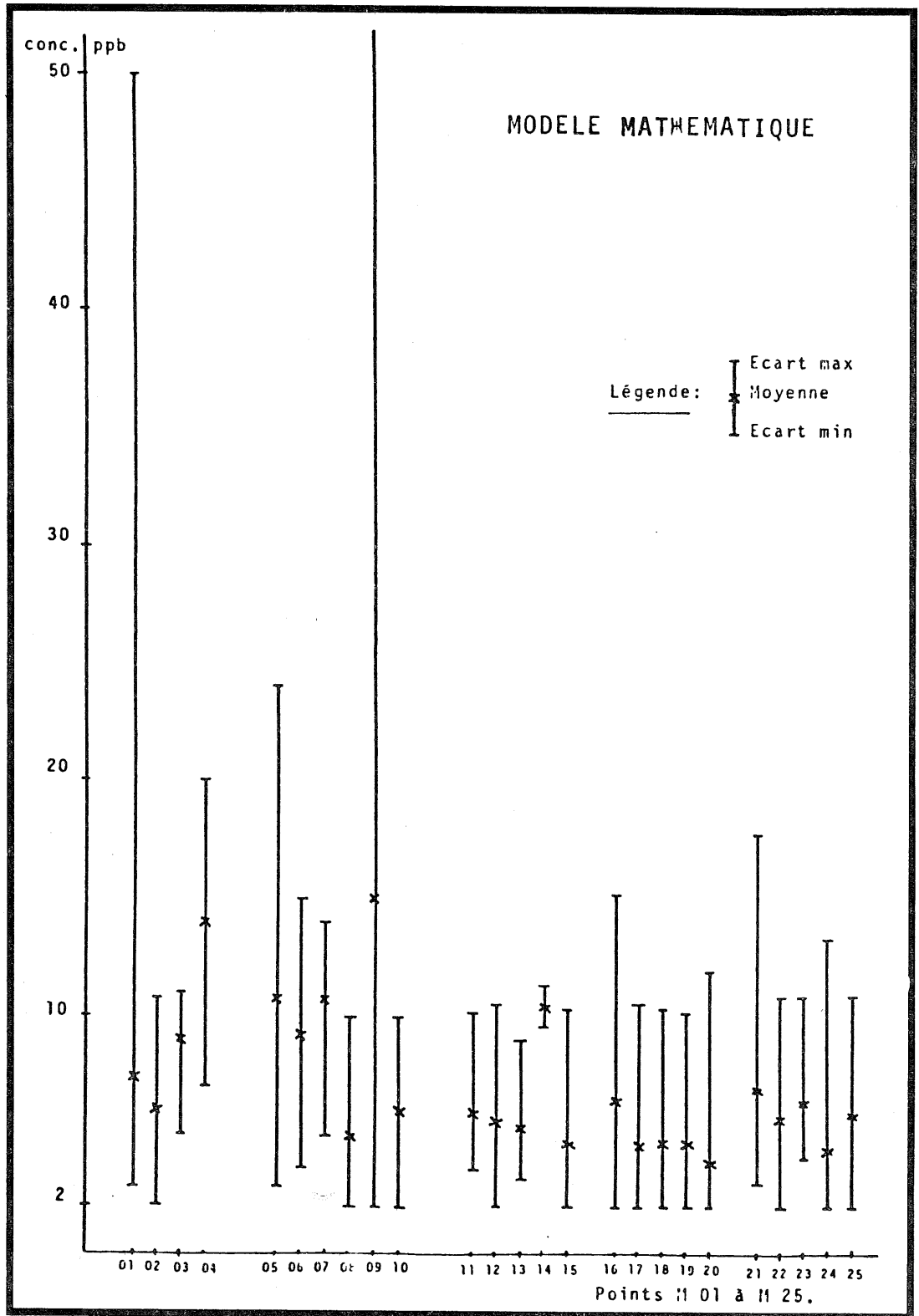
##### 4.2.2.- Fréquence de la présence des pesticides et des PCB

L'examen du tableau 5 montre que les pesticides et les PCB se rencontrent très fréquemment dans les sédiments.



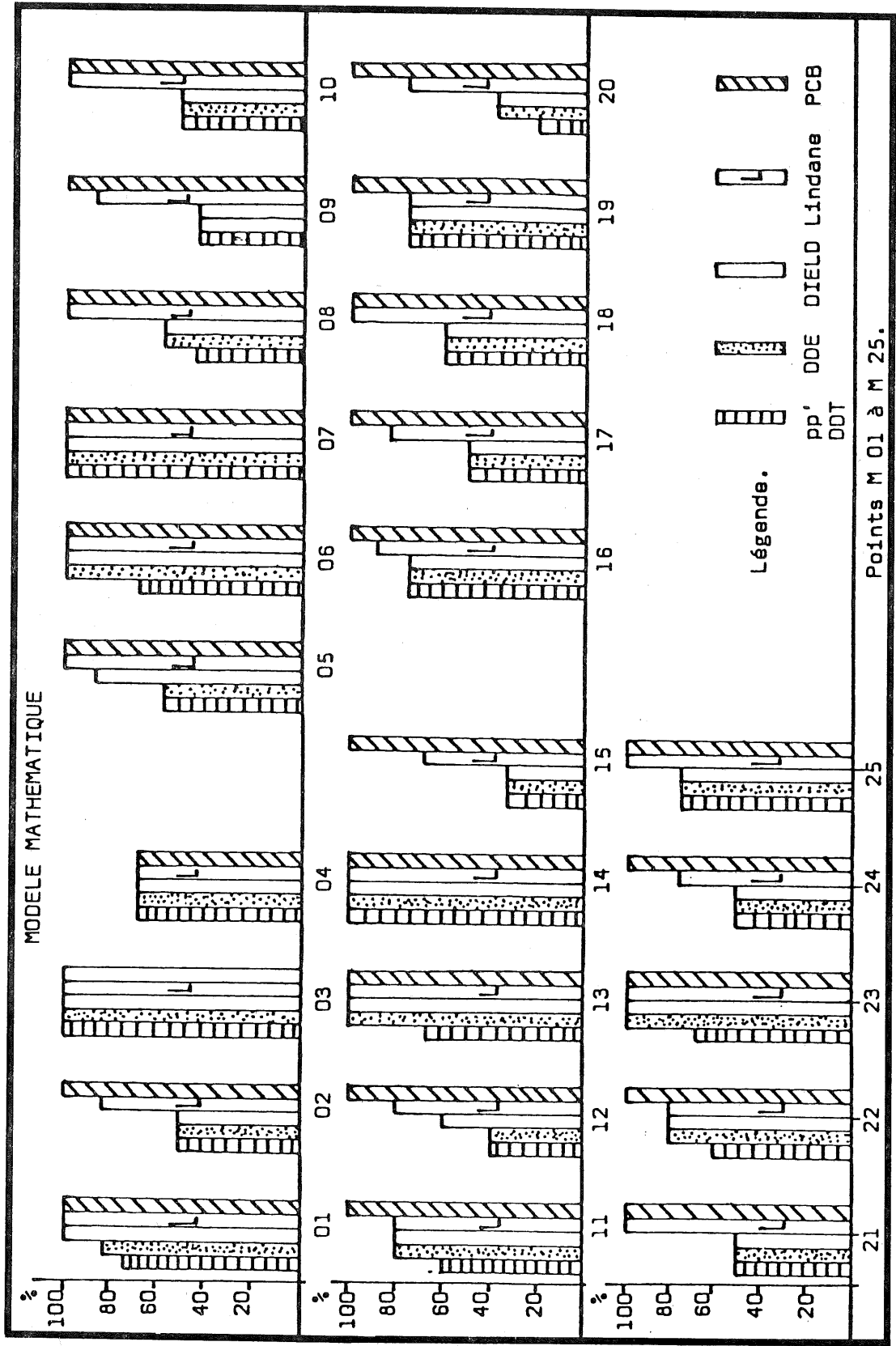


Graphique 4  
Concentrations en pesticides dans les sédiments



Graphique 5

Concentrations en PCB dans les sédiments



Graphique 6

Fréquence (%) de la présence des pesticides et du PCB dans les sédiments marins

Si le DDD ne se retrouve que dans 17 % des échantillons, les PCB par contre sont présents dans tous les échantillons et le lindane dans la majorité de ceux-ci. Le DDT, le DDE et la dieldrine sont présents dans 60 à 70 % des échantillons.

#### 4.2.3.- Concentration et fréquence des pesticides et des PCB en fonction de l'emplacement des points de prélèvement

Les graphiques 4 et 5 montrent que, dans l'ensemble, les concentrations en pesticides et en PCB restent dans un même ordre de grandeur. On observe cependant, à certains emplacements, des concentrations comparativement plus élevées, surtout dans le cas du DDT et des PCB, lorsqu'on considère chacun des points d'une même ligne.

Ainsi, dans le cas :

- du DDT : ligne 1 (points 03 et 04); ligne 2 (points 08 , 09 et 10); ligne 3 (points 12 , 13 et 14); ligne 4 (points 19 et 20);
- des PCB : ligne 1 (points 01 , 03 et 04); ligne 2 (points 05 , 06 , 07 et 09); ligne 3 (point 14); ligne 4 (point 16); ligne 5 (point 21).

Le graphique 6 montre que la fréquence de la présence des pesticides et des PCB est beaucoup plus élevée dans le cas des sédiments que dans le cas de l'eau.

