

# Pollution Estuarienne & côtière

Jean-Paul Ducrotoy



# Pollution estuarienne et côtière

## 1. Introduction

## 2. La pollution côtière

### 2.1. Catégories

### 2.2. Nature & sources

## 3. Exemples

### 3.1. Origine terrestre

### 3.2. Eutrophisation

### 3.3. Microbiologique

### 3.4. Radionucléides

### 3.5. Zones de dépôt

### 3.6. Pétrole

## 4. Monitoring des systèmes côtiers

### 4.1. Recherche en mer des polluants

### 4.2. Définition et objectif

### 4.3. Concepts

## 5. Conclusion

# Pollution estuarienne et côtière

## 1. Introduction

## 2. La pollution côtière

### 2.1. catégories

### 2.2. Nature & sources

## 3. Exemples

### 3.1. Origine terrestre

### 3.2. Eutrophisation

### 3.3. Microbiologique

### 3.4. Radionucléides

### 3.5. Zones de depot

### 3.6. pétrole

## 4. Monitoring des systèmes côtiers

### 4.1. définition et objectif

### 4.2. Concepts

## 5. Conclusion

# Introduction

- ❖ Est-il logique de jeter nos déchets dans la zone côtière ?
  - Propriétés épuratrices de la mer
    - En particulier pour recycler les déchets organiques
  - Rapide dilution des produits chimiques toxiques
  - Les solides s'incorporent dans les sédiments
  - Bon marché
  - Préférable de polluer la mer plutôt que le continent (?)
- MAIS besoin de connaissances et de suivi

# La méthode à utiliser pour réduire la pollution doit tenir compte des facteurs suivants :

## *le type de polluant*

Est-il dégradable? persistant?

Est-ce un métal? un pesticide? une dioxine?

## *la source*

Le polluant provient-il d'une canalisation industrielle?

du champ d'un fermier? de l'atmosphère?

## *les effets*

Le polluant est-il nuisible aux poissons? aux oiseaux?

aux plantes? aux humains?

# TD

- ❖ Quels sont les usages humains des milieux estuariens et côtiers ?
- ❖ Qu'est - ce que la pollution ?

## **Human needs for/uses and abuses of the coast:**

fisheries (potting, trawling, etc.)	telecommunications cables
urban areas, infrastructure	recreation/tourism
alternative energy generation (wind, tidal, wave)	conventional energy generation (nuclear, coal, oil, gas)
land claim	waste discharge
coastal defence	military uses
navigation/shipping	safety (lifeboats/coastguards)
ports/harbours	aquaculture
dredging/spoil disposal	agriculture
aggregate extraction	water abstraction
industry (petrochemical, food, etc.)	oil and gas exploration/extraction
barrages (amenity, safety)	education, research
wildlife, conservation	



# What is marine pollution?

GESAMP United Nations Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution

❖ “the introduction [], directly or indirectly, of substances or energy into the marine environment resulting in such deleterious effects as harm to living resources, hazards to human health, hindrance to marine activities, including fishing, impairment of quality of use of sea-water and reduction of amenities”

# ■ Bassins fluviaux majeurs

■ Polair (< 4°C) ■ Temperé (4-24°C) ■ Tropical (24+°C)



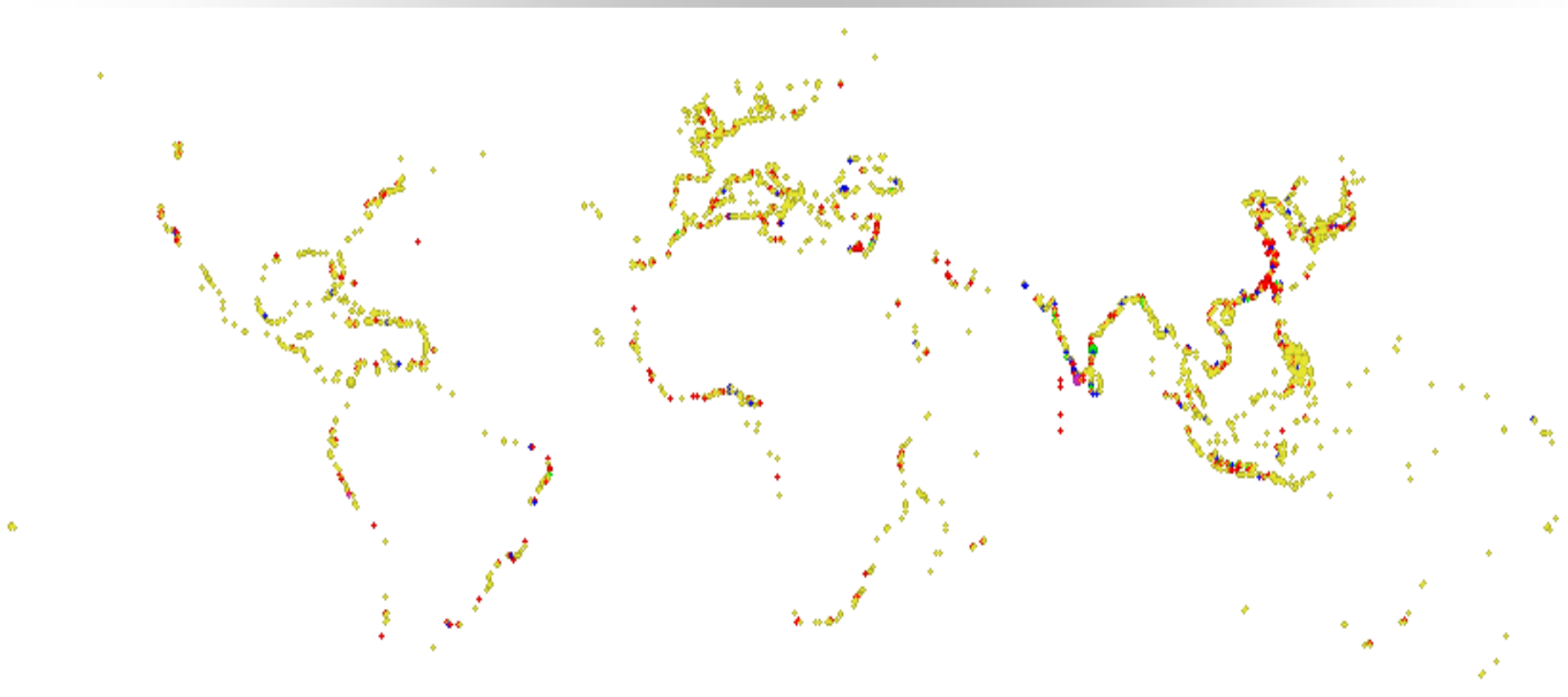
Land-Ocean Interactions  
in the Coastal Zone

International Geosphere-  
Biosphere Programme

# Typologie globale basée sur les niveaux de population humaine et l'usage de terres agricoles

densité de population  $> 60/\text{km}^2$

couverture agricole  $> 10\%$



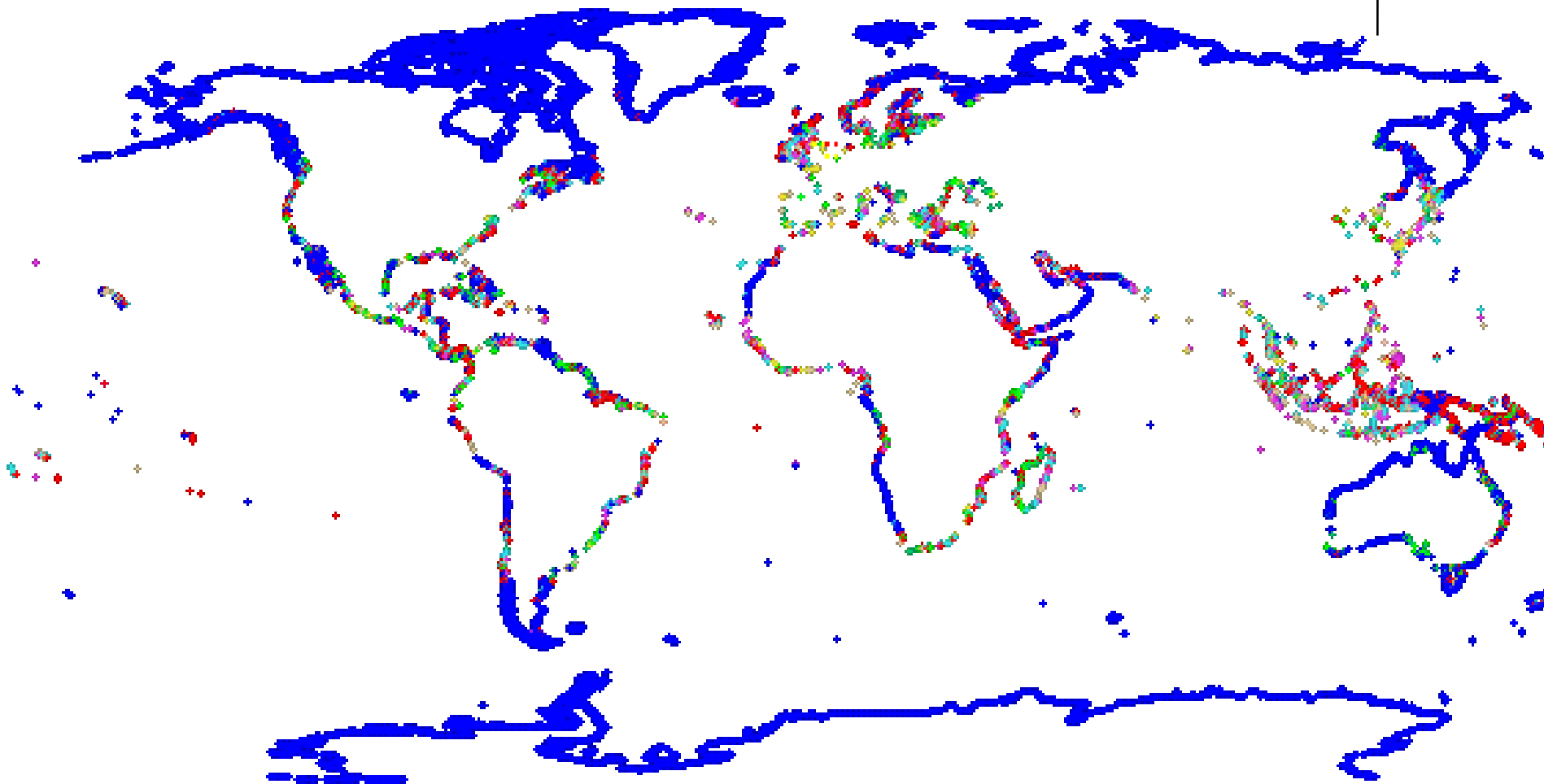
# Typologie globale basée sur les niveaux de population humaine et l'usage de terres agricoles

densité de population < 10/km<sup>2</sup>

couverture agricole < 5%



# Typologie globale basée sur les niveaux de perturbation des écosystèmes côtiers



# Pollution estuarienne et côtière

1. Introduction

**2. La pollution  
côtière**

**2.1. Catégories**

**2.2. Nature & sources**

3. Exemples

3.1. Origine terrestre

3.2. Eutrophisation

3.3. Microbiologique

3.4. Radionucléides

3.5. Zones de depot

3.6. pétrole

4. Monitoring des  
systèmes côtiers

4.1. définition et  
objectif

4.2. Concepts

5. Conclusion

# Travaux dirigés

- ❖ Quelles sont les grandes catégories de pollution ?
- ❖ Comment peut-t-on les classer ?
- ❖ D'où provient la pollution ?
- ❖ Comment se disperse la pollution ?

# Les polluants

- ❖ Effets changeants dans le temps et l'espace
- ❖ Caractère global : combinaison de polluants = synergie
  - Facteurs de pollution : chaleur
  - Substances polluantes : nombreuses et variées



# Catégories de pollution

## ● DECHETS ORGANIQUES BIO-DEGRADABLES

*déchets urbains*

*agriculture*

*industrie alimentaire*

*brasseries, distilleries*

*usines de papier*

*industrie chimique*

*raffinerie et industrie du pétrole*

- s'accumulent  
- désoxygénation  
- bactéries anaérobies

# Catégories de pollution

## ● SELS MINÉRAUX BIOGÈNES

= sels nutritifs

eutrophisation

## ● PARTICULES

*rejets de dragage*

*cendres de charbon ou autre*

*résidus de la fabrication de porcelaine*

*mines*

*extraction de graves*

*plastiques (granules de polystyrène...)*

# Catégories de pollution

## ❖ **NON PERSISTANTS (DÉGRADABLES)**

*eau chaude* (pollution thermique)

Eau de refroidissement des grosses usines

*Dans certains cas, la pollution thermique peut tuer les poissons*

*acides et bases*

*cyanure*

## ❖ **NON DÉGRADABLES**

*métaux lourds*

*hydrocarbures halogenés / chlores (DDTs / PCBs)*

*radioactivité*

# Catégories de pollution

- **AUTRES POLLUANTS**

*eau chaude des tours de refroidissement  
(pollution thermique)*

*débris flottants*

*ordures*

*mousses*

*Exemples de pollution physique, et non pas de pollution chimique,  
qui enlèvent à l'eau une partie de ses attributs utilitaires et  
esthétiques.*