La fréquence des PCB est pratiquement de 100 % à tous les points du réseau. En ce qui concerne les pesticides, les fréquences les plus élevées se situent :

- pour le DDT : fréquence supérieure à 80 % : ligne 1 (point 03); ligne 2 (point 07); ligne 3 (point 14);
- pour le DDE : fréquence supérieure à 80 % : ligne 1 (points 01 et 03); ligne 2 (points 06 et 07); ligne 3 (points 11 , 13 et 14); ligne 5 (points 22 et 23);
- pour le lindane : fréquence supérieure à 95 % : ligne 1 (points 01 et 03); ligne 2 (points 05 , 07 , 08 et 10); ligne 3 (points 13 et 14); ligne 4 (point 18); ligne 5 (points 21 , 23 et 25).

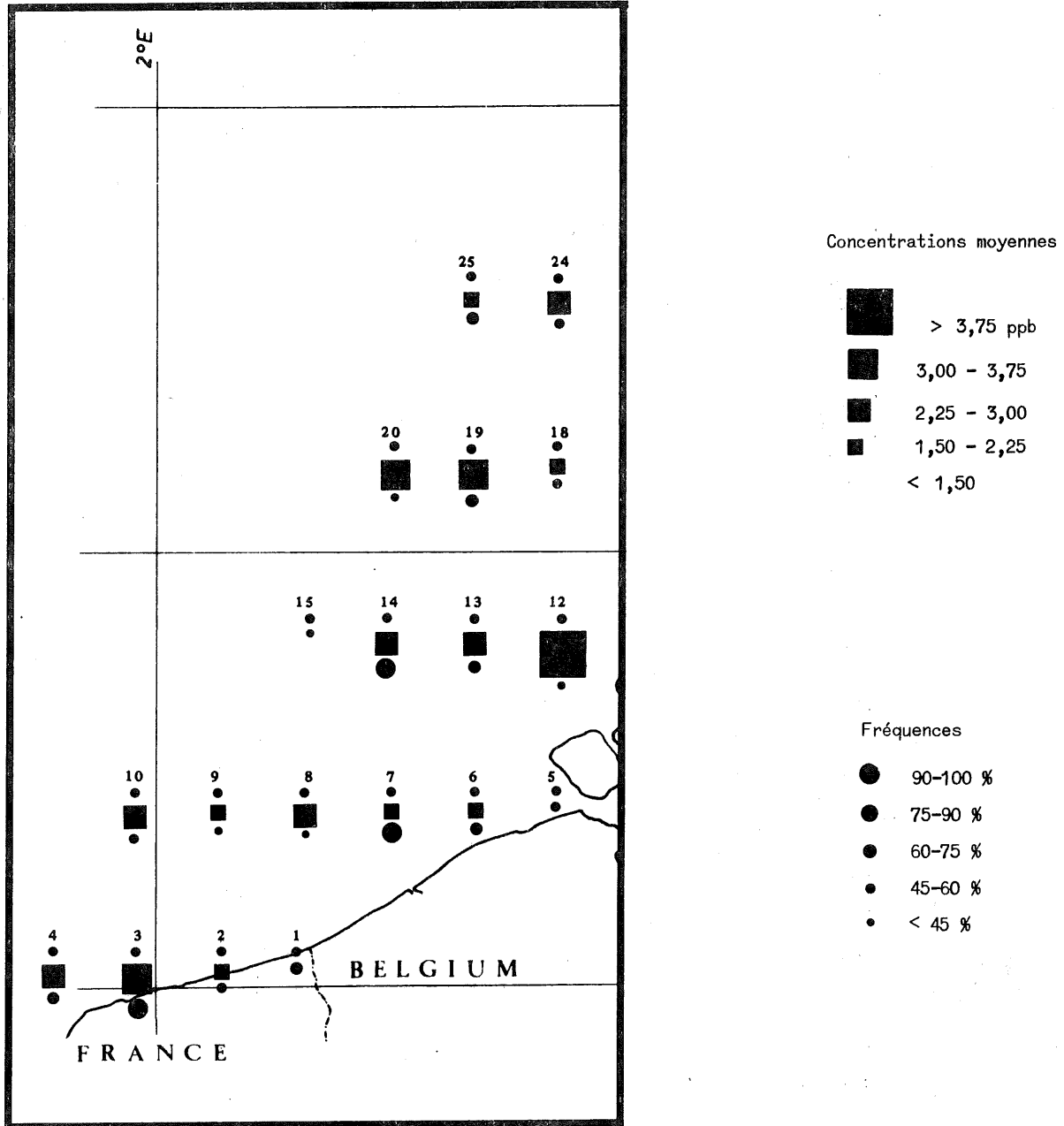


fig. 3.

Concentrations moyennes et fréquences - Cas du D.D.T. (sédiments)

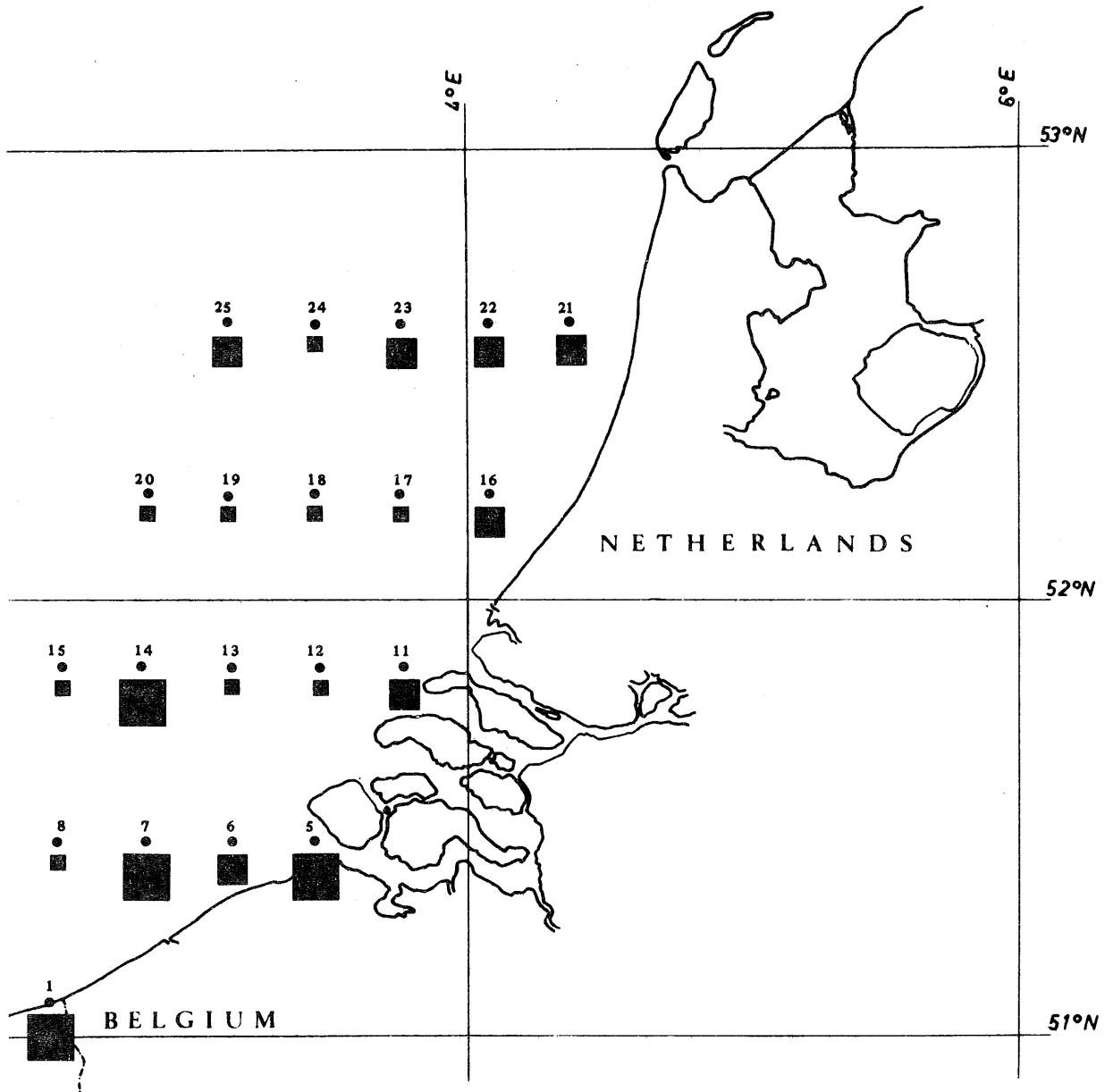


fig. 4.

Concentrations moyennes - Cas des PCB (sédiments)

Comme dans le cas des eaux, les concentrations moyennes et les fréquences ont été rapportées sur des cartes du modèle mathématique pour le DDT (voir figure 3) et pour les PCB (voir figure 4). On constate

qu'il existe également, dans le cas des sédiments, des zones où le DDT et les PCB se rencontrent le plus souvent et à plus fortes concentrations; ces zones sont décrites dans les conclusions (voir § 5).

Ces constatations sont confirmées par les résultats obtenus dans les échantillons des réseaux radial et complémentaire.

#### 4.2.4.- Evolution des concentrations en pesticides et en PCB au cours du temps

Si, pour chacun des points, on compare la séquence des résultats en fonction des dates des prélèvements des échantillons, on constate qu'il n'est pas possible de mettre en évidence une relation concernant l'évolution des concentrations en pesticides et en PCB dans le temps.

#### 5.- Conclusions

Si la pollution peut se définir comme la conséquence de la présence indésirable de toute substance en une certaine concentration susceptible de causer un dommage ou un préjudice soit à l'homme, soit à son environnement, les résultats montrent que la première condition "présence indésirable des pesticides et des PCB dans les eaux et dans les sédiments marins" est prouvée.

Quant à la seconde condition "en une certaine concentration susceptible de causer un dommage à l'environnement mer", il importe aux toxicologues et aux écologistes de décider si des concentrations de l'ordre de  $1 \times 10^{-8}$  (cas des PCB dans les sédiments) et  $1 \times 10^{-10}$  (cas des PCB dans l'eau de mer) sont suffisantes pour créer réellement un dommage.

En l'absence de réponse définitive sur ce point, on peut cependant définir la situation en mer du Nord, sur une base de comparaison, en tenant compte, d'une part, du type de pollution éventuelle (permanente là où les fréquences sont élevées, temporaire là où les fréquences sont faibles) et, d'autre part, des concentrations moyennes aux différents

points de prélèvements. Cette situation est définie dans le cas du DDT et des PCB, les autres pesticides présentant beaucoup moins d'intérêt.

#### 5.1.- Eaux de mer

Dans le cas du DDT (figure 1), on constate qu'il existe :

- deux zones de pollution éventuelle permanente : la première aux points 07 - 08 - 13 et 14 montrant une concentration comparativement très élevée au point 08 et très faible au point 13 , la seconde aux points 21 et 22 ;

- deux zones de pollution éventuelle temporaire : la première au point 16 , la seconde aux points 09 et 10 .

Il faut remarquer que la zone entourant les points 20 et 23 n'est pratiquement pas polluée.

Dans le cas des PCB (figure 2), comme les fréquences sont relativement très élevées, il faut admettre qu'il s'agit d'une pollution éventuelle du type permanent.

Dans ce cas, on observe trois zones :

- la zone des points 07 - 13 et 14 (le degré de pollution le plus fort étant observé au point 07);

- le point 16 ;

- la zone des points 01 - 02 - 03 - 04 et 09 (bien que dans cette zone les concentrations en PCB sont relativement plus faibles).

#### 5.2.- Sédiments marins

Dans le cas du DDT (figure 3), il existe :

- deux zones de pollution permanente : la première aux points 07 et 14 , la seconde au point 03 ;

- deux zones de pollution temporaire : la première au point 12 , la seconde au point 19 .

Dans le cas des PCB (figure 4), comme la fréquence est de l'ordre de 100 % , il s'agit essentiellement d'une pollution éventuelle perma-



nente. On observe deux zones de pollution comparativement élevées :

- la zone comprenant les points 01 - 02 - 03 - 04 - 09 et 10 ;
- la zone comprenant les points 05 - 06 - 07 et 14

et une zone de pollution relativement plus faible, celle des points 16 ,  
21 , 22 et 23 .



## Chapitre II

### Distribution des espèces chimiques des métaux lourds dans la colonne d'eau de la partie sud de la mer du Nord

par

G. DUJCKAERTS et G. GILLAIN

Plus d'un millier d'échantillons d'eau de mer ont été analysés par la méthode décrite dans ce volume au chapitre IV, deuxième partie (ASV), durant les années 1973-1975 : ces échantillons furent collectés en mer du Nord (réseaux radial et orthogonal) à différents emplacements, différentes périodes et différentes profondeurs.

Pour illustrer la méthode que nous avons décrite précédemment, nous représentons dans les tableaux 1 et 2 et dans les figures 1 à 4 les résultats analytiques obtenus pour les "espèces en solution" de cuivre, plomb, cadmium et zinc sous les trois formes - ionique, cations faiblement complexés et cations fortement complexés.

Les tableaux 1 et 2 indiquent les coordonnées du prélèvement (en code) tel qu'il est reporté sur les cartes (figures 1 à 4) ainsi que la date et l'heure de prélèvement.

Notre intention n'est pas de discuter ici les résultats en corrélation avec le problème de la pollution en général, ni même d'aborder la question de la rétention des métaux lourds par des microorganismes ou par la matière particulaire inorganique. Bien d'autres paramètres

Tableau 1

M05.290574.0700.05 signifie un échantillon pris par le navire "Mechelen" au point 05, le 29 mai 1974 à 7 h 00 et à cinq mètres de profondeur.

Identification	Cu ( $\mu\text{g}/\ell$ )			Pb ( $\mu\text{g}/\ell$ )		
	I pH in situ	II pH = 3	III U.V.	I pH in situ	II pH = 3	III U.V.
M01.270574.1300.05	1,9	7,9	12,2	2,3	5,3	9,3
M02.270574.1530.05	1,4	7,3	17,6	2,9	5,1	4,9
M04.270574.1900.05	1,0	7,9	11,6	3,0	4,3	21,8
M20.280574.0830.05	1,8	5,5	5,2	3,8	5,0	10,7
M25.280574.1200.05	2,9	5,8	6,1	2,6	4,0	8,3
M22.280574.1600.05	2,9	5,8	8,4	3,0	4,4	7,8
M05.290574.0700.05	2,7	6,6	6,4	2,2	17,7	25,8
M55.290574.1030.05	2,5	9,3	12,5	5,0	5,1	13,0
M09.290574.1400.05	1,5	5,5	8,6	2,0	3,5	13,0
M15.290574.1700.05	2,1	3,0	3,1	3,1	7,9	8,1
M21.300574.0700.05	4,0	6,0	11,0	9,0	13,0	15,0
M16.300574.1030.05	2,9	5,2	4,8	2,4	4,0	7,1
M11.300574.1600.05	1,3	6,5	6,7	3,7	5,5	6,0
M12.300574.1800.05	2,8	5,5	8,7	3,5	4,7	5,1

Identification	Cd ( $\mu\text{g}/\ell$ )			Zn ( $\mu\text{g}/\ell$ )		
	I pH in situ	II pH = 3	III U.V.	I pH in situ	II pH = 3	III U.V.
M01.270574.1300.05	0,08	0,22	0,45	0,5	3,5	3,8
M02.270574.1530.05	0,26	0,31	1,39	1,0	2,6	16,6
M04.270574.1900.05	0,07	0,23	0,66	0,9	1,3	2,6
M20.280574.0830.05	0,11	0,53	0,77	1,4	4,0	13,3
M25.280574.1200.05	0,15	0,46	0,40	0,6	2,7	4,7
M22.280574.1600.05	0,38	0,38	0,38	5,8	7,2	10,0
M05.290574.0700.05	0,08	0,21	1,00	0,5	2,3	5,0
M55.290574.1030.05	0,07	0,64	1,00	0,8	4,4	6,0
M09.290574.1400.05	0,17	0,29	0,81	2,5	3,5	18,3
M15.290574.1700.05	0,10	0,35	0,30	0,8	1,5	4,2
M21.300574.0700.05	0,20	0,22	1,30	1,5	2,4	9,6
M16.300574.1030.05	0,18	0,18	0,30	3,0	4,6	5,5
M11.300574.1600.05	0,10	0,75	0,68	2,3	5,0	11,1
M12.300574.1800.05	0,13	0,72	0,68	1,6	7,2	8,5

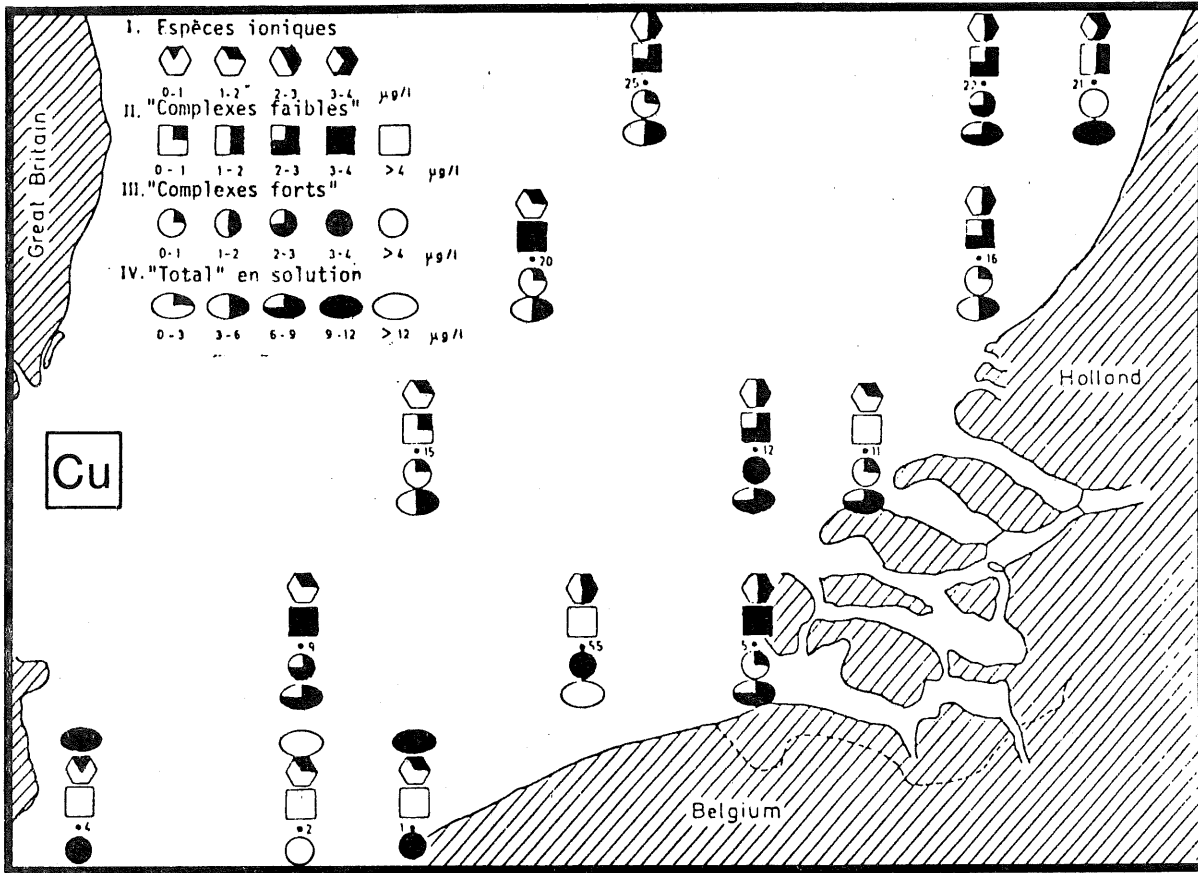


fig. 1.