# ❖ POLLUTION MECANIQUE

## ➤ Matière en suspension

Turbidité

- MES

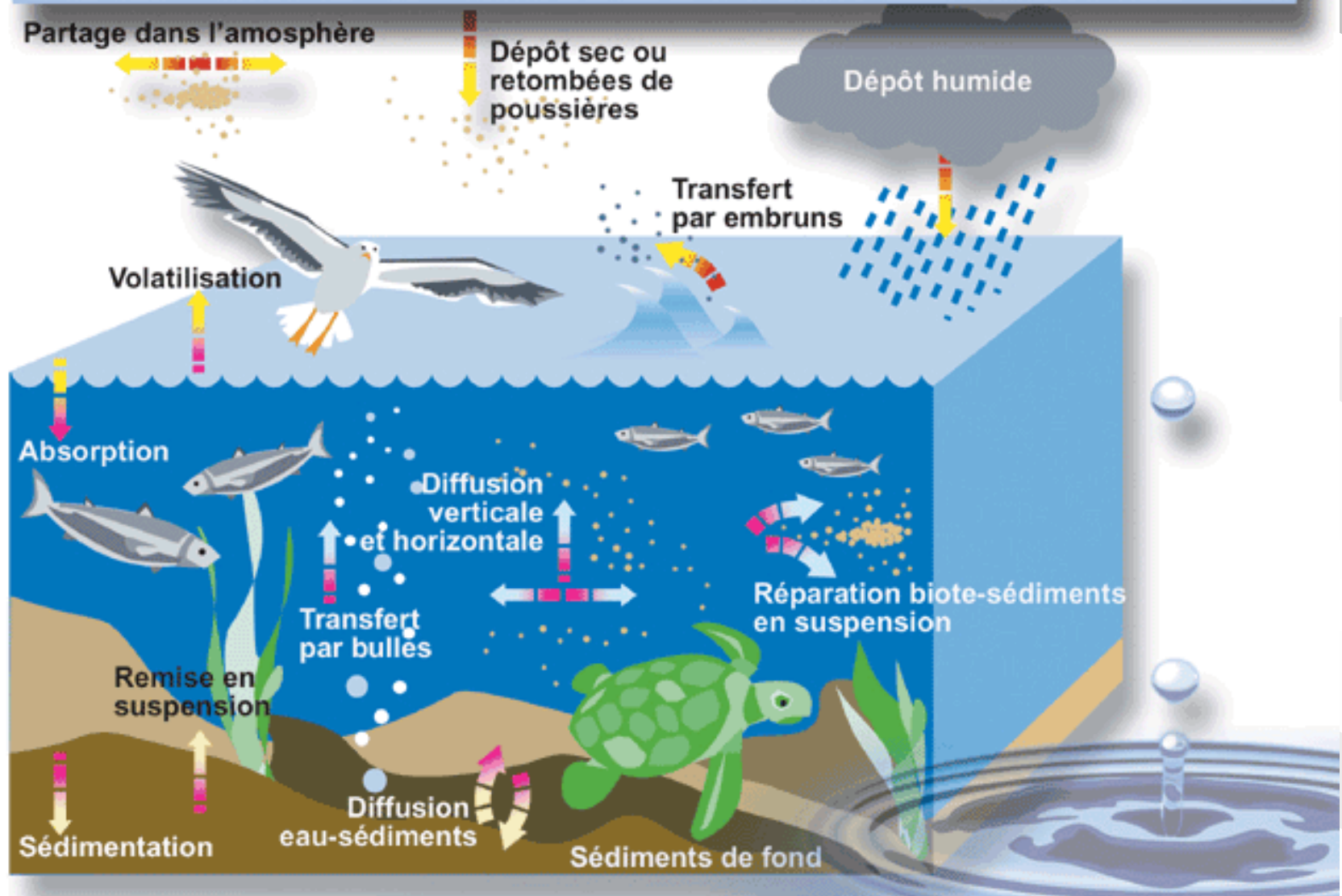
## ➤ Colmatage du lit de la rivière, des zones de reproduction des poissons (frayères).

- Erosion des sols (orages), travaux en rivière, vidanges de retenues

# MODES D'ARRIVEE EN MER DES POLLUANTS

- ❖ Importance du bassin versant : la plupart des polluants proviennent du continent
- ❖ Circulation des navires
- ❖ Rôle des pluies et voie atmosphérique

# Les substances toxiques dans le milieu aquatique



# Nature et sources des rejets

## ● DIRECTES

- *Estuaires*
- *Villes côtières*
- *Industries à la côte*

➤ *accidents*

## ● APPORTS FLUVIAUX



## ● TRANSPORT MARITIME

» accidents

- 6 tonnes de lindane en Manche en 1989
- 50 tonnes d'acide nitrique en 2006

## ● INDUSTRIE OFFSHORE

*Rejets de dragage*

*Boues d'égoûts*

*Autres (cendres...)*

*Exploitation pétrolière*

*Extraction de nodules et graves*

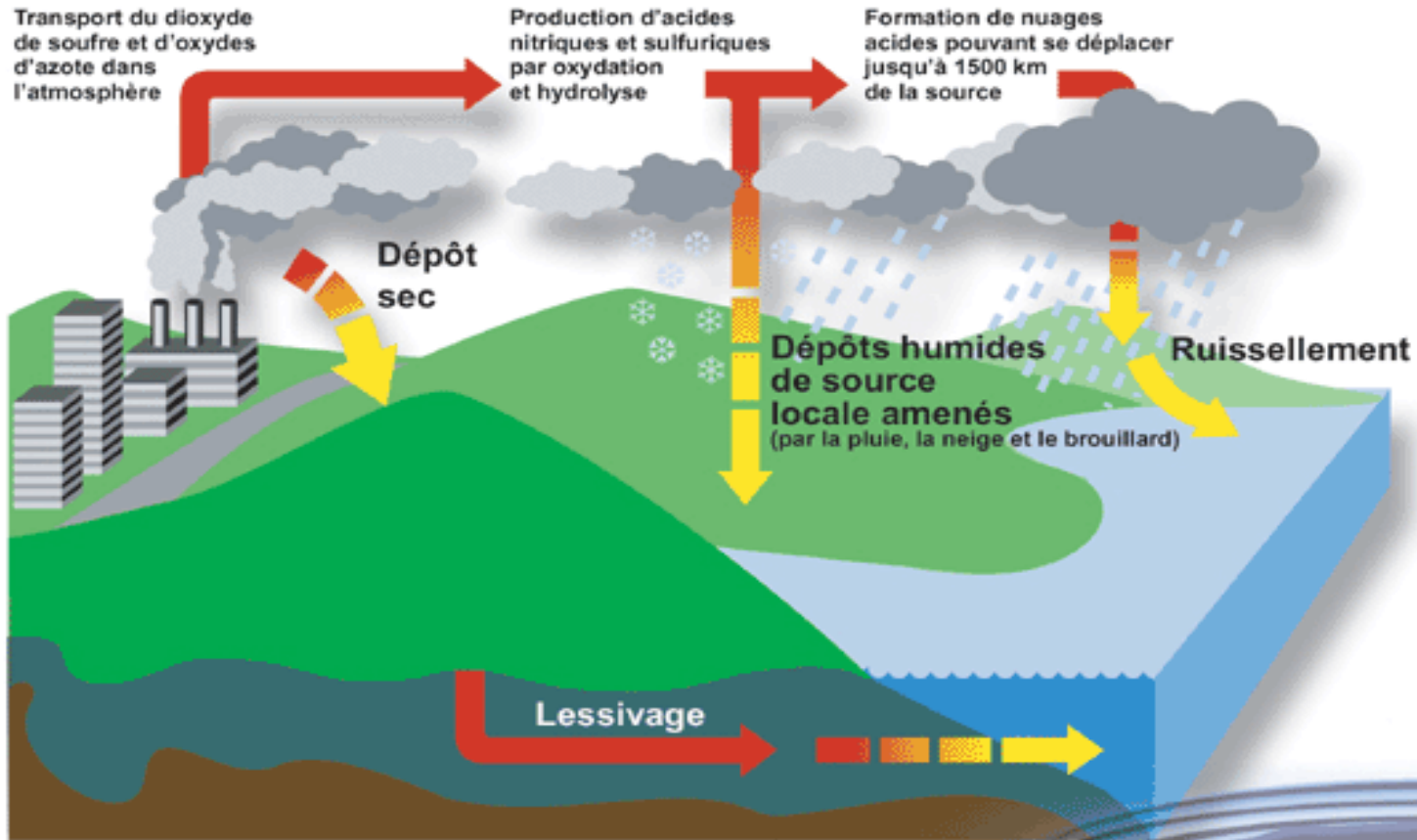
# ● APPORTS ATMOSPHERIQUES

## Polluants transportés

- Par la pluie « pluies acides »
- Sous forme de poussières
- En solution des substances volatiles de l'atmosphère

**Ex: HAPs (hydrocarbures aromatiques polycycliques dégagés lors des incendies de la guerre du Golf en 1991)**

# Les pluies acides et le milieu aquatique



# Point and non-point source of pollution in coastal marine waters

## Point Sources

Municipal sewage treatment plants

BOD, bacteria, nutrients, ammonia, toxic chemicals

Industrial facilities

Toxic chemicals, BOD

Combined sewer overflows

BOD, bacteria, nutrients, turbidity, total dissolved solids, ammonia, toxic chemicals