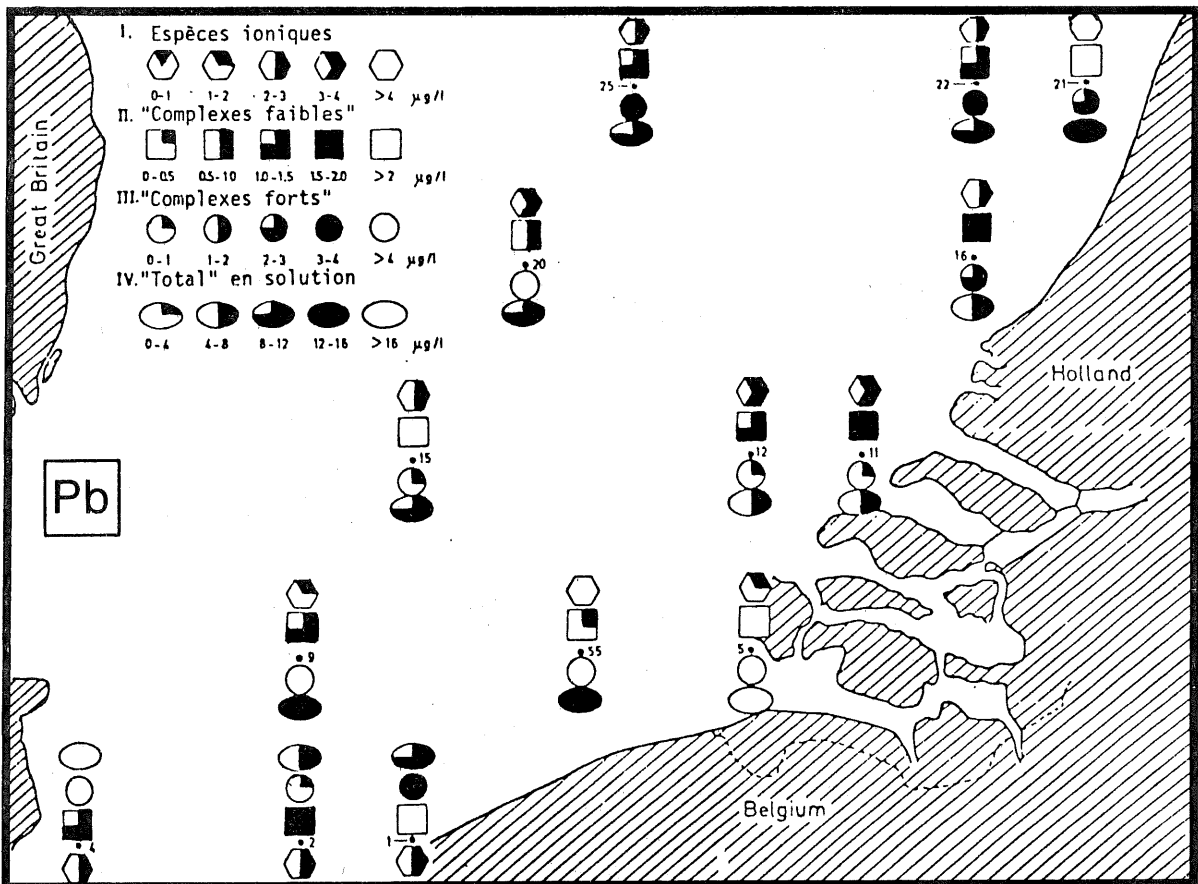


fig. 2.

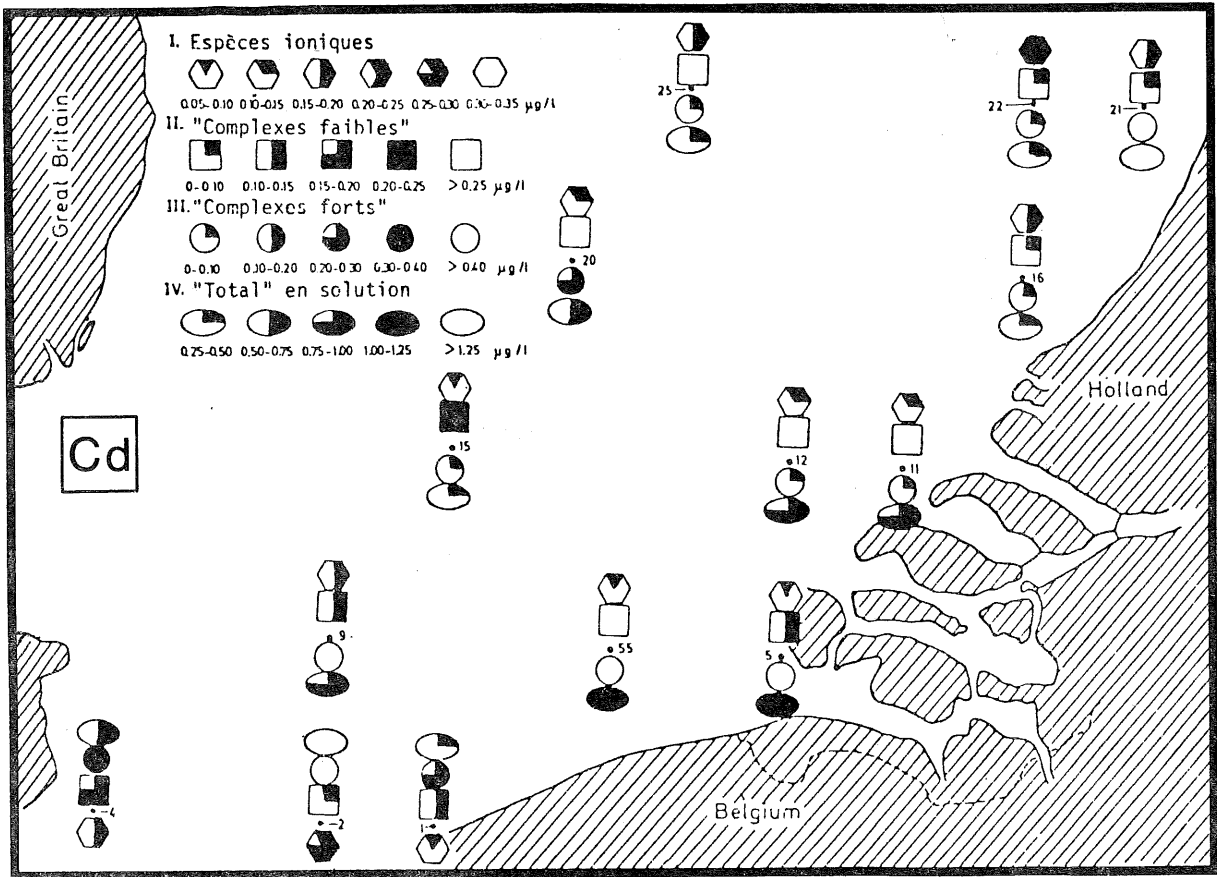


fig. 3.

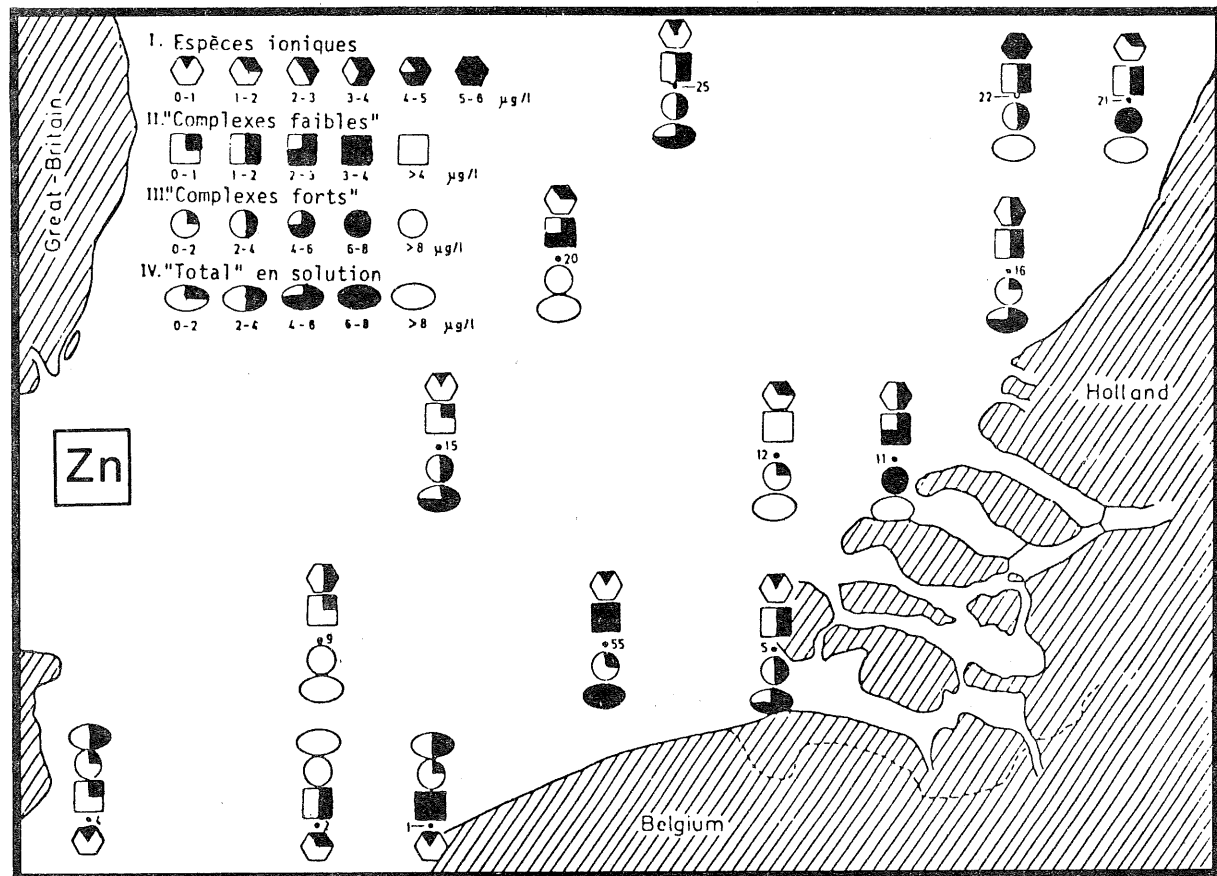


fig. 4.

Tableau 2

	Cu ( $\mu\text{g}/\ell$ )				Pb ( $\mu\text{g}/\ell$ )				Cd ( $\mu\text{g}/\ell$ )				Zn ( $\mu\text{g}/\ell$ )			
	a	b	c	III	a	b	c	III	a	b	c	III	a	b	c	III
M01	1,9	6,0	4,3	12,2	2,3	3,0	4,0	9,3	0,08	0,14	0,23	0,45	0,5	3,0	0,0	3,8
M02	1,4	5,9	10,3	17,6	2,9	2,2	0,0	5,1	0,26	0,05	1,08	1,39	1,0	1,6	14,0	16,6
M04	1,0	6,9	3,7	11,6	3,0	1,3	17,5	21,8	0,07	0,16	0,43	0,66	0,9	0,4	1,3	2,6
M20	1,8	3,7	0,0	5,5	3,8	1,2	5,7	10,7	0,11	0,42	0,24	0,77	1,4	2,6	8,7	13,3
M25	2,9	2,9	0,0	5,8	2,6	1,4	4,3	8,3	0,15	0,31	0,00	0,46	0,6	2,1	2,0	4,7
M22	2,9	2,9	2,6	8,4	3,0	1,4	3,4	7,8	0,38	0,00	0,00	0,38	5,8	1,4	2,8	10,0
M05	2,7	3,9	0,0	6,6	2,2	15,5	8,1	25,8	0,08	0,13	0,79	1,00	0,5	1,8	2,7	5,0
M55	2,5	6,8	3,2	12,5	5,0	0,0	8,0	13,0	0,07	0,57	0,36	1,00	0,8	3,6	1,6	6,0
M09	1,5	4,0	3,1	8,6	2,0	1,5	9,5	13,0	0,17	0,12	0,52	0,81	2,5	1,0	14,8	18,3
M15	2,1	1,0	0,0	3,1	3,1	4,8	0,0	7,9	0,10	0,25	0,00	0,35	0,8	0,7	2,7	4,2
M21	4,0	2,0	5,0	11,0	9,0	4,0	2,0	15,0	0,20	0,00	1,10	1,30	1,5	1,0	7,2	9,7
M16	2,9	2,3	0,0	5,2	2,4	1,6	3,1	7,1	0,18	0,00	0,12	0,30	3,0	1,6	1,0	5,5
M11	1,3	5,2	0,0	6,5	3,7	1,8	0,0	6,0	0,10	0,65	0,00	0,75	2,3	2,7	6,1	11,1
M12	2,8	2,7	3,2	8,7	3,5	1,2	0,0	4,7	0,13	0,59	0,00	0,72	1,6	5,6	1,3	8,5

a : espèces ioniques; b : cations faiblement complexés; c : cations fortement complexés;  
 III : concentration maximale. Les échantillons correspondent à ceux du tableau 1.

pour lesquels notre connaissance est encore très lacunaire sont indispensables à une telle discussion. Notre but est cependant de fournir aux chercheurs un document de base qui est une première approche, persuadés que nous sommes que la spéciation doit jouer un rôle important dans les processus de "contamination" des différentes espèces vivantes au sein de la colonne d'eau.





## Chapitre III

### Polluants inorganiques dans les sédiments et les suspensions de la mer du Nord et de l'Escaut

par

M. HOENIG

#### 1.- Introduction

Les résultats présentés dans ce chapitre constituent une part d'une étude consacrée aux formes, aux interactions et aux transferts possibles entre les polluants présents dans la phase dissoute, la phase suspendue et les sédiments. Ces paramètres sont traités de plus près dans le volume 10 : *L'estuaire de l'Escaut*.

Dans notre partie, l'objectif poursuivi est d'établir un inventaire des polluants dans les sédiments et dans les matières en suspension et de déterminer leurs caractéristiques chimiques.

Les métaux lourds dont certains d'eux bien connus pour leur toxicité directe sur les organismes vivants (Hg , Pb , Cu et Zn) et d'autres étant moins dangereux directement mais pouvant souvent être indicateurs d'une présence d'activité industrielle plus ou moins forte (Fe , Mn), ont constitué le plan essentiel de mes recherches. D'autre part, les teneurs en

phosphore et en soufre dans les sédiments peuvent donner des renseignements précieux sur la présence de pollutions domestiques et industrielles.

## 2.- Modes de prélèvements, préparations et méthodes d'analyses

Les sédiments ont été prélevés à l'aide d'un grappin Van Veen en mer et à l'aide d'un petit grappin manuel (Mud Snapper) dans l'Escaut. Les matières en suspension ont été recueillies par centrifugation durant deux heures (centrifugeuse Alfa-Laval) ou par filtration sur filtres Millipore (ouverture de pores 0,22 ou 0,45  $\mu\text{m}$ ).

Les sédiments séchés à 110°C ont été broyés dans un broyeur planétaire ou dans un mortier en agate, pressés en pastilles à l'aide d'un liant (Elvacite) pour les analyses par fluorescence des rayons X (appareillage Philips) ou attaqués à l'eau régale ( $\text{HCl} : \text{HNO}_3$ , 3 : 1), filtrés et dilués pour l'analyse par spectrophotométrie d'absorption atomique (appareillage Perkin Elmer 300S avec flamme ou four à graphite HGA-74).

Les matières en suspension prélevées par centrifugation ont été homogénéisées dans un mortier en agate après séchage à 110°C (excepté pour les analyses du mercure par absorption atomique sans flamme nécessitant l'utilisation de l'échantillon dans son état brut et humide). Après homogénéisation, les matières en suspension ont été minéralisées de la même manière que les sédiments pour les analyses par absorption atomique. Toutefois, pour les mesures avec four à graphite, une quantité connue de suspension séchée peut être remise en suspension (à l'aide d'ultrasons si possible) dans un volume déterminé d'eau déminéralisée; l'analyse pouvant être dans ce cas effectuée directement par injection dans le four à graphite de cette "nouvelle suspension" sans dissolution préalable. Les matières en suspension prélevées par filtration ont été analysées par fluorescence des rayons X directement sur le filtre après séchage.