## Nonpoint Sources

Agricultural runoff

Nutrients, turbidity, total dissolved solids, toxic chemicals

Urban runoff

Turbidity, bacteria, nutrients, total dissolved solids, toxic chemicals

Construction runoff

Turbidity, nutrients, toxic chemicals

Mining runoff

Turbidity, acids, toxic chemicals, total dissolved solids

Septic systems

Bacteria, nutrients

Landfills/spills

Toxic chemicals, miscellaneous substances

Silvicultural runoff

Nutrients, turbidity, toxic chemicals

# Pollution estuarienne et côtière

1. Introduction

2. La pollution  
côtière

2.1. catégories

2.2. Nature & sources

**3. Exemples**

**3.1. Origine terrestre**

**3.2. Eutrophisation**

**3.3. Microbiologique**

**3.4. Radionucléides**

**3.5. Zones de depot**

**3.6. pétrole**

4. Monitoring des  
systèmes côtiers

4.1. définition et  
objectif


4.2. Concepts

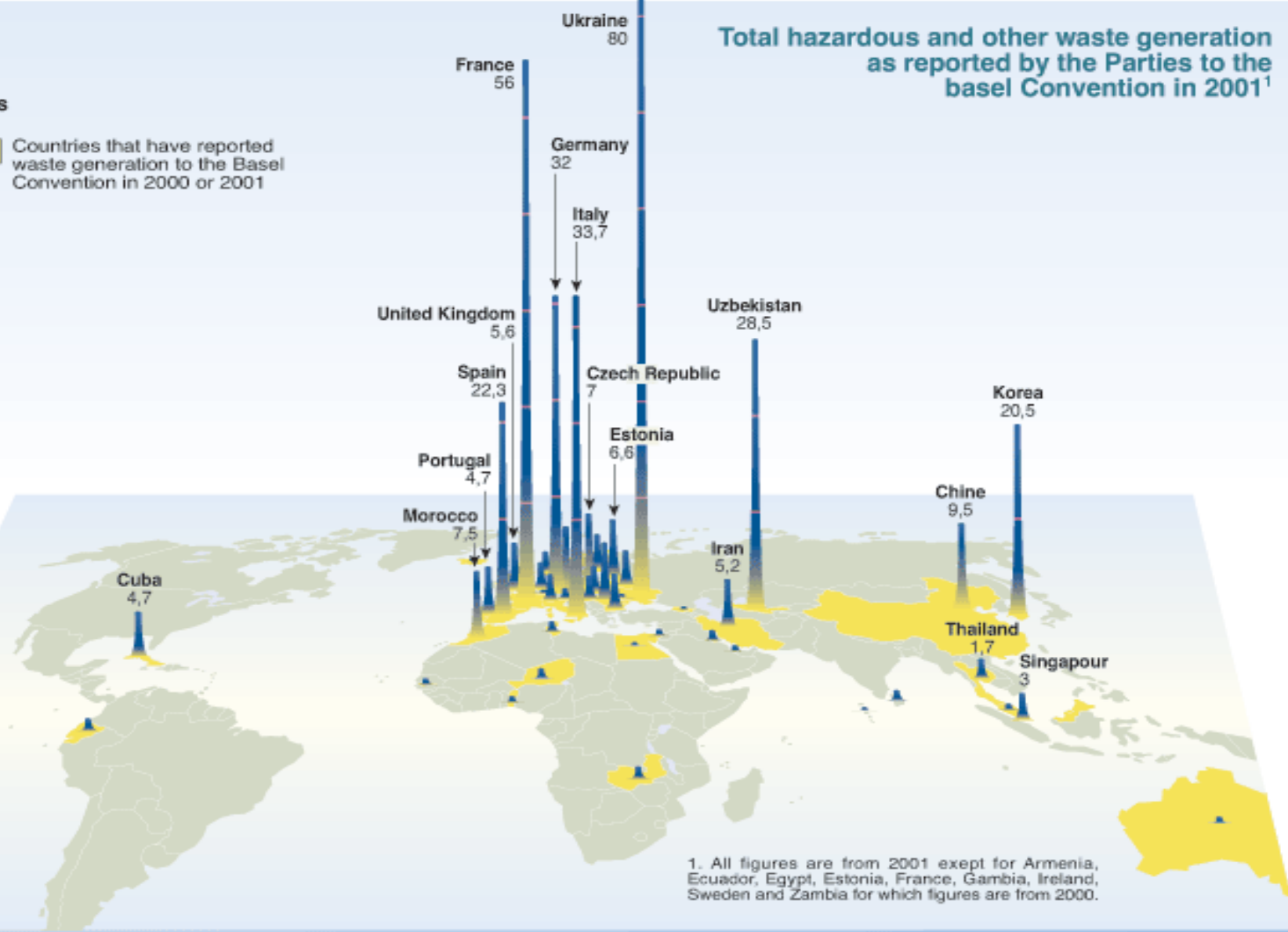
5. Conclusion

**Total hazardous and other waste generation as reported by the Parties to the Basel Convention in 2001<sup>1</sup>**

Million tonnes

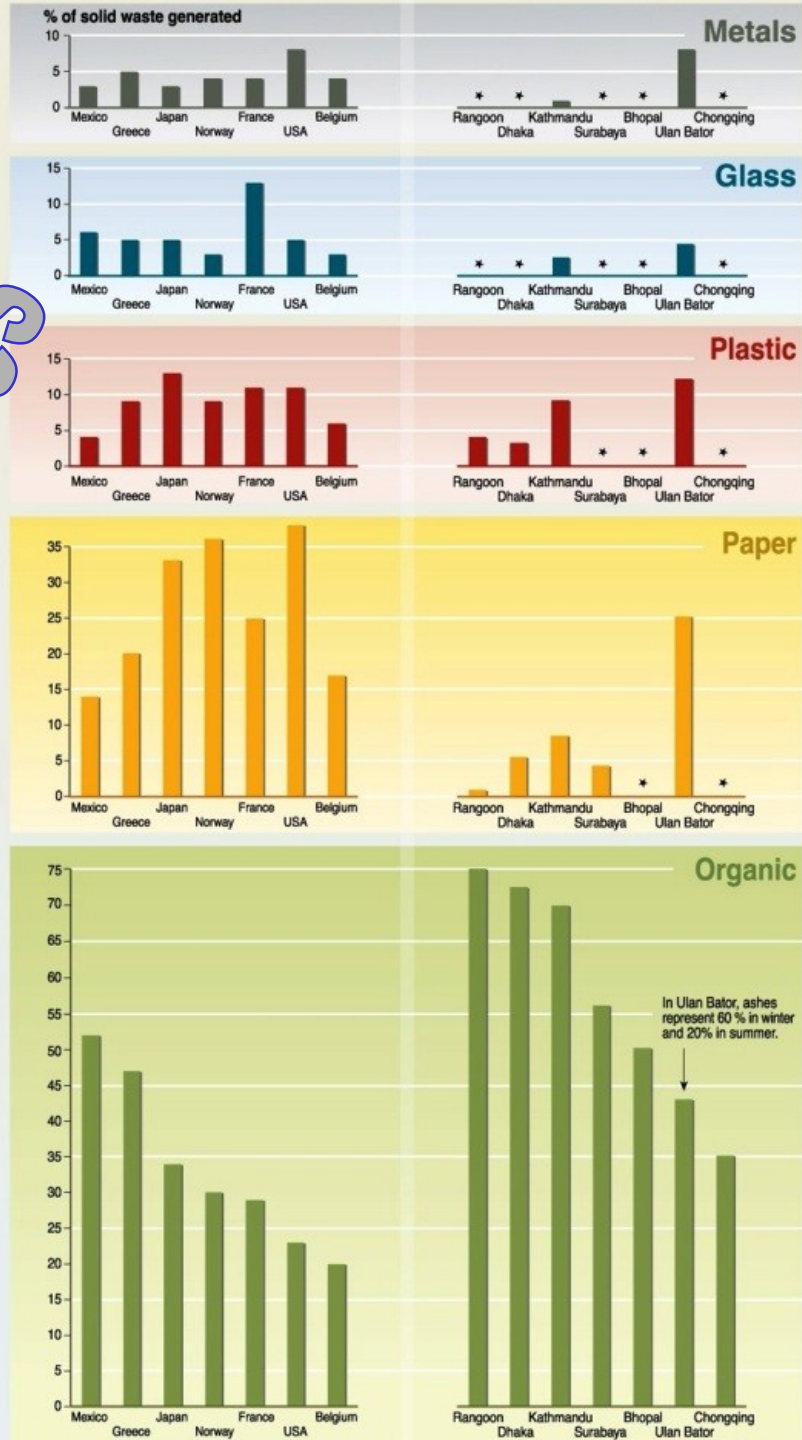
80  
70  
60  
50  
40  
30  
20  
10  
0

 Countries that have reported waste generation to the Basel Convention in 2000 or 2001



1. All figures are from 2001 except for Armenia, Ecuador, Egypt, Estonia, France, Gambia, Ireland, Sweden and Zambia for which figures are from 2000.

TD : Commentaires



# Composition des déchets urbains

# Travaux dirigés

- ❖ Quelles sont les grandes activités humaines les plus polluantes ?
- ❖ Associez y des polluants connus.



# Apports continentaux

## exemple des métaux lourds

rivières > dragage > apports atmosphériques

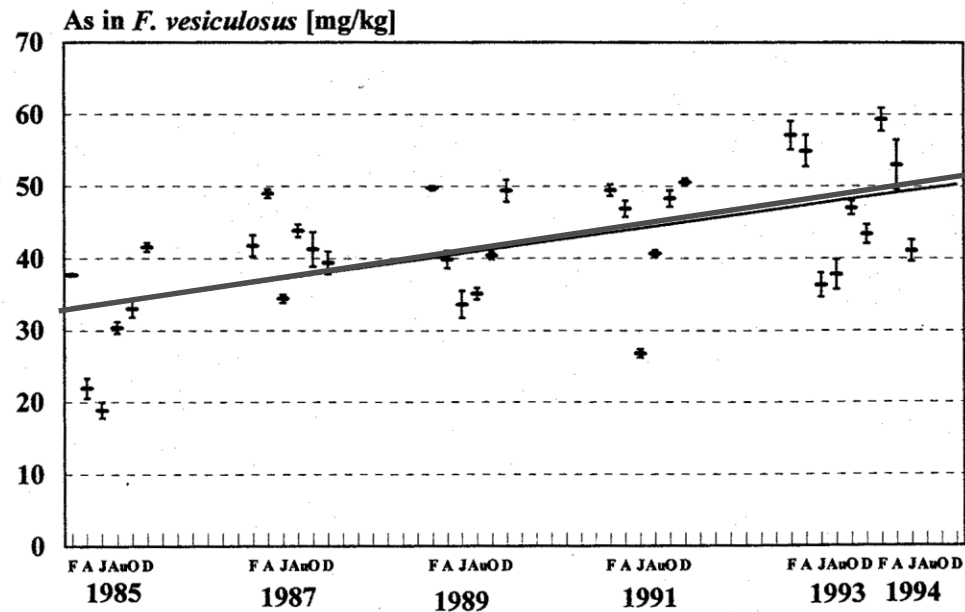
+ rejets directs à la côte

⇒ Abattement à la source

*y compris sources éloignées*

- problème de délai dans la réponse aux actions de dépollution

# Algae as indicators of pollution



OSTAPCZUK  
*et al.*, 1997

Long-term changes of As content from Eckwarderhorne

# Le tableau périodique de Mendeleïev

Numéro atomique : nombre d'électrons =  $2n^2$

Masse atomique : 1/16 oxygène =  $1/6 \cdot 10^{23}$

1 H 1.007																	18 He 4.003
3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 10.81	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.9994	9 F 19.00	10 Ne 20.179
11 Na 22.990	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.974	16 S 32.064	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
19 K 39.102	20 Ca 40.08	↑ Sc 44.96	22 Ti 47.88	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.1	45 Rh 102.905	46 Pd 106.4	47 Ag 107.870	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.905	56 Ba 137.33	57-71 Rare Earths	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.85	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.09	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.37	82 Pb 207.19	83 Bi 208.98	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89-103 Actinides	104 Rf (261)	105 Du (260)	106 Sg (263)	107 Bh (262)	108 Hs (265)	109 Mt (266)	110 — (273)	111 — (?)	112 — (277)						

Mêmes propriétés

Actinides		59 Pr 40.91	60 Nd 144.24	61 Pm (147)	62 Sm 150.36	63 Eu 152.0	64 Gd 157.25	65 Tb 158.92	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97		
Actinides		89 Ac 227.03	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (260)

# Le tableau périodique de Mendeleiev

Colonne

Nombre de  
couches

Lignes

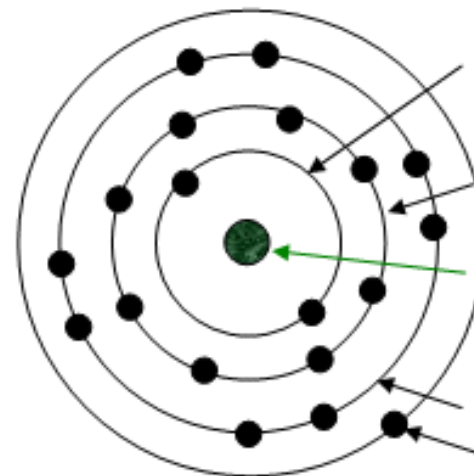
Nombre  
d'électrons

## L'atome de potassium

Nombre de  
masse

39  
19 K

Numéro  
atomique



2 électrons sur la  
couche K (1<sup>ère</sup> orbite)

8 électrons sur la  
couche L (2<sup>e</sup> orbite)

Noyau atomique : 19  
protons et 20 neutrons

8 électrons sur la  
couche M (3<sup>e</sup> orbite)

1 électron sur la  
couche N (4<sup>e</sup> orbite)

Nombre de masse :  $20 + 19 = 39$

Masse atomique par rapport au  $C_{12}$  : 39,0983

Point d'ébullition  $758,85^{\circ}\text{C}$  ou  $1032\text{ K}$  ( $\text{K} = ^{\circ}\text{C} + 273,15$ )

Point de fusion :  $63,38^{\circ}\text{C}$  ou  $336,53\text{ K}$

Masse volumique :  $0,856\text{ kg/dm}^3$

© Georges Dolisi

L'ion  $\text{K}^+$  est obtenu par perte de l' $e^-$  de la couche N

# Le tableau périodique de Mendeleïev

1													18					
1 <b>H</b> 1.00797	2																	
3 <b>Li</b> 6.941	4 <b>Be</b> 9.012												5 <b>B</b> 10.81	6 <b>C</b> 12.011	7 <b>N</b> 14.007	8 <b>O</b> 15.9994	9 <b>F</b> 19.00	10 <b>Ne</b> 20.179
11 <b>Na</b> 22.990	12 <b>Mg</b> 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 <b>Al</b> 26.98	14 <b>Si</b> 28.09	15 <b>P</b> 30.974	16 <b>S</b> 32.064	17 <b>Cl</b> 35.453	18 <b>Ar</b> 39.948	
19 <b>K</b> 39.102	20 <b>Ca</b> 40.08	21 <b>Sc</b> 44.96	22 <b>Ti</b> 47.88	23 <b>V</b> 50.94	24 <b>Cr</b> 52.00	25 <b>Mn</b> 54.94	26 <b>Fe</b> 55.85	27 <b>Co</b> 58.93	28 <b>Ni</b> 58.69	29 <b>Cu</b> 63.55	30 <b>Zn</b> 65.38	31 <b>Ga</b> 69.72	32 <b>Ge</b> 72.59	33 <b>As</b> 74.92	34 <b>Se</b> 78.96	35 <b>Br</b> 79.90	36 <b>Kr</b> 83.80	
37 <b>Rb</b> 85.47	38 <b>Sr</b> 87.62	39 <b>Y</b> 88.906	40 <b>Zr</b> 91.22	41 <b>Nb</b> 92.91	42 <b>Mo</b> 95.94	43 <b>Tc</b> (98)	44 <b>Ru</b> 101.1	45 <b>Rh</b> 102.905	46 <b>Pd</b> 106.4	47 <b>Ag</b> 107.870	48 <b>Cd</b> 112.41	49 <b>In</b> 114.82	50 <b>Sn</b> 118.69	51 <b>Sb</b> 121.75	52 <b>Te</b> 127.60	53 <b>I</b> 126.90	54 <b>Xe</b> 131.29	
55 <b>Cs</b> 132.905	56 <b>Ba</b> 137.33	57-71 <b>Rare Earths</b>	72 <b>Hf</b> 178.49	73 <b>Ta</b> 180.95	74 <b>W</b> 183.85	75 <b>Re</b> 186.2	76 <b>Os</b> 190.2	77 <b>Ir</b> 192.2	78 <b>Pt</b> 195.09	79 <b>Au</b> 196.97	80 <b>Hg</b> 200.59	81 <b>Tl</b> 204.37	82 <b>Pb</b> 207.19	83 <b>Bi</b> 208.98	84 <b>Po</b> (210)	85 <b>At</b> (210)	86 <b>Rn</b> (222)	
87 <b>Fr</b> (223)	88 <b>Ra</b> (226)	89-103 <b>Actinides</b>	104 <b>Rf</b> (261)	105 <b>Du</b> (260)	106 <b>Sg</b> (263)	107 <b>Bh</b> (262)	108 <b>Hs</b> (265)	109 <b>Mt</b> (266)	110 — (273)	111 — (?)	112 — (277)							

Rare Earths  
(Lanthanides)

57 <b>La</b> 138.91	58 <b>Ce</b> 140.12	59 <b>Pr</b> 140.91	60 <b>Nd</b> 144.24	61 <b>Pm</b> (147)	62 <b>Sm</b> 150.36	63 <b>Eu</b> 152.0	64 <b>Gd</b> 157.25	65 <b>Tb</b> 158.92	66 <b>Dy</b> 162.50	67 <b>Ho</b> 164.93	68 <b>Er</b> 167.26	69 <b>Tm</b> 168.93	70 <b>Yb</b> 173.04	71 <b>Lu</b> 174.97
---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	--------------------------	---------------------------	--------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------

Actinides

89 <b>Ac</b> 227.03	90 <b>Th</b> 232.04	91 <b>Pa</b> 231.04	92 <b>U</b> 238.03	93 <b>Np</b> 237.05	94 <b>Pu</b> (244)	95 <b>Am</b> (243)	96 <b>Cm</b> (247)	97 <b>Bk</b> (247)	98 <b>Cf</b> (251)	99 <b>Es</b> (252)	100 <b>Fm</b> (257)	101 <b>Md</b> (258)	102 <b>No</b> (259)	103 <b>Lr</b> (260)
---------------------------	---------------------------	---------------------------	--------------------------	---------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------

# Toxicité des métaux lourds

## Hg, Pb, Cd et As

- ❖ Relativement peu toxiques sous forme condensée de l'élément libre (sauf vapeur de Hg)
- ❖ Dangereux sous forme de cations ou liés à une chaîne courte d'atomes de carbone
  - Affinité forte des cations pour les sulfures
    - Groupes sulfhydriles dans les enzymes : s'attachent aux cations ou molécules
    - L'enzyme est bloquée

# Mercure

## ❖ élément libre

### ➤ Des centaines d'utilisations

- Boutons électriques

### ➤ vapeur

- Rejets industriels interdits
- Émissions à partir de combustion illégale de carburants ou de déchets divers
  - Équivalent globalement aux éruptions volcaniques

## ❖ Amalgames au mercure

### ➤ alliages

- dentisterie
- minerais

## ❖ Chloralkali process

- converts sodium chloride into chlorine and sodium hydroxide by electrolysis
  - $\text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{e}^- \xrightarrow{-\text{Hg}} \text{Na} (\text{Na/Hg amalgam})$
- Amalgam does not react with water
- Hg is recycled
  - atmosphere
  - rivers through oxidised form
- replaced by fluorocarbon membranes