Tableau 1

Métaux lourds dans les sédiments en mer du Nord  
Campagne de juin-juillet 1971

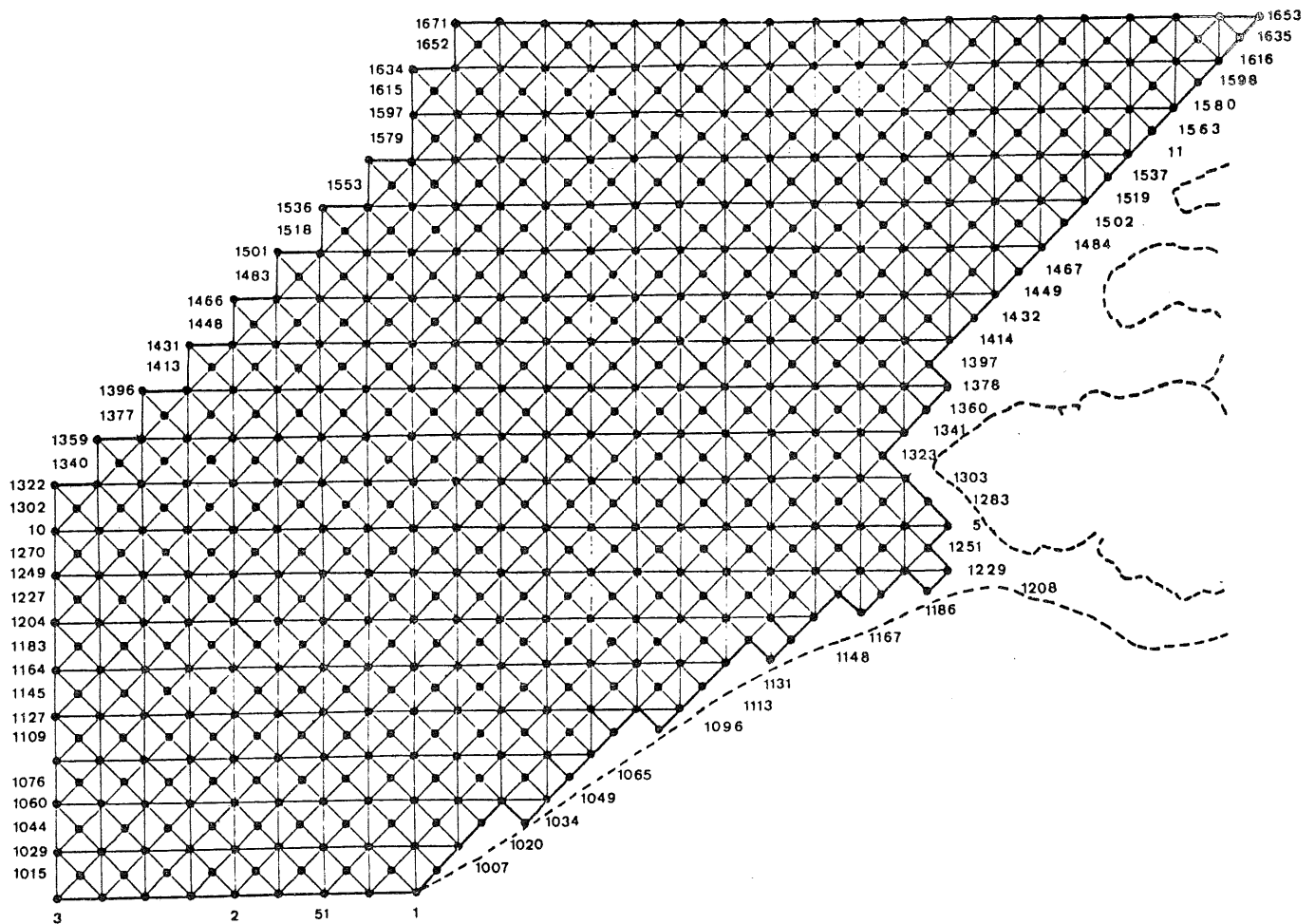
	Zu (ppm)	Cu (ppm)	Mw (ppm)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	S (%)	P (ppm)
MO1	40	15	195	0,59	0,145	520
MO2	60	17	193	0,87	0,195	480
MO3	15	14	58	0,27	0,080	190
MO4	10	13	54	0,32	0,055	190
MO5	35	13	253	0,59	0,130	400
MO6	30	13	182	0,70	0,084	930
MO7	30	12	185	0,79	0,110	815
MO8	15	14	205	0,50	0,062	590
MO9	15	13	217	0,52	0,080	380
M11	20	18	162	0,40	0,030	160
M12	20	15	189	0,36	0,050	160
M13	10	17	40	0,26	0,034	101
M14	15	17	47	0,35	0,030	130
M15	15	17	73	0,36	0,050	250

### 3.- Les sédiments en mer du Nord

Les premières approches d'analyses de sédiments en mer du Nord ont été effectuées pour la croisière de juin et de juillet 1971 pour une partie du réseau (tableau 1).

Déjà ici nous avons pu observer une nette accumulation de polluants dans les zones côtières, celles-ci étant favorisée par les apports de vase, estuariennes de l'Escaut et du Rhin riches en matières organiques, la corrélation élevée entre les métaux lourds et les matières organiques étant bien connue.

Suite à ces résultats, une campagne de prélèvements détaillés de sédiments ("1000 points" 1973 à 1974) a été décidée, la situation des



Carte 1

Répertoire du réseau de prélèvement des mille points

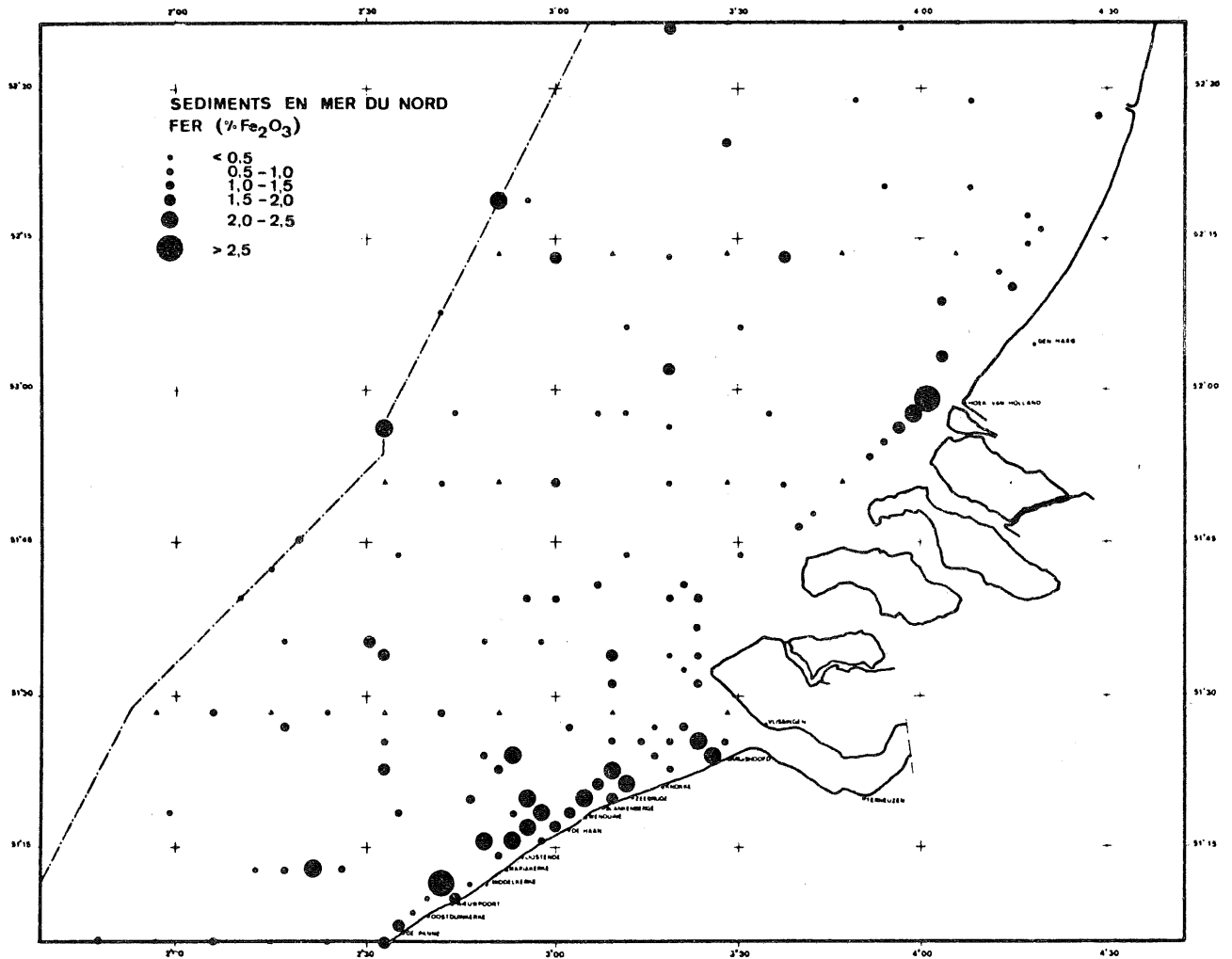
points est indiquée sur la carte 1. Sur cette quantité impressionnante de sédiments, de nombreuses analyses ont été effectuées. Nous nous attarderons ici uniquement sur les teneurs en métaux lourds (tableau 2). Le choix des points déterminant ces analyses a été évidemment orienté surtout vers les zones côtières, les plus intéressantes à ce sujet. Les résultats sont repris sur les cartes 2, 3, 4, 5 et 6. Les teneurs observées en métaux lourds sont comprises entre 0,1 et 25 ppm pour le plomb, entre

Tableau 2

Métaux lourds dans les sédiments en mer du Nord  
Croisière des "1000 points" (1973-1974)

Station	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Mn (ppm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Station	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Mn (ppm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Pb (ppm)
1007	1,96	580	162	81	25,0	1303	1,28	112	21	< 5	5,7
1020	0,42	74	27	< 5	< 0,1	1306	1,47	345	41	< 5	2,4
1034	1,87	663	151	23	21,0	1323	0,46	51	18	< 5	< 0,1
1035	0,36	85	26	< 5	< 0,1	1326	1,04	157	58	--	12,4
1049	0,37	72	28	< 5	< 0,1	1341	0,71	64	46	< 5	< 0,1
1050	2,88	633	178	23	23	1342	0,48	93	31	< 5	7,2
1070	0,98	113	27	< 5	< 0,1	1344	1,87	518	59	6	4,4
1073	0,35	24	13	< 5	< 0,1	1352	1,83	169	49	11,8	7,0
1080	0,58	134	20	< 5	< 0,1	1366	0,42	20	21	< 5	< 0,1
1096	0,62	134	20	5	7,8	1368	0,31	30	8	< 5	0,1
1097	2,70	645	191	26	24,0	1375	0,31	16	13	< 5	< 0,1
1098	2,42	705	224	31	26,1	1379	0,57	59	23	7	< 0,1
1113	1,76	633	163	20	23,1	1380	--	26	19	< 5	--
1114	2,14	515	188	21	23,0	1397	--	23	19	< 5	--
1131	1,86	560	160	25	12,7	1414	--	16	17	< 5	--
1132	2,10	683	196	25	18,7	1415	1,40	245	68	< 5	13,1
1133	0,77	190	44	5	7,7	1416	0,71	163	48	< 5	13,6
1137	0,55	60	37	< 5	< 0,1	1420	0,52	74	29	--	6,0
1145	0,36	24	16	< 5	< 0,1	1421	0,59	95	29	--	7,0
1148	1,41	633	180	23	23,6	1431	0,25	54	10	--	< 0,1
1149	2,17	663	191	26	24,0	1432	--	36	19	< 5	--
1151	2,24	760	191	26	18,5	1434	0,85	120	54	--	5,2
1153	1,04	176	35	8	8,5	1437	0,70	178	39	--	8,3
1167	2,36	750	245	7,5	24,7	1449	--	17	16	< 5	--
1168	1,61	475	129	17	15,0	1466	0,35	28	7	--	< 0,1
1171	2,45	738	201	29	23,2	1468	0,26	23	16	< 5	< 0,1
1172	0,90	140	49	5	11,6	1472	0,31	20	16	< 5	< 0,1
1173	0,84	190	47	6	11,2	1480	0,28	15	10	< 5	< 0,1
1186	0,93	224	81	< 5	< 0,1	1501	0,89	141	14	--	4,9
1188	2,17	683	169	< 5	23,3	1502	--	27	17	< 5	--
1192	1,03	232	29	< 5	1,7	1519	--	35	20	< 5	--
1196	1,56	463	123	< 5	20,4	1580	--	33	21	< 5	--
1207	2,40	783	248	30	6,4	1598	--	75	40	< 5	--
1209	0,66	253	43	< 5	1,2	1616	1,96	490	201	--	17,7
1215	2,31	688	206	< 5	23,9	1624	0,40	23	16	< 5	< 0,1
1216	0,70	264	25	< 5	3,1	1634	2,16	122	77	10,3	36
1229	0,80	292	45	5	3,5	1635	2,18	648	225	--	< 37
1230	2,42	663	251	28	0,2	1645	0,33	24	13	< 5	< 0,1
1231	0,56	96	27	< 5	--						
1232	0,54	150	32	< 5	--						
1233	0,53	100	32	< 5	< 0,1						
1241	0,79	143	44	< 5	11,1						
1252	1,16	288	89	< 5	15,4						
1253	0,43	53	22	< 5	2,0						
1256	0,90	136	39	< 5	8,5						
1266	1,10	258	16	< 5	11,3						
1272	--	55	107	< 5	--						

5 et 30 ppm pour le cuivre, entre 5 et 250 ppm pour le zinc, entre 15 et 800 ppm pour le manganèse et entre 0,3 et 3 % pour l'oxyde de fer. Il est à remarquer qu'à part les zones d'accumulation côtières



Carte 2

et quelques points anormaux, l'ensemble du réseau contient des valeurs plus ou moins voisines de la normale en ce qui concerne les métaux dans les sédiments.

On trouvera au volume 4, *Sédimentologie*, chapitre II - *Propriétés physico-chimiques des sédiments et des suspensions de la mer du Nord* par R. Wollast, l'examen détaillé d'une carotte de sédiment récent











Tableau 3

Métaux lourds dans les matières en suspension en mer du Nord (1973-1974)

Station	Zn (ppm)	Mn (ppm)	Cu (ppm)	Cr (ppm)	Fe (%)	Pb (ppm)
MO5 22.04.74 . 1610	205	751	121	29	1,41	170
MO6 22.04.74 . 1300	215	531	233	26	1,46	130
MO8 25.04.74 . 1315	396	194	199	20	1,27	360
M10 25.04.74 . 1815	246	537	176	28	2,05	215
M11 25.04.74 . 0400	285	845	209	47	1,77	370
M12 23.04.74 . 0800	505	523	315	53	1,76	519
M14 23.04.74 . 1415	838	387	675	55	2,51	571
M16 09.05.74 . 0430	355	638	291	51	2,29	323
M06 04.06.73 . 2	311	849	118	27	1,96	222
M06 05.06.73 . 0330	151	751	46	20	1,19	286
M14 12.06.73 . 1500	2834	434	2686	33	6,26	409
M14 13.06.73 . 0000	3261	276	1555	33	4,51	778
M14 13.06.73 . 0400	741	339	1879	46	4,23	411
M14 13.06.73 . 1230	2329	279	707	31	2,19	177
M55 28.11.73 . 2	197	762	204	31	1,68	352

avec prudence. En écartant ce point non justifié, les fourchettes des teneurs en métaux lourds dans les suspensions sont ramenées à des valeurs comprises entre 170 et 800 ppm pour le zinc, 40 à 500 ppm pour le cuivre et 1 à 4 % pour le fer; le manganèse, le plomb et surtout le chrome restant plus ou moins inchangés.

Tableau 4

Métaux lourds dans les matières en suspension en mer du Nord  
Croisière JONSDAP (septembre-octobre 1973)

Station	Fe ( % )	Mn (ppm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Pb (ppm)
M01 02.10.73 1410	1.89	695	171	47	109
M02 02.10.73 1620	1.41	737	315	105	125
M03 12.10.73 0730	1.53	925	233	68	260
M05 24.09.73 1345	2.20	1305	333	38	125
M06 24.09.73 1730	1.99	1105	315	38	115
M07 04.10.73 1230	1.86	1222	400	203	175
M08 04.10.73 1500	1.57	855	433	235	165
M11 26.09.73 1730	1.43	1130	265	63	105
M12 26.09.73 1430	2.21	710	415	240	105
M13 26.09.73 1130	1.14	250	265	183	105
M14 26.09.73 0900	2.92	500	415	298	183
M16 10.10.73 0830	3.89	2239	686	373	331
M17 11.10.73 1130	3.51	422	515	323	345
M21 05.10.73 1320	2.71	1460	820	470	290
M22 05.10.73 1025	2.52	1722	533	163	453
M23 05.10.73 0730	2.09	592	415	183	135
M52 12.10.73 0900	2.30	762	333	178	445
M54 24.09.73 1545	2.41	1290	280	43	155
M55 04.10.73 1110	2.61	1884	437	151	161
M59 26.09.73 1615	1.94	842	265	70	115
M60 26.09.73 1300	3.58	513	838	456	296
M63 10.10.73 1000	2.12	710	650	508	290
M68 05.10.73 1445	2.12	330	585	285	183
M70 05.10.73 0845	2.56	1065	585	285	205

5.- Les sédiments et les suspensions dans l'Escaut

Le profil longitudinal le plus complet caractérisant les sédiments du cours de l'Escaut au point de vue chimique et minéralogique a été effectué durant plusieurs campagnes de mesures dans les années 1969 à

Tableau 5

Métaux lourds dans les matières en suspension en mer du Nord  
Croisière JONSDAP (septembre-octobre 1973)

Station			Fe (%)	Mn (ppm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Pb (ppm)
M1097	02.10.73	0910	1,64	1025	333	65	145
M1099	02.10.73	1040	1,68	867	280	73	135
M1101	02.10.73	1215	1,98	880	365	123	135
M1341	25.09.73	1245	1,34	762	280	43	88
M1343	25.09.73	1045	2,35	1105	415	85	205
M1345	25.09.73	0915	2,15	1078	550	93	155
M1347	25.09.73	0730	1,99	723	380	115	135
M1450	25.09.73	1430	1,91	948	275	58	115
M1452	25.09.73	1615	2,28	1238	350	133	165
M1454	25.09.73	1745	1,83	1058	350	98	155
M1456	26.09.73	0730	2,50	790	415	218	193
M1689	27.09.73	0730	2,52	1960	500	113	183
M1691	27.09.73	0845	3,19	1735	500	268	290
M1693	06.10.73	0710	2,42	1605	433	133	205
M1695	06.10.73	0820	2,95	1263	500	313	240
M1989	05.10.73	2000	2,24	1945	568	108	210
M1993	11.10.73	1700	2,20	1065	665	455	435
M1995	11.10.73	1530	1,37	383	315	233	175

1972. Les concentrations en métaux lourds, soufre et phosphore, sont indiquées dans le tableau 6 et sont comprises entre 0,6 et 10 % pour l'oxyde de fer, entre 0,1 et 1 % pour l'oxyde de titane, entre 0,02 et 3,8 % pour le soufre, entre 350 et 8000 ppm pour le phosphore, entre 35 et 1000 ppm pour le manganèse, entre 7 et 200 ppm pour le vanadium, entre 25 et 4000 ppm pour le zinc, entre 20 et 1800 ppm pour le cuivre et entre 50 et 380 ppm pour le plomb. Nous pouvons distinguer dans le cours de l'Escaut trois zones principales d'accumulation

Tableau 6

Métaux lourds, phosphore et soufre dans les sédiments de l'Escaut  
Croisières 1969-1971