## ❖ Ionic mercury $\text{Hg}^{++}$

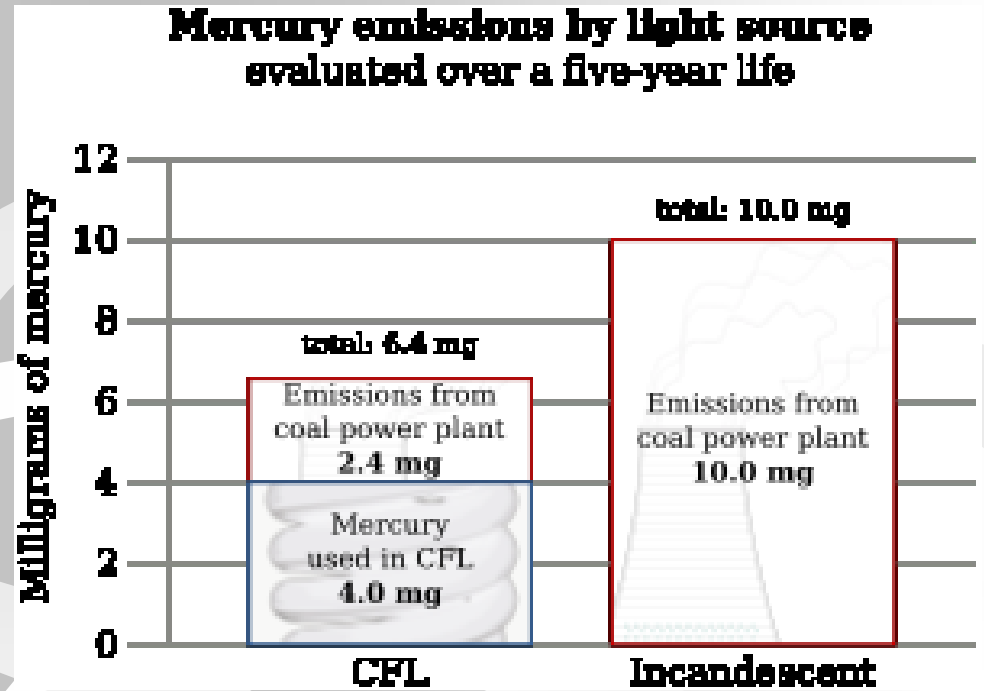
- mercury cells (hearing aids)
- in water attaches to suspended particles and is trapped in sediments

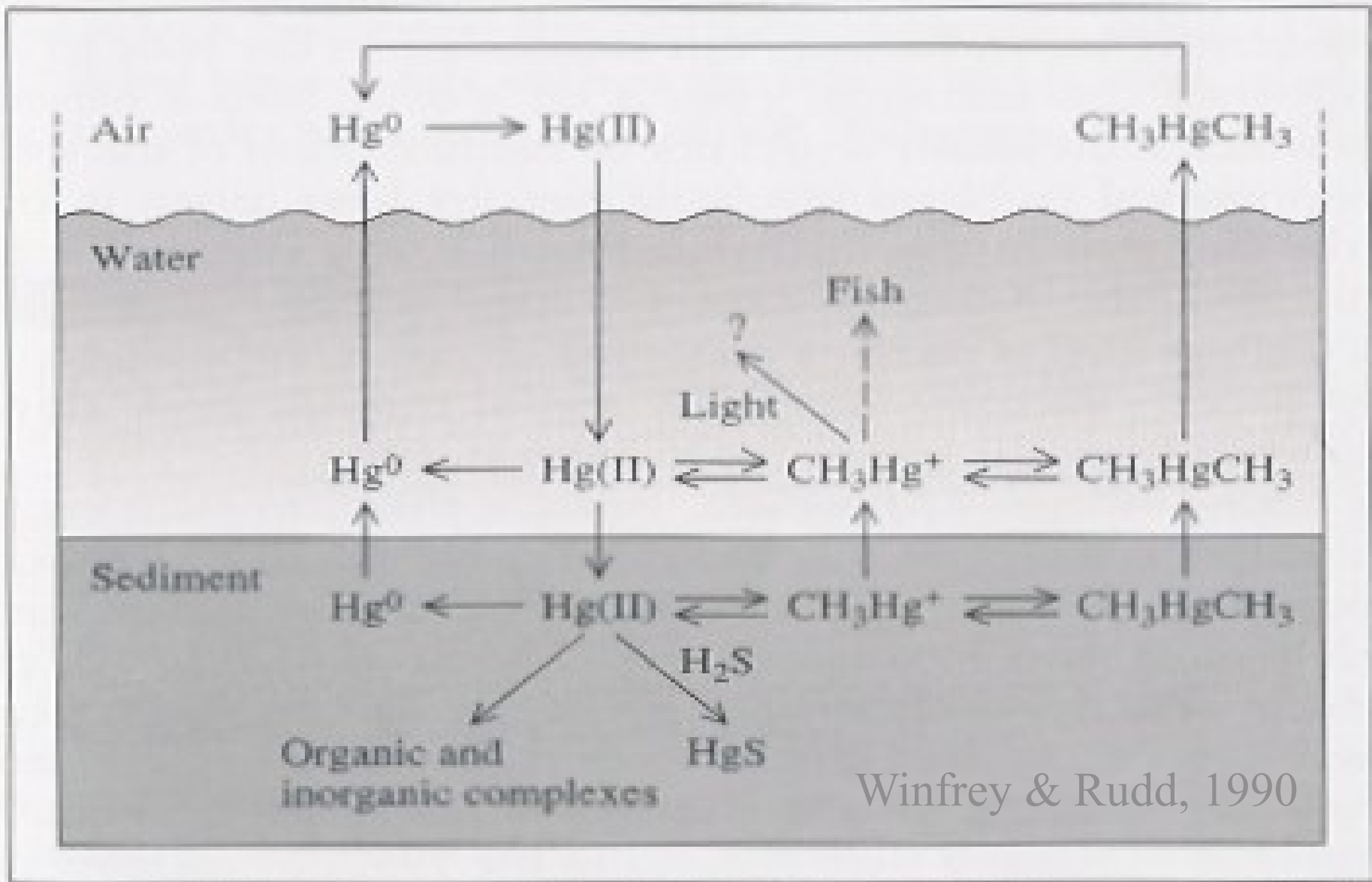


# ❖ Méthylmercure $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$

- Dans les sédiments en conditions anaérobies
- Agent actif : un dérivé de la vitamine  $\text{B}_{12}$
- Lampes fluorescentes compactes
  - Charges électrostatiques qui vaporise le Hg
- diméthylmercure : très volatile
- $\text{CH}_3\text{HgCl}$  &  $\text{CH}_3\text{HgOH}$  (monométhylmercure) aussi formés
  - soluble dans les graisses – peut traverser la barrière placentaire
  - biomagnification

- ❖ Mercury use of compact fluorescent lamp vs. incandescent lamp if powered by electricity generated completely from coal, though coal accounts for only about half of the power production in the United States
- ❖ Recycling operations vary according to country





# Cycling of mercury in freshwater

# Plomb

## ❖ Élément libre

- utilisé comme métal plastique (tuyauteries...)
- munitions = saturnisme en Baie de Somme
  - En cours de remplacement (UE)

## ❖ Ion $Pb^{++}$

- En solution (par ex. au contact d'un acide)
  - Joints de tuyaux
  - Porcelaine
  - Pigments

## ❖ Solubilisation du plomb

- $\text{PbS}$  and  $\text{PbCO}_3$  insolubles dans l'eau
- anionisé dans l'eau acidulée
  - accroissement linéaire avec  $[\text{H}^+]$

## ❖ Ion $\text{Pb}^{++++}$

- Se forme en environnement oxydant=  
 $\text{Pb}^{++++}(\text{O}^{--})_2$ 
  - Batteries de voitures
  - Grandes quantités dans les décharges publiques
  - Besoin de contrôles sévères en cours de recyclage

# Cadmium

## ❖ élément libre

- sous-produit de la sidérurgie du zinc (naturellement liés dans les gisements)
- combustion du charbon
- piles *nicad* (nickel-cadmium : calculateurs, computers) = 5g par pile

## ❖ Ion $\text{Cd}^{++}$

- pigments:  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$  - dans les plastiques, plies photovoltaïques, écrans TV
- principale source de contamination humaine : eau et produits de la mer
- engrais phosphatés
- complexé par la métallothionéine

# Arsenic

- ❖ Oxyde  $\text{As}_2\text{O}_3$ : le poison
- ❖ Ion configuration  $s^2p^3$ 
  - $\text{As}^{+++}$ ,  $\text{As}^{+++++}$ 
    - pesticide  $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ ,  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$
    - industrie minière
    - production de Fe et acier
    - combustion du charbon
    - contamine les depots de phosphate
    - eau potable (carcinogène)

# Derivés de l'étain (Sn)

- ❖  $R_3SnX$  avec R radical hydrocarboné et X anion monoatomique (ou O)
  - stabilisateurs du plastique
  - fongicides
  - antisalissure (TBE-Tributyl étain)
    - non toxique pour les mammifères (possibilité de métabolisation enzymatique)
    - remplace par des peintures à base de cuivre = s'accumule dans les sédiments car lent à se dégrader



# Dérivés organiques de synthèse

PCBs, HCH, DDT, HPA, TBE détectables dans les écosystèmes littoraux

- ⇒ *traces et sources (cartographie)*
- ⇒ *effets sur l'environnement*
- **problème dans le control de leur destruction ou sur les sites d'enfouissement**



- ❖ acaricide
- ❖ algicide
- ❖ avicide
- ❖ bactéricide
- ❖ désinfectant
- ❖ fongicide
- ❖ herbicide
- ❖ insecticide
- ❖ larvicide
- ❖ mollusquicide
- ❖ nématocide
- ❖ piscicide
- ❖ rodenticide

# Pesticides

Substances  
capables de tuer  
un organisme ou  
d'en contrôler les  
populations :

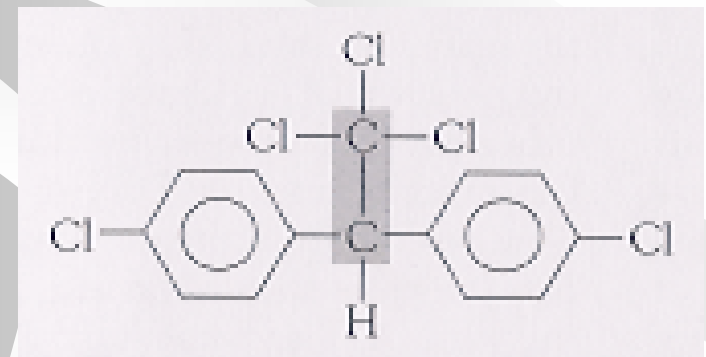
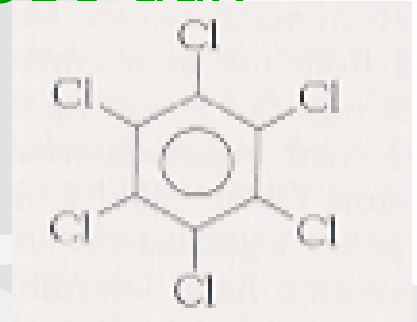
i.e. reproduction  
blocage d'un  
processus  
métabolique vital  
de par sa toxicité

# Insecticides

- ❖ Inorganiques et organométalliques
- ❖ insecticides 'traditionnels'
  - i.e. fumigènes
    - $\text{SO}_2$
    - NaF
  - métaux & métalloïdes
    - $\text{AsO}_3^{---}$
- ❖ En général très toxiques aux doses appliquées

## ❖ Insecticides organochlorés

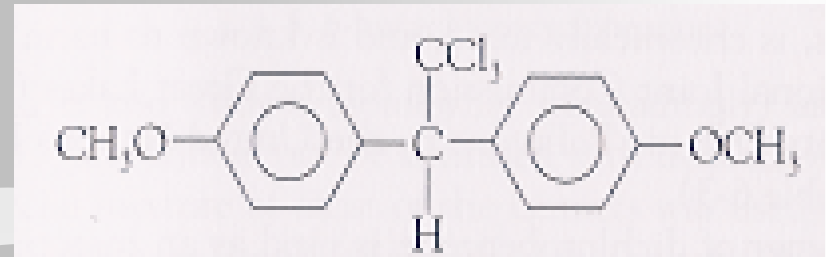
- développés dans les années 1940 - 1950 aux USA & en Europe
- i.e. HCB hexachlorobenzène
  - très soluble dans un solvant organique (hydrocarbures)
  - presque insoluble dans l'eau (0.0062mg/l)
- le cas du DDT  
paradichlorodiphényltrochloroéthane
  - 1945 OMS contre la malaria
  - 1962 'elixir de mort'
  - insecticide idéal car persistant
  - DDE est un métabolite du DDT
    - non-dégradable
    - S'accumule dans les tissus gras



# ❖ Autres insecticides organochlorés

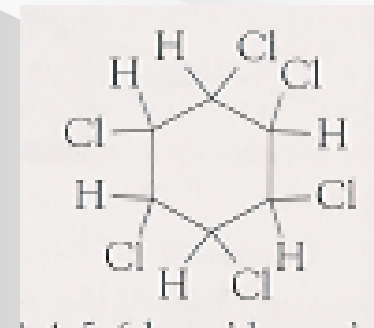
## ➤ Analogues du DDT

- méthoxychlore
  - Soluble dans l'eau
  - Assez bien excrété



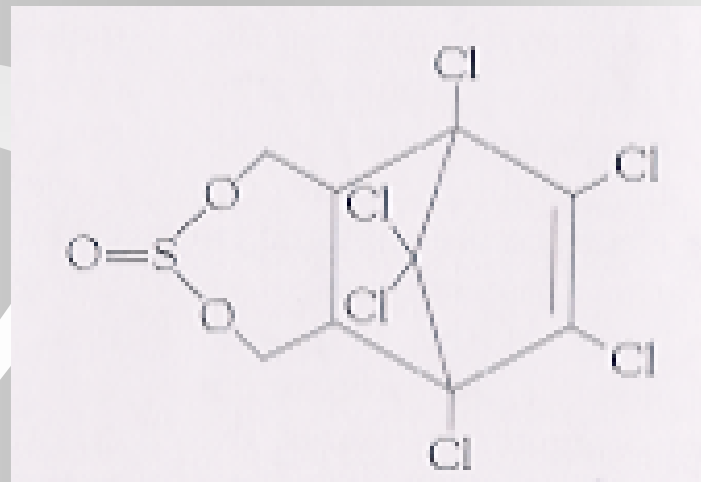
## ➤ Famille du toxaphene

- interdits après 1980
  - Un sujet d'inquiétude contemporain
- paradichlorobenzene
  - Anti-mites
  - carcinogène pour les animaux
- 1,2,3,4,5,6-hexacyclohexane
  - Utilisation limitée in 1970s
  - Seul le Lindane tue les insectes (utilisé sur les enfants)



## ➤ Cyclodiènes

- Cyclopentadiènes
  - Sous-produit de l'industrie du pétrole
  - Reagit avec d'autres molécules organique
- Aldrine - dieldrine
  - Sur le marché dès 1950
  - actuellement interdit ou fortement restreint
- Endosulfan

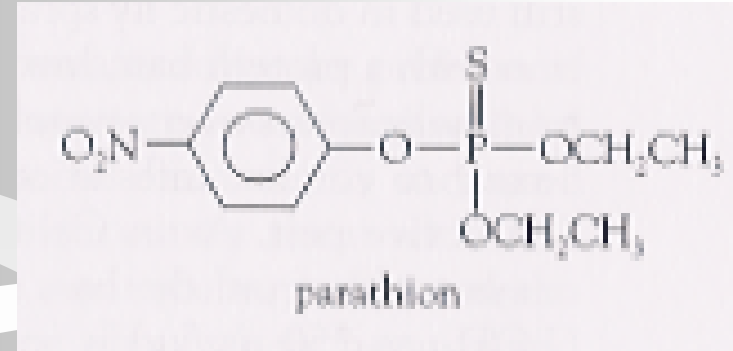


- Utilise largement dans le monde entier
- Usage domestique + agriculture

# ❖ Insecticides 'Modernes'

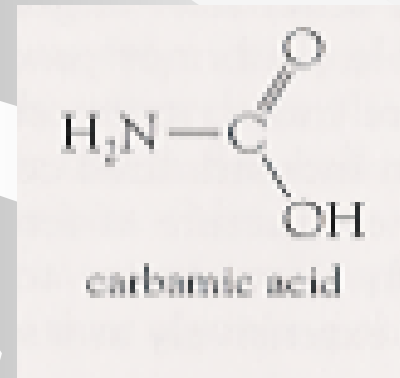
## ➤ organophosphate

- un oxygène ou sulfur lié à un phosphate
- 2 methoxy (-OCH<sub>3</sub>) or ethoxy (-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) liés a un P
- R lie a P par O or S
- Inhibe l'acétylcholinesterase (a cause du P)



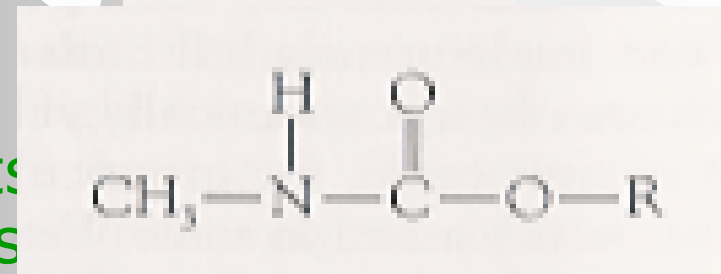
## ➤ carbamate

- dérivé de l'acid carbamique
- un C attaque l'enzyme, pas le P
- Introduit en 1951



## ➤ Courte existence

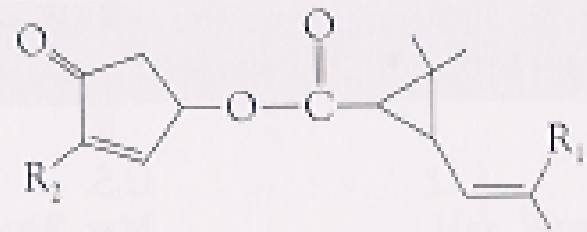
## ➤ Se décomposent en produits non-toxiques (solubles dans l'eau)





# ❖ Insecticides 'Naturals'

## ➤ pyrethrin



## ➤ rotenone

LD<sub>50</sub> ranges for some common natural and synthetic substances, including pesticides

Baird, 1998

LD <sub>50</sub> (approximate) in mg/kg	LD <sub>50</sub> (approximate) in g/kg	"Natural" Substances	"Synthetic" Substances
> 10,000	> 10	sugar	
1,000	1	salt; ethanol; pyrethrins	malathion; atrazine; HCB; mirex; glyphosate; aspirin
100	10 <sup>-1</sup>	caffeine; rotenone	DDT; 2,4-D; toxaphene; dimethoate; car- baryl; 2,4,5-T; paraquat; cyanazine; codeine; Tylenol
10	10 <sup>-2</sup>		dichlorvos; deni- trothion; carbofu- ran; diazinon; NaCN; As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	10 <sup>-3</sup>	nicotine	parathion; aldicarb; strychnine
10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-4</sup>	rattlesnake toxin	
10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-5</sup>	aflatoxin-B	
10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-6</sup>		2,3,7,8-TCDD
10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-7</sup>		
10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-8</sup>	tetanus and botulism toxins	

Direction of increasing toxicity



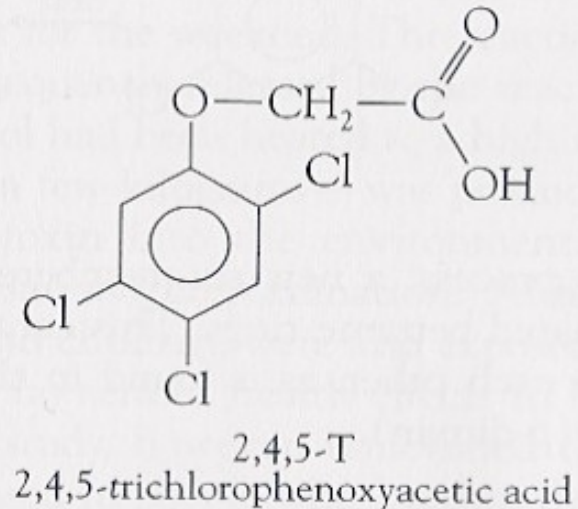
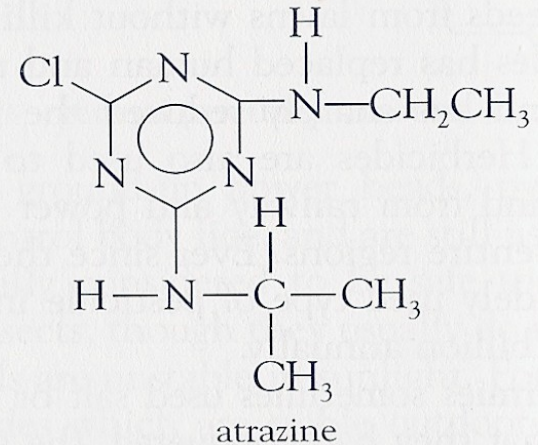
# Herbicides

## ➤ Triazine

- introduit en 1958
- Bloque la photosynthèse
- dégrade les microorganismes du sol
- Pas particulièrement toxique pour les animaux

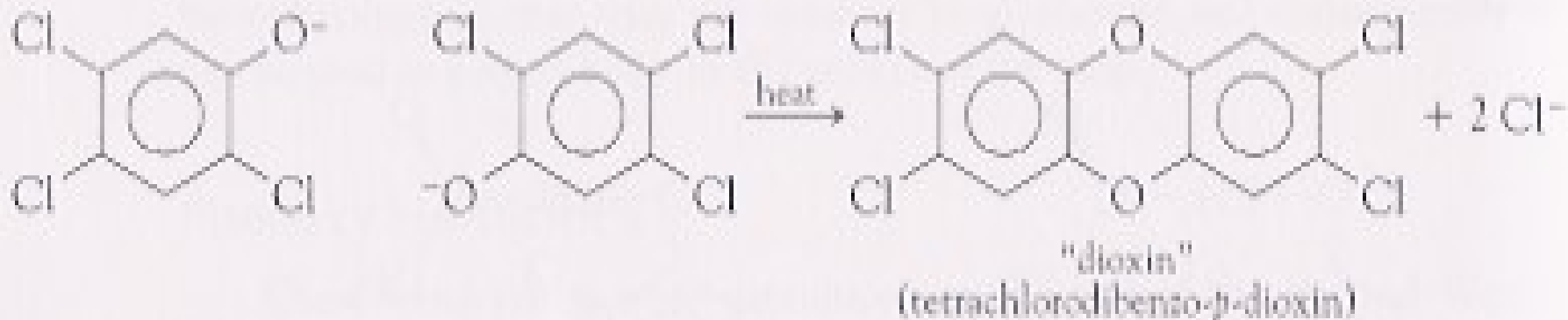
## ➤ herbicides Phenoxy

- weed-killer introduit en 1950 comme désherbant
- Contient un cycle benzenique
- Utilise partout
- cancer?



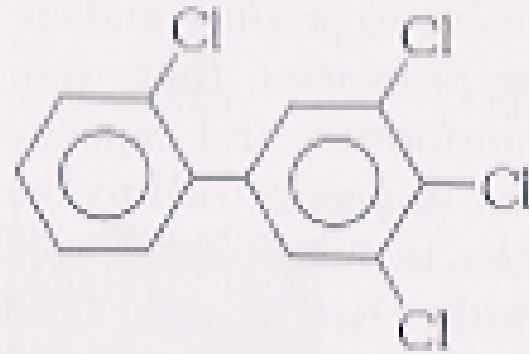
# Contamination des herbicides par la Dioxine

- ❖ Reaction secondaire dans la production de 2,4,5-T entre deux tetrachlobenzenes



- plusieurs congeneres
- SEVESO 1976
- cancers

# Poly Chloro Biphenyls



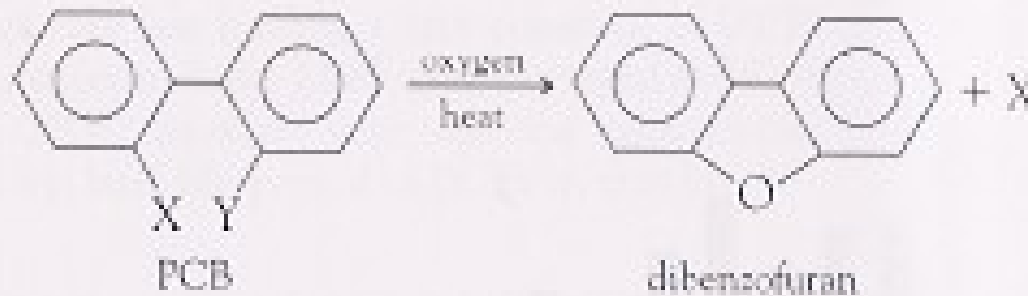
2,3',4',5'-tetrachlorobiphenyl

- Plus d'un million de tonnes produits depuis 1950 - 82 congeneres
- très persistents : non solubles dans l'eau
- chimiquement inertes, difficiles a incinerer = isolant electrique excellent
- plastifiants, papier carbon sans carbone ...
- Interdits a la fin des annees 1970 mais encore en fonction dans les transformateurs

# Contamination des PCB par les furanes

❖ Une forte chaleur provoque la production de benzofuranes

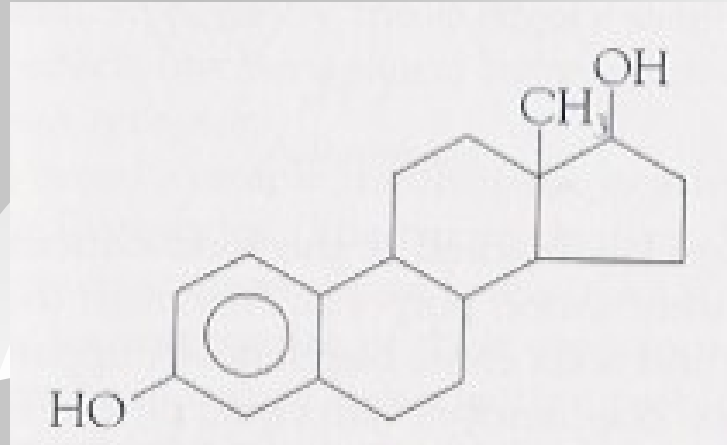
- benzofuranes polychlorés = BFPC



- S'accumulent dans la graisse de poisson
- transportées principalement via l'atmosphère
- réactions toxiques chez les humains

# Oestrogenes

## ➤ Oestradiol



## ➤ Substances mimétiques

- interfèrent avec le système endocrinien
  - insecticides organochlorés
  - DDT, DDE
  - méthoxychlor, toxaphène, dieldrine
  - PCBs, dioxines
  - Produits industriels avec O (polycarbonates, nonylphénol, phtalates)

# Travaux dirigés

- ❖ Comment définir l'eutrophisation ?
- ❖ Quelles ont sont les manifestations à la côte ?

# Eutrophication

- ⌘ elevated concentrations of nitrogen and
- ⌘ phosphorus (also silicates)
- ⌘ phytoplankton blooms
  - ◆ *Phaeocystis*
  - ◆ toxic blooms / molluscs
    - ≡ Paralytic shellfish poisoning PSP
    - ≡ Diarrhetic shellfish poisoning DSP
- ⌘ benthos community structure
- ⌘ anoxia / fish kills



# Sources d'eutrophisation

## RUISSellement

- ❖ Naturel
- ❖ Engrais inorganiques
- ❖ Fumier, lisier
- ❖ Erosion des sols
- ❖ Urbain

Industriel  
Domestique  
Agricole

## REJETS

égoûts non traités  
Stations d'épuration  
Détergents

Discharge of untreated municipal sewage (nitrates and phosphates)

Nitrogen compounds produced by cars and factories

Discharge of detergents (phosphates)

Natural runoff (nitrates and phosphates)

Manure runoff From feedlots (nitrates and Phosphates, ammonia)

Discharge of treated municipal sewage (primary and secondary treatment: nitrates and phosphates)

Runoff from streets, lawns, and construction lots (nitrates and phosphates)

Coastal ecosystem nutrient overload and breakdown of chemical cycling

Dissolving of nitrogen oxides (from internal combustion engines and furnaces)

Runoff and erosion (from from cultivation, mining, construction, and poor land use)