LIEU	km de la mer	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	S (%)	P (ppm)	Mn (ppm)	V (ppm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Pb (ppm)
GENTBRUGGE 1	155,5	1,36	0,50	2,32	2789	321	125	2185	366	311
2		9,73	0,49	3,81	4636	376	92	2900	1147	377
3		7,04	0,46	3,26	7902	374	52	4019	1782	409
MELLE (RONDVAARTKANAAL)	151,0	0,94	0,20	0,28	1017	114	23	484	42	98
WETTEREN	148,5	3,89	0,40	0,94	8233	354	35	1910	117	185
SHELLEBELLE	145,4	3,85	0,27	0,32	1942	391	69	461	71	113
SCHOONAARDE	140,4	1,41	0,20	0,18	766	99	29	504	35	105
DENDERMONDE 1	131,6	1,22	0,28	0,14	577	96	20	385	32	107
2	121,6	1,01	0,23	0,18	1555	54	20	241	30	89
		2,87	0,38	0,30	8667	351	28	1068	150	200
GRENBERGEN	118,5	1,17	0,23	0,20	1652	108	20	394	32	105
CODENBRIEL	111,5	0,72	0,23	0,09	856	52	42	214	33	96
DURME		2,29	0,38	0,23	1309	158	16	362	66	123
WEERT	100,5	0,97	0,23	0,07	761	115	47	174	27	91
TEMSE 1 (amont)	97,5	1,33	0,22	0,17	1393	47	16	110	35	100
2 (aval)		0,40	0,12	0,05	309	47	15	100	34	98
3		2,22	0,47	0,35	5995	209	9	1513	65	122
4		0,85	0,39	0,05	345	92	36	126	91	102
RUPELMONDE 1	42,0	3,36	0,52	0,64	7677	305	46	639	119	178
2		1,11	0,12	0,19	1359	84	12	578	99	148
3 (aval)		1,85	0,28	0,17	967	125	43	222	40	97
1 km amont dans RUPEL		1,72	0,12	0,59	948	152	24	755	79	156
NIEL		0,65	0,12	0,26	615	105	7	597	41	160
(KAN. VAN WILLEBROEK)		7,98	0,57	1,46	3339	382	92	799	134	208
SCHELE	89,5	1,38	0,20	0,14	670	41	27	201	30	97
KRUIBEKE	85,2	1,56	0,30	0,14	389	93	25	171	27	83
SCHIPHOEK		1,59	0,39	0,09	555	64	41	140	31	85
BURCHT 1	82,8	5,36	0,92	0,91	700	125	103	128	89	92
2		7,35	0,91	1,58	947	85	140	139	89	102
TUNNEL E <sub>3</sub> 1	80,8	3,61	0,45	0,47	4809	519	37	677	120	210
2		2,43	0,51	0,48	1871	188	27	307	60	110
St ANNA (ANTWERPEN)	78,8	7,90	0,63	1,26	4706	552	110	1470	219	164
LOODSWEZEN	78,5	3,15	0,55	0,72	4207	300	18	587	110	171
JACHTHAVEN	78,5	2,24	0,49	0,14	650	85	22	148	36	96
BOOMKE B115	73,5	12,42	0,85	0,20	3494	217	35	179	50	86
BOERENSCHANS B105	71,5	1,93	0,11	0,18	1699	69	138	182	43	95
FORT PHILIP B100	68,8	5,74	0,61	0,81	5122	463	196	855	137	206
MESTOOF B103	66,5	3,18	0,12	0,08	1127	80	135	70	48	46
BELGISCHE SLUIS B 95	64,5	7,48	0,65	0,72	5965	563	135	1063	174	241
DOEL B 86	61,5	6,42	0,53	0,68	5489	412	74	866	135	208
FORT FREDERIK B 80	59,5	11,32	0,52	0,28	1972	336	47	128	59	113
PLAAT VAN DOEL B 89	58,0	3,50	0,21	0,12	1108	75	36	95	47	99
ZANDVLIGT B 78	52,5	1,33	0,15	0,03	557	68	135	38	40	97
BALLAST PLAAT B 78	54,5	1,18	0,26	0,04	809	39	30	42	33	75
KONIJNENSCHOR B 58	51,5	0,91	0,13	0,02	900	37	12	28	35	74
KRUISPOLDER		5,20	0,53	0,97	7535	045	99	885	144	200
PLAAT VAN OSSENISSE B 49	40,0	1,49	0,18	0,02	691	30	10	22	32	72
OSSENISSE		2,46	0,24	0,59	2316	265	40	267	65	107
TERNEUZEN	20,0	3,57	0,53	0,81	4164	671	64	332	80	136
MIDELGAT EVENINGEN		1,78	0,15	0,02	752	55	24	25	20	70
ELLEWANTSDIJK	20,0	3,12	0,11	0,04	3266	113	27	43	36	67
HOEK VAN BORSELE	16,5	2,51	0,33	0,50	1997	309	76	137	53	104
HOOFDPLAAT	9,0	3,06	0,42	0,54	2959	509	69	415	80	131
RITTEM	5,0	2,07	0,16	0,09	1173	94	11	34	28	83
BRESKENS	2,0	1,71	0,40	0,34	2117	267	29	281	86	96

de polluants dans les sédiments : la zone en aval de Gand, la plus importante; la zone anversoise et enfin la zone aux environs de Terneuzen, la plus restreinte.

Tableau 7

Métaux lourds dans les sédiments et dans les suspensions du canal Gent-Terneuzen (1974)

Lieu	Km	Fe (%)		Cu (ppm)		Pb (ppm)		Mn (ppm)		Zn (ppm)	
	De GENT	Sus-pen-sion	Sé-di-ment	Sus-pen-sion	Sé-di-ment	Sus-pen-sion	Sé-di-ment	Sus-pen-sion	Sé-di-ment	Sus-pen-sion	Sé-di-ment
VOORHAVENBRUG	0	7,78	2,42	400	502	2600	133	2875	320	4900	751
MEULESTEBRUG	1,75		1,93		283		157		397		90
MONDINGRINGVAART	3,25	5,99	1,81	852	230	1200	100	548	212	493	312
WAALBRUG	HORS CANAL		2,74		10		10		60		155
EBES	4,85		2,59		219		101		830		387
SADACEM	6,60		2,86		138		157		670		635
TERDONCK	7,60	2,86	3,05	10	9	471	34	735	88	1532	210
MOERVAARTBRUG	8,70		3,43		182				609		536
KUHLMANN	13,45	1,47	1,13	99	132	374	91	814	194	1647	260
ZELZATE	15,90	4,45		39		1483		645		4981	

C'est après plusieurs observations d'anomalies au voisinage de cette dernière zone dans les profils longitudinaux de métaux lourds en solution et en suspension dans l'Escaut que nous avons jugé utile de suivre de plus près la possibilité d'influence du canal Gand-Terneuzen. En effet, celui-ci est bordé par de nombreuses industries susceptibles de décharger un considérable apport de polluants divers vers l'Escaut. Un profil longitudinal des sédiments et des matières en suspension a donc été établi en octobre 1974 (tableau 7).

Tableau 8

Métaux lourds dans les sédiments de l'Escaut (croisière d'avril 1974)

Station n°	km de l'embouchure	lieu	Mn (ppm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Fe (ppm)	Cr (ppm)
1	2	BRESKENS	109	37	94	7	0,42	9
4	20	TERNEUZEN	190	76	12	15	0,87	15
5	25	EENDRACHT POLDER	47	45	8	7	0,77	8
7	35	HANSWEERT	1020	260	98	109	2,20	67
9	43	BRALHOEK	59	34	7	7	0,53	5
11	51	BATH	75	43	5	7	0,69	3
13	58	ZANDVLOET	266	231	67	57	1,19	45
15	62	DOEL	984	100	24	32	2,54	22
18	69	FORT DE PAREL	666	990	168	267	2,92	182
20	24	BOOMKE	786	741	75	244	1,84	45
22	79	ANTWERPEN	504	863	107	749	3,07	90
25	85	KRUIVEKE	119	87	30	15	2,14	22
28	92	RUPELAANDE	261	808	117	139	1,76	149
30	98	TIENSE	427	1074	146	373	1,65	546

En avril de cette même année, des profils de métaux lourds dans les sédiments et dans les matières en suspension dans l'Escaut ont été effectués simultanément.

Les teneurs mesurées pour les métaux lourds dans les sédiments varient entre 50 et 1000 ppm pour le manganèse et le zinc, entre 5 et 170 ppm pour le cuivre, entre 7 et 750 ppm pour le plomb, entre 5 et 550 ppm pour le chrome et entre 0,4 et 3 % pour le fer (tableau 8). Il est évidemment assez difficile d'établir un profil assez précis de variations de métaux lourds en suivant les données du tableau, car il faut tenir compte de la faible quantité de points de prélèvements à une même station, le fond étant particulièrement hétérogène et pouvant changer totalement de nature sur une distance très faible. Ce problème est écarté pour l'interprétation des matières en suspension (tableau 9), les échantillons pouvant être considérés homogènes vu la durée de centrifugation à un point de prélèvement et leur homogénéisation pendant la préparation de l'analyse (cf. 1.-, 2.-).



Tableau 9

Métaux lourds dans les matières en suspension de l'Escaut (croisière d'avril 1974)

Station n°	Mn (ppm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Fe (%)	Cr (ppm)	Hg (ppm)
1	978	205	98	122	1,73	44.0	324
4	1234	222	81	122	2,25	58.5	387
5	1202	228	96	118	2,18	64.9	499
7	1446	288	-	139	2,82	59.3	749
9	1372	258	112	110	2,28	75.4	574
11	1719	362	148	170	3,10	109	621
13	1346	797	162	223	3,35	177	772
15	963	1046	206	299	3,47	272	1157
18	909	1107	208	280	3,50	275	749
20	621	1212	248	281	3,44	313	798
22	552	1290	252	305	3,46	330	1269
25	533	1263	218	246	3,20	309	900
28	435	1186	221	221	3,36	313	745
30	429	1609	441	300	3,54	439	1039

Les concentrations en métaux lourds dans les suspensions de l'Escaut sont comprises entre 450 et 1500 ppm pour le manganèse, entre 200 et 1500 ppm pour le zinc, entre 80 et 440 ppm pour le cuivre, entre 100 et 300 ppm pour le plomb, entre 40 et 450 ppm pour le chrome, entre 300 et 1300 ppm pour le mercure et finalement entre 1,7 et 3,5 % pour le fer. Mis à part le chrome, les valeurs des métaux lourds dans les suspensions de l'Escaut sont d'une manière générale très comparables aux valeurs des métaux lourds dans les suspensions en mer du Nord, l'ordre de grandeur et les fourchettes étant semblables (mercure non analysé pour les suspensions maritimes).



Achévé d'imprimer le 14 février 1978  
sur le duplicateur et la presse offset  
d'é.t.a.b.é.t.y.p.  
72, quai de Longdoz - 4020 LIEGE  
Tél.:041/42.59.21