# Causes of cultural eutrophication

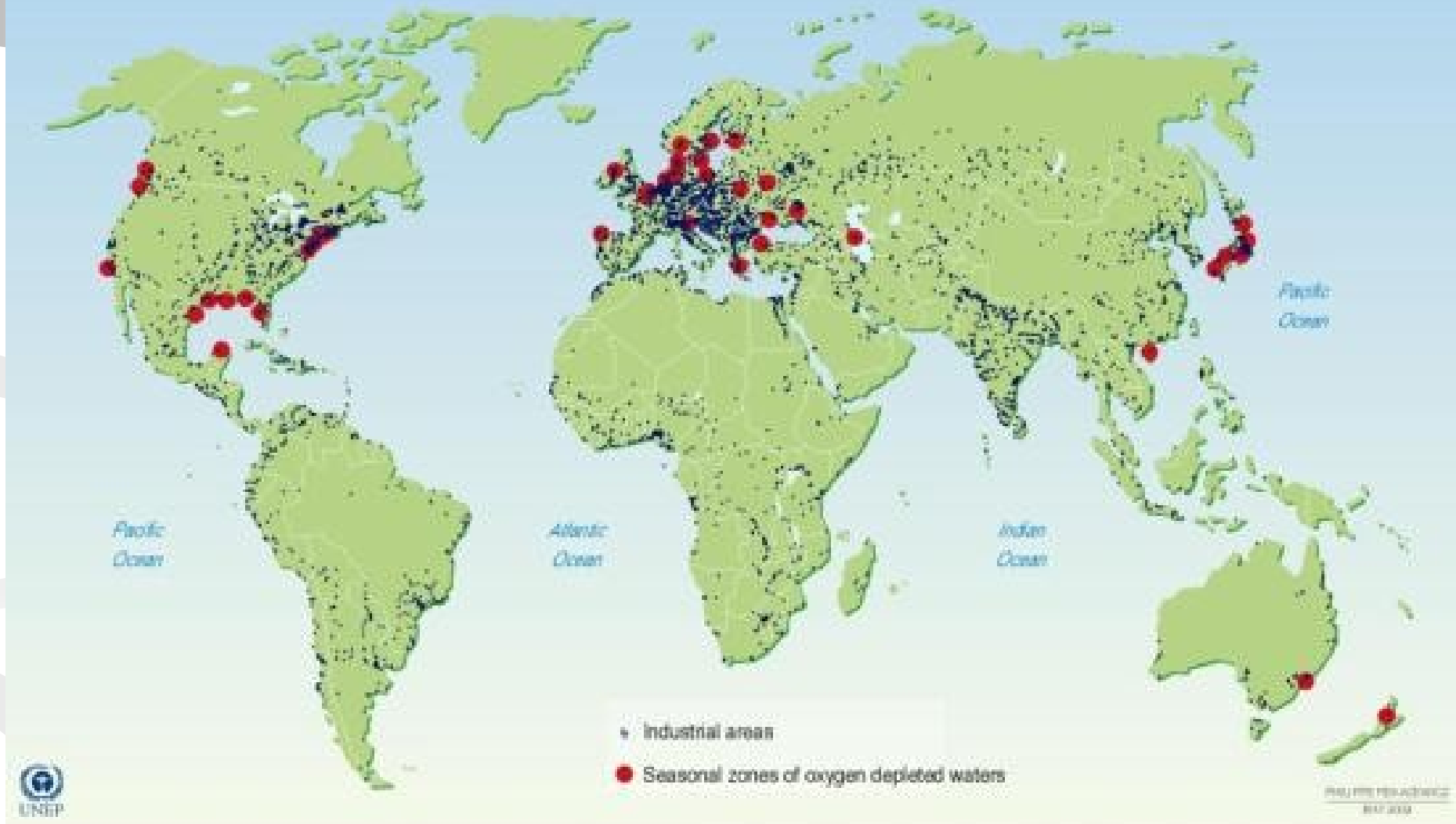
# Nitrogen / Phosphorus ratio

- ❖ Normally 16:1
- ❖ Surplus nitrogen is reflected in high ratio in coastal waters in winter and spring
- ❖ Higher in mixing zones
  - Wadden Sea = 200:1
  - Skagerrak - Kattegat = 60:1
  - conditions of phosphorus limitation

⚡ decrease in ammonium and particulate N

⚡ increase in nitrate

# Industrial Areas and Seasonal Zones of Oxygen Depleted Waters



Source: D. Malakoff, 1998, after R.J. Diaz and R. Rosenberg, 1995; ESRI, 1990.

# Eaux d'égoût

## ❖ Effets des déversements non traités

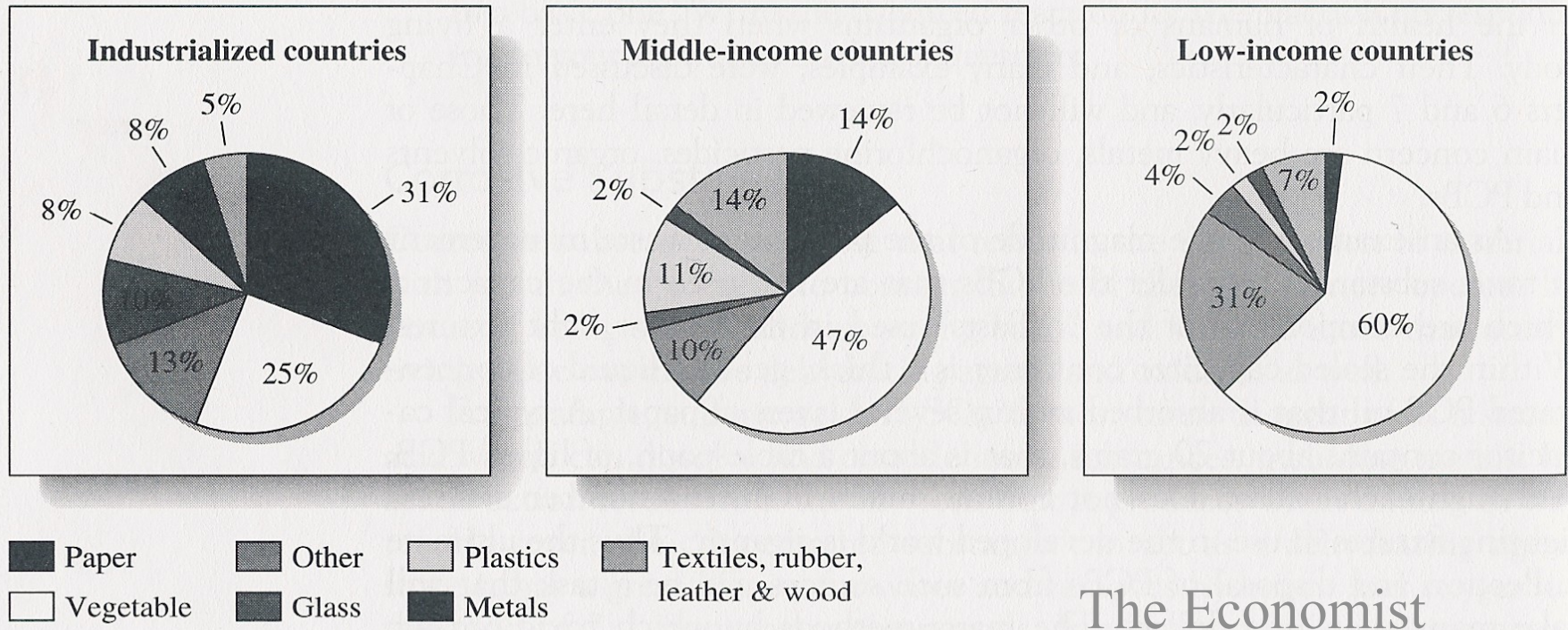
### ➤ bénéfique

- Productivité accrue

### ➤ dangereux

- dépôts (matériel faecal)
- salinité réduite
- résidus toxiques
- infection
- eutrophisation

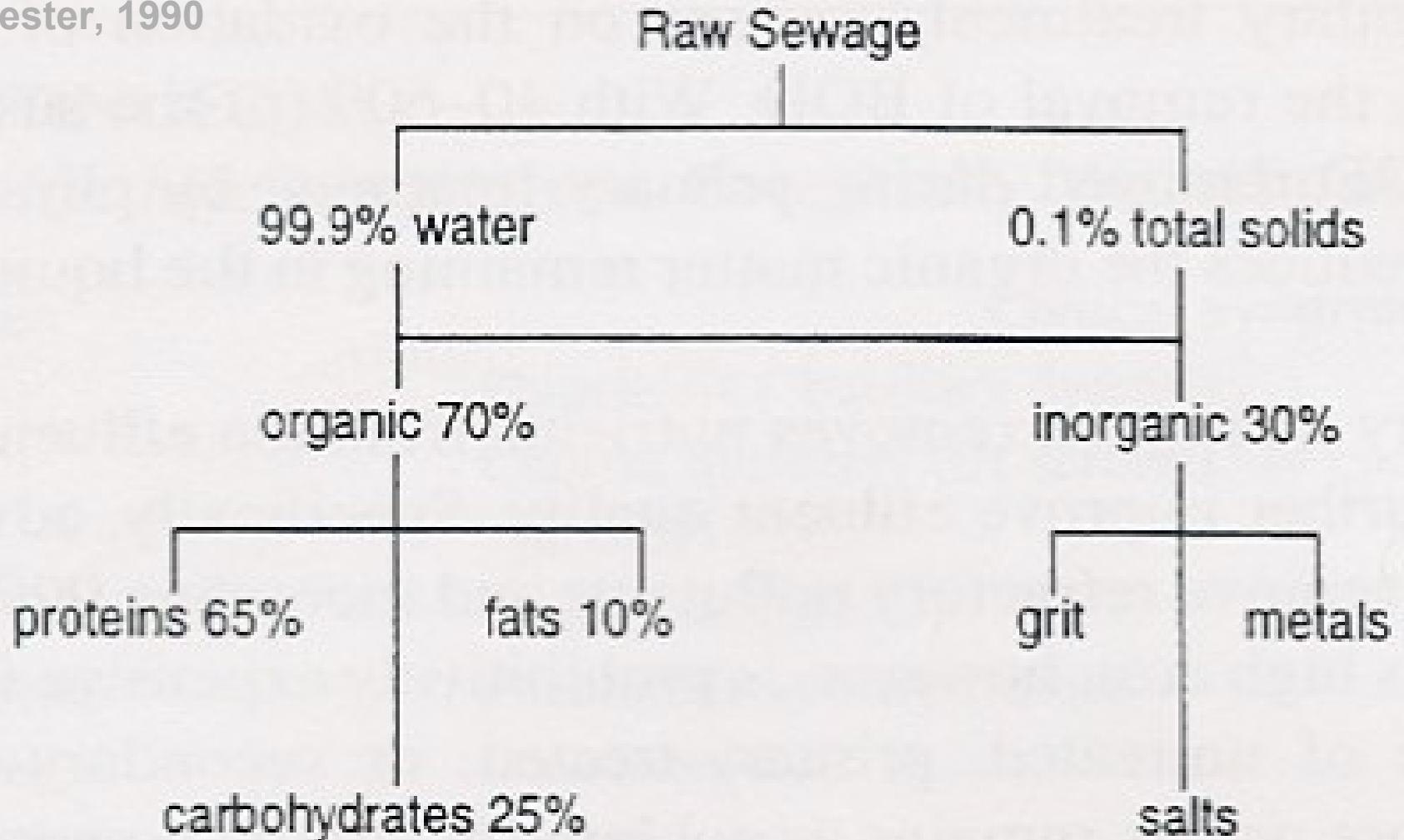
# Garbage and refuse



Typical average composition of waste

# Composition of typical raw sewage

Lester, 1990



# Oxidation-Réduction

## ❖ Demande en oxygène



- similaire pour  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{NH}_4^+$

## ➤ Demande Biologique en Oxygène

- La quantité d'oxygène consommé résultant de l'oxydation de la matière organique dissoute dans un échantillon
- $\text{DBO}_5$  correspond à 80%

## ➤ Demande Chimique en Oxygène

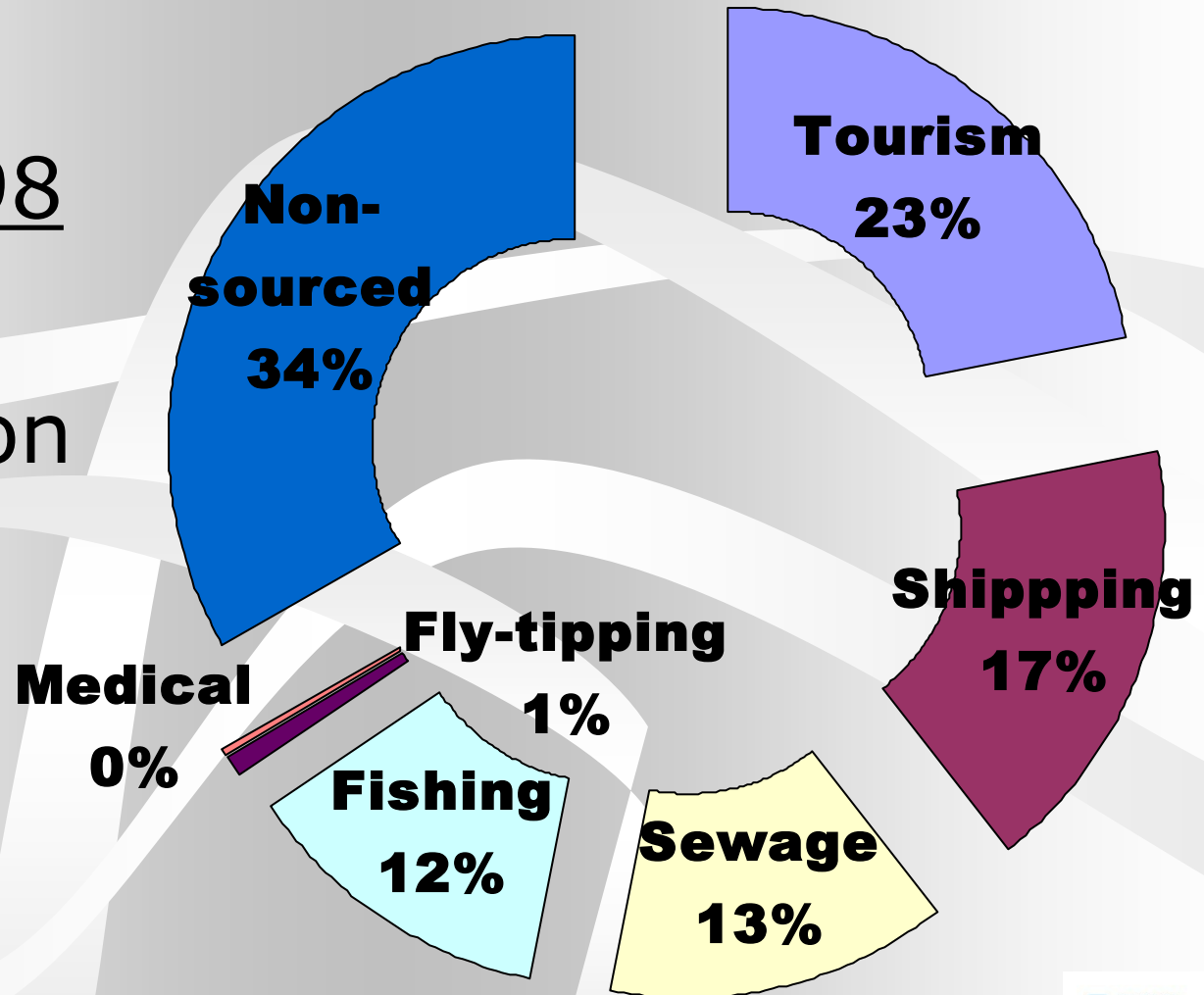
- oxydation chimique de la matière organique avec  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

**REJETS DOMESTIQUES ET INDUSTRIELS  
ELEVAGES INTENSIFS**

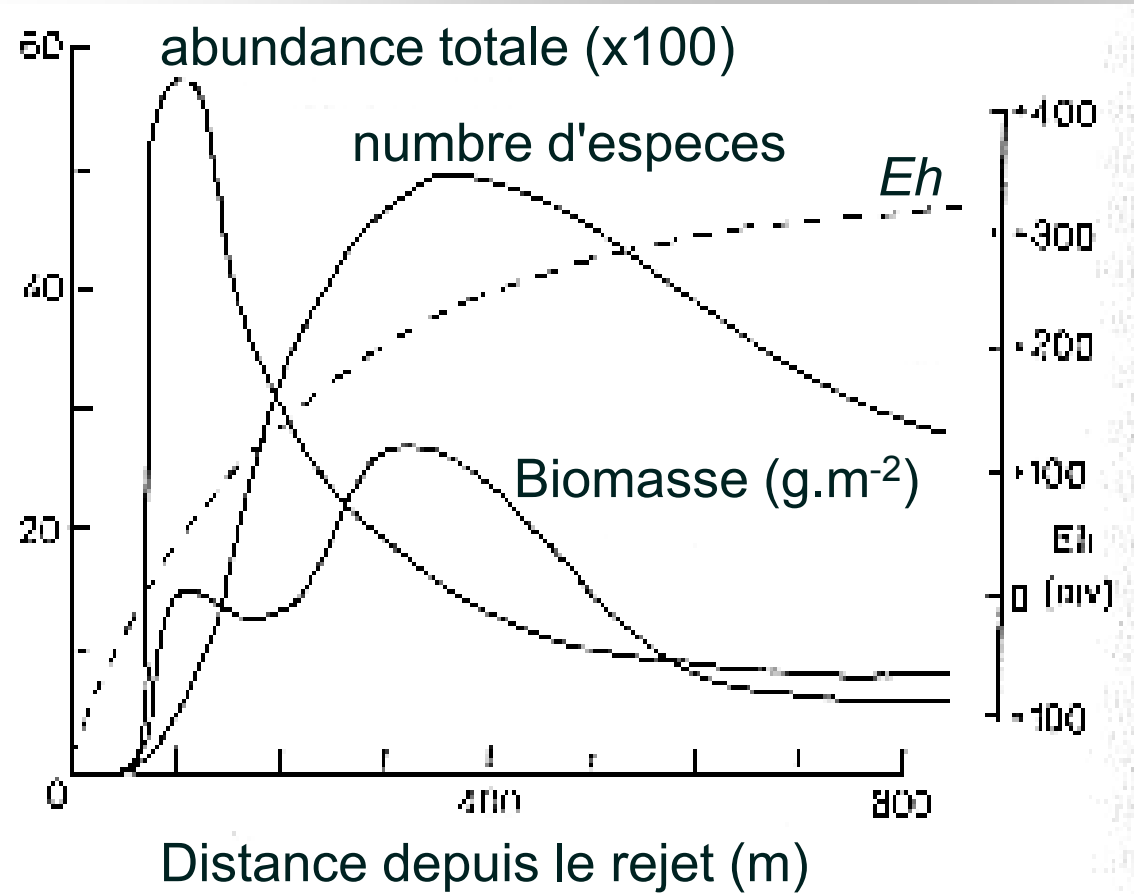


# Inert solid waste and litter

Baywatch 98  
Marine  
Conservation  
Society



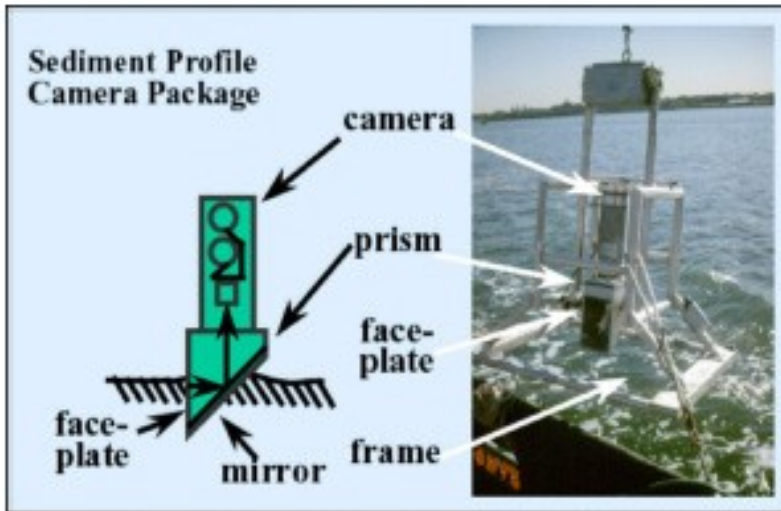
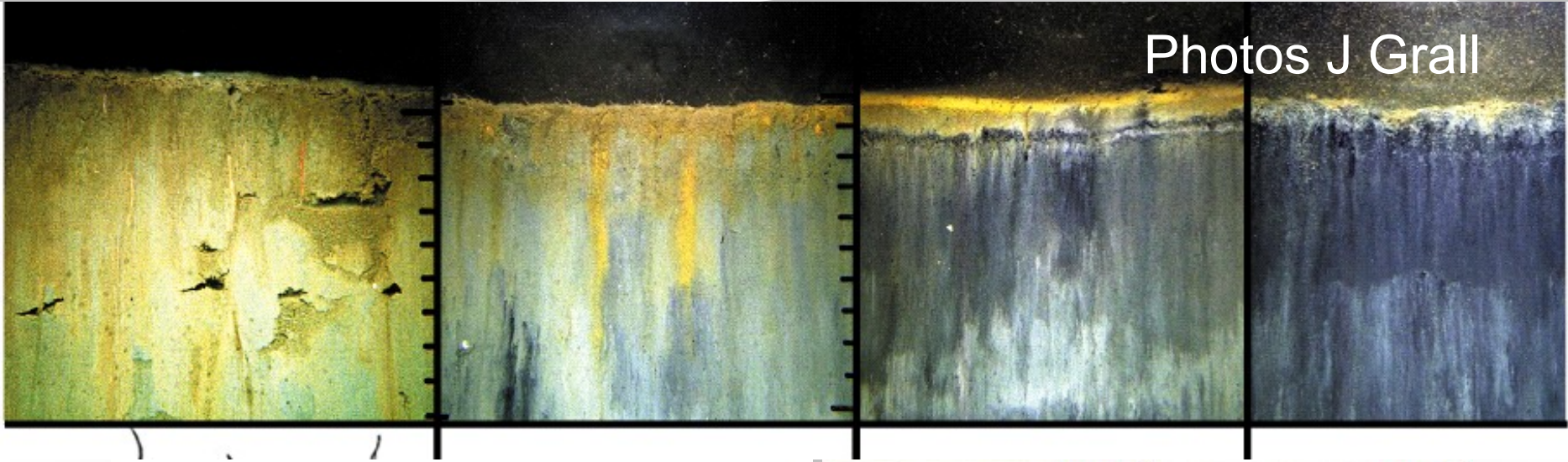
# Pollution organique



- nombre d'espèces
- abondance totale d'animaux
- Biomasse
- Eh le long d'un gradient de pollution
- ❖ Loch Creran Scotland
- Station d'épuration

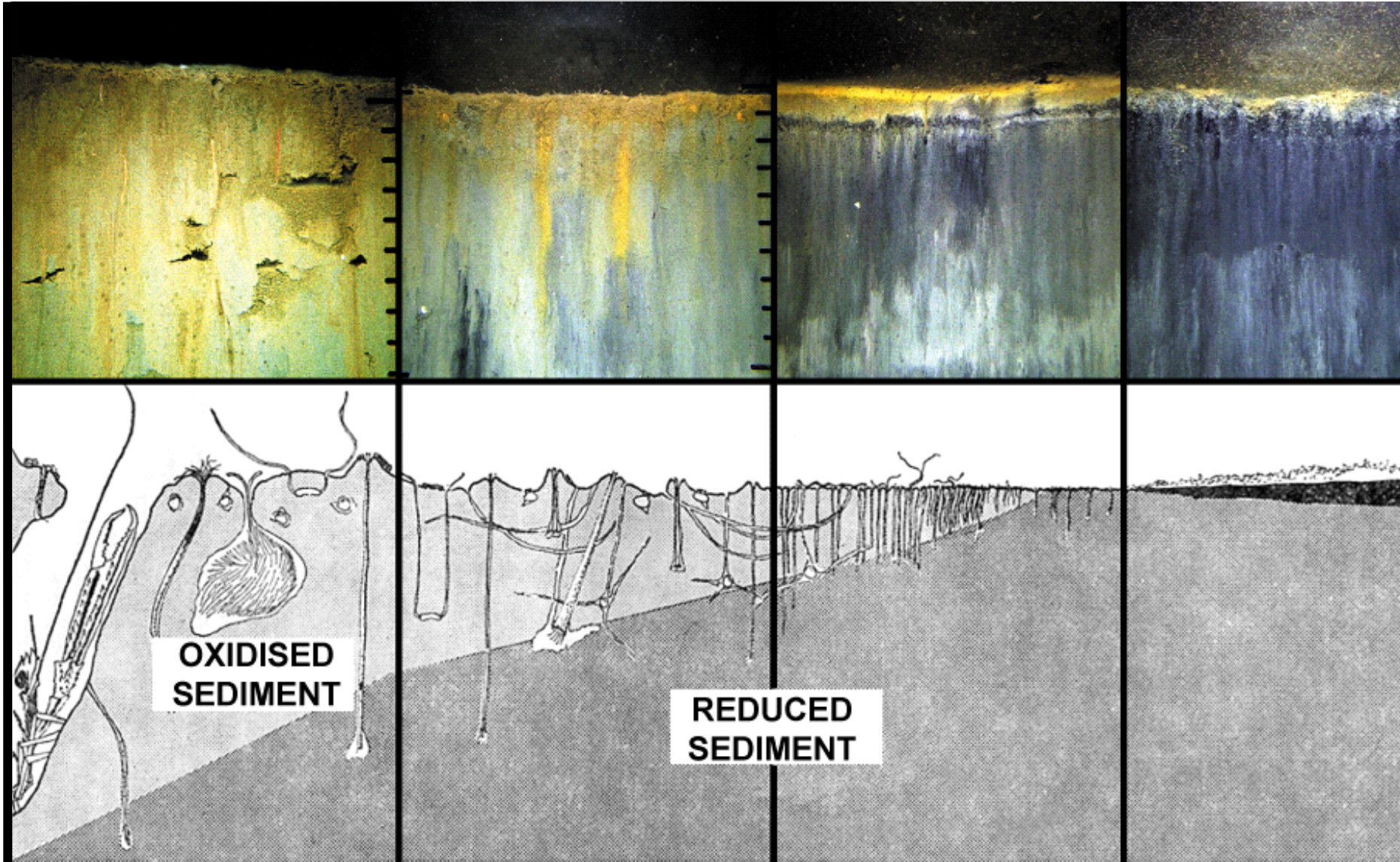
# Macrozoobenthos and Eutrophication

Photos J Grall

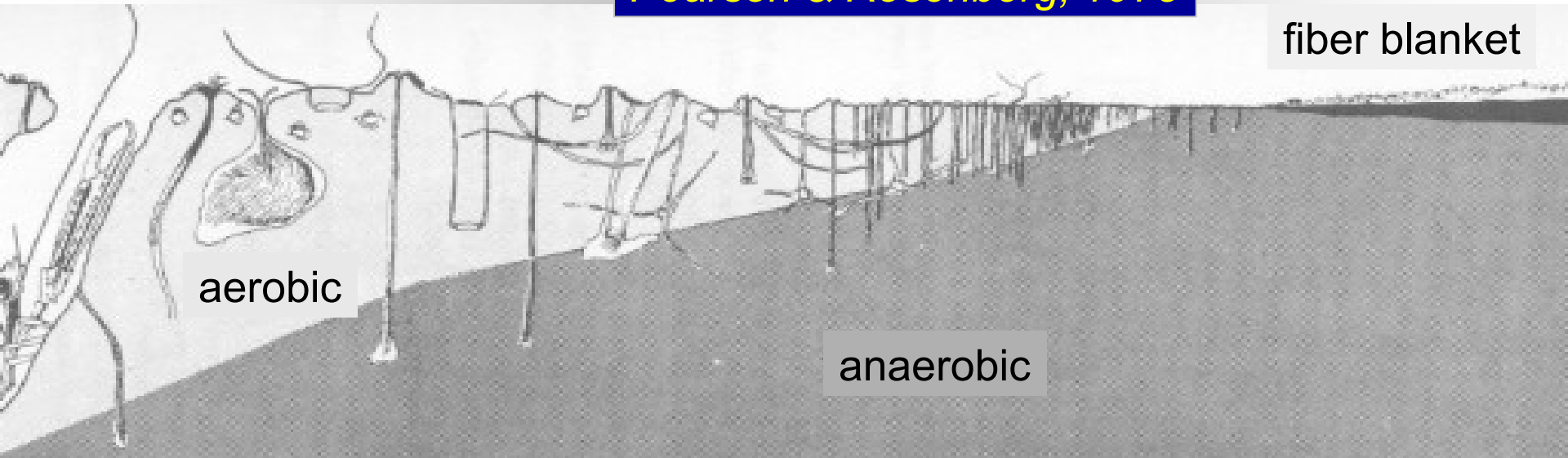


# Decrease in biomass and diversity

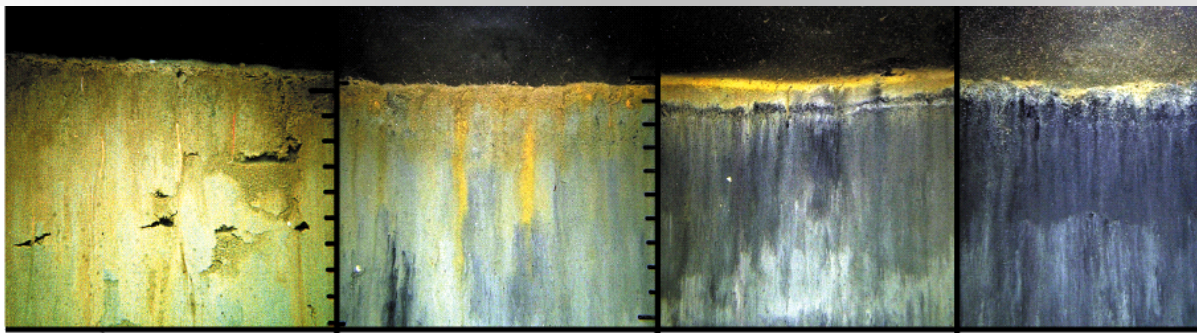
Photos J Grall



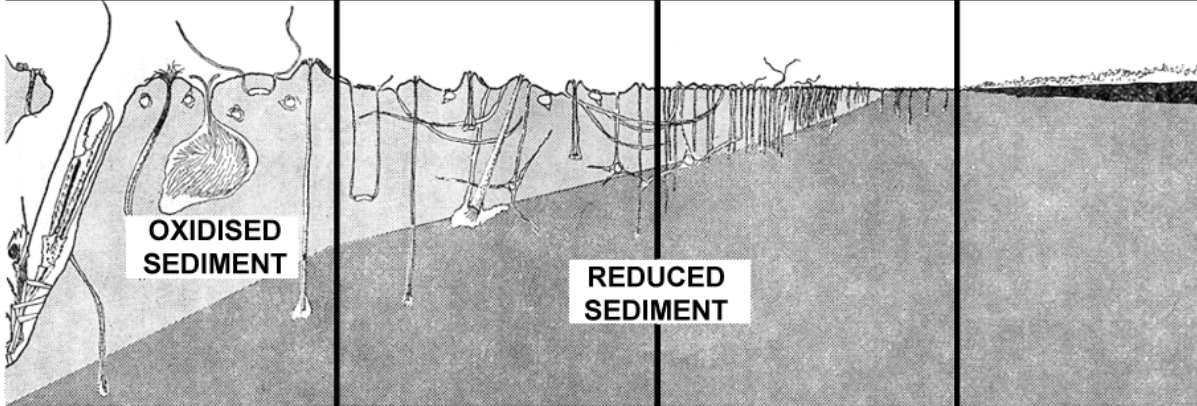
fiber blanket




# Gradient of organic enrichment and typical fauna



Sediment Profile Images



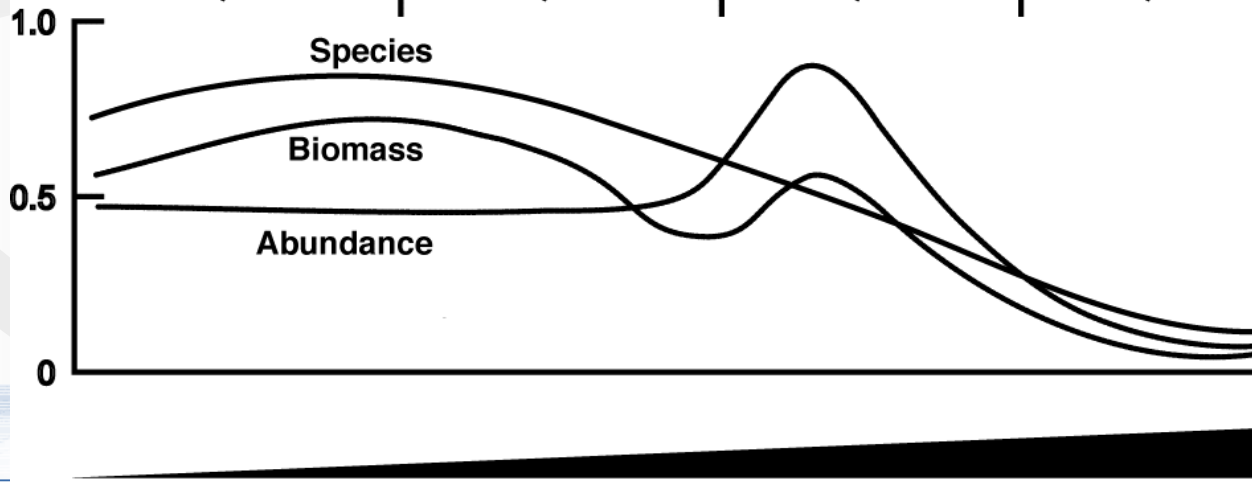
General Model

**STAGE 3**  
BHQ > 10

**STAGE 2**  
BHQ 5 - 10

**STAGE 1**  
BHQ 2 - 4

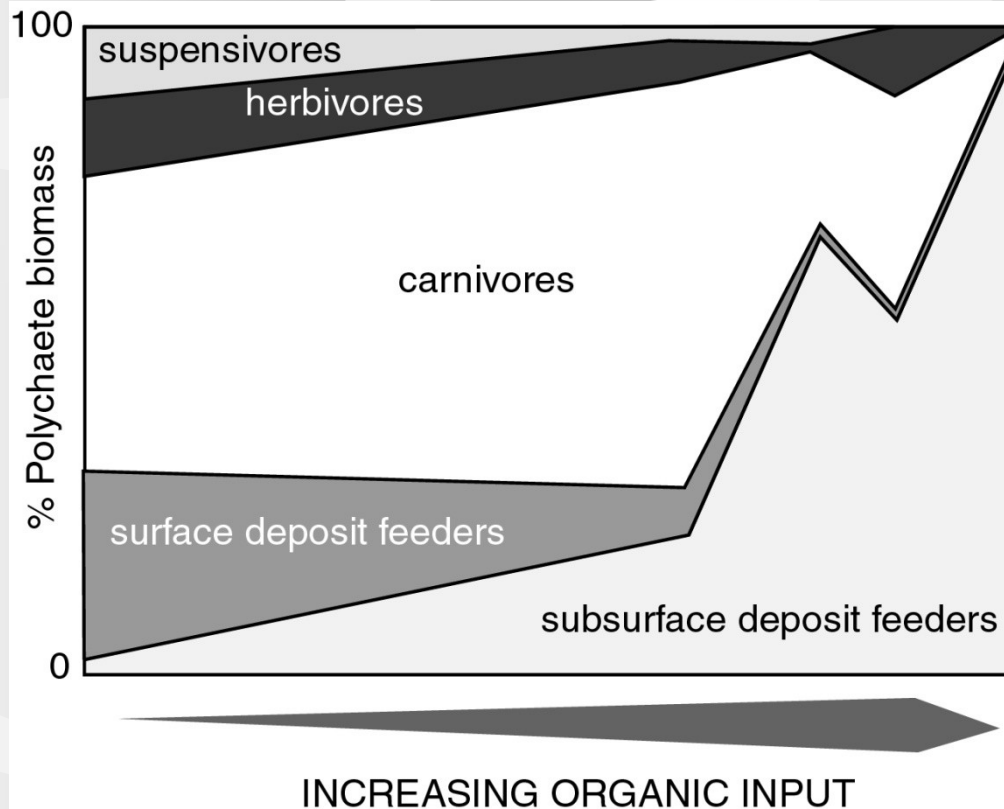
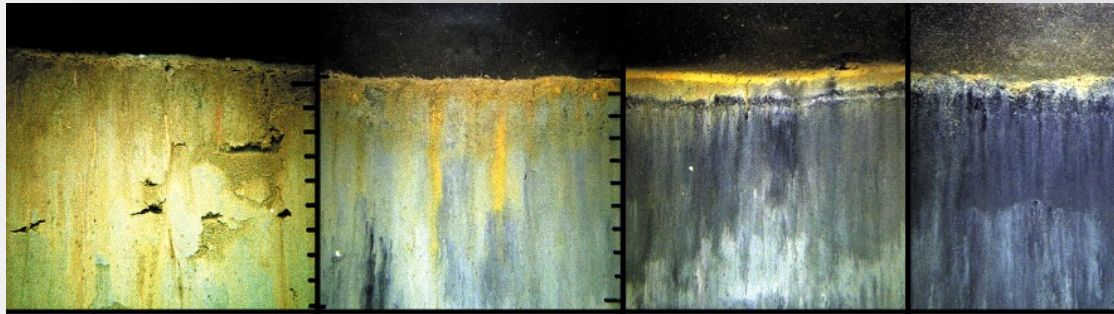
**STAGE 0**  
BHQ < 2



Disturbance gradient  $\rightarrow$

enberg (1978)

# Functional diversity and Eutrophication



# Microbiologie

## 1. qualité des crustacés et bivalves

- Microorganismes fécaux

## 2. Eaux de baignade

- *Escherichia coli*
- Streptococcus

⇒ comparaison internationale et standardisation des méthodes analytiques



Photo J-P D



*Fundamental conflicts:*

sea disposal of sewage vs.  
recreation & amenity  
(hence need for  
monitoring)



Photos M Elliott

# Examples of human pathogenic micro-organisms potentially waterborne

## ❖ Bacteria

- *Esherishia coli* diarrhoea
- *Klebsellia pneumoniae* enteritis
- *Salmonella typhi* typhoid fever

## ❖ Cyanobacteria

- *Cylindrospermopsis* spp. Hepatoenteritis

## ❖ Viruses

- enteroviruses
- hepatitis
- influenza
- rotavirus

## ❖ Protozoa

- *Entamoeba histolytica* dysentery

## ❖ Helminths

- *Ascaris*
- *Taenia*
- *Spirometra mansoni*

# Radionucléides

- Radioactivité de fond
- Armement
- Industrie "nucléaire" : Strontium, Cesium, Plutonium
  - Eau de refroidissement
  - Accidents
  - Déchets : liquides et solides
- décelable mais pas de rejets importants sauf Cap de la Hague & Sellafield
- Industrie du phosphate : Polonium

# Small particles produced by radioactivity

Particle Symbol and Name	Chemical Symbol	Comment	Effect on Nucleus by Particle Emission
$\alpha$ (alpha)	${}^4_2\text{He}$	nucleus of a helium atom	atomic no. reduced by 2
$\beta$ (beta)	${}_{-1}^0\text{e}$	fast-moving electron	atomic no. increased by 1
$\gamma$ (gamma)	none	high-energy photon	none

# Units for measuring radioactivity

❖ Becquerel (Bq)

one nuclear desintegration per second

1 TBq =  $10^{12}$  Bq

❖ Gray (Gy)

amount of radiation causing 1kg of tissue to absorb 1J of energy

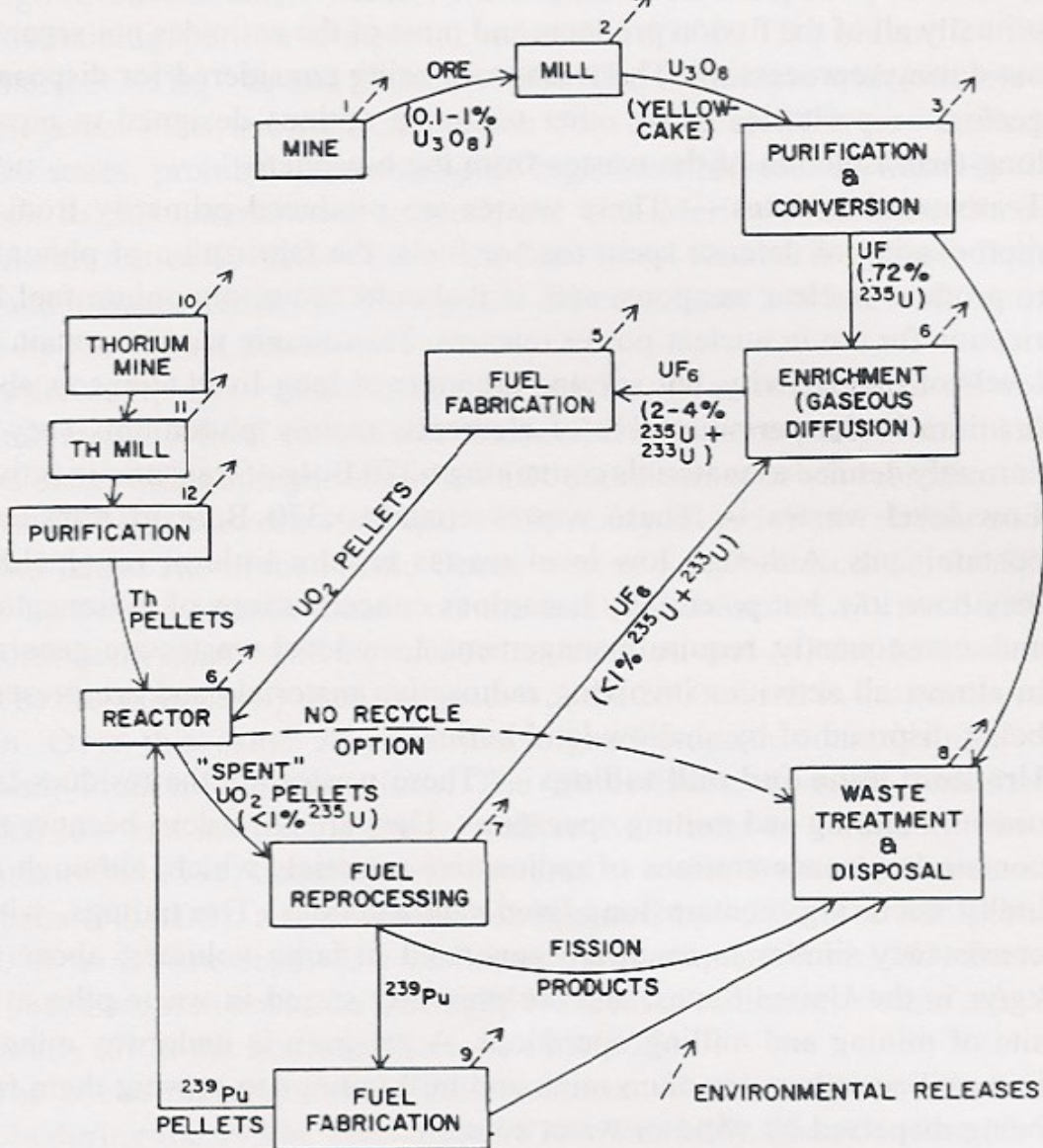
❖ Sievert (Sv)

arbitrary unit taking into account the various radiations

❖ Half-life

After one half-life, radioactivity is halved

# Components of the nuclear fuel cycle

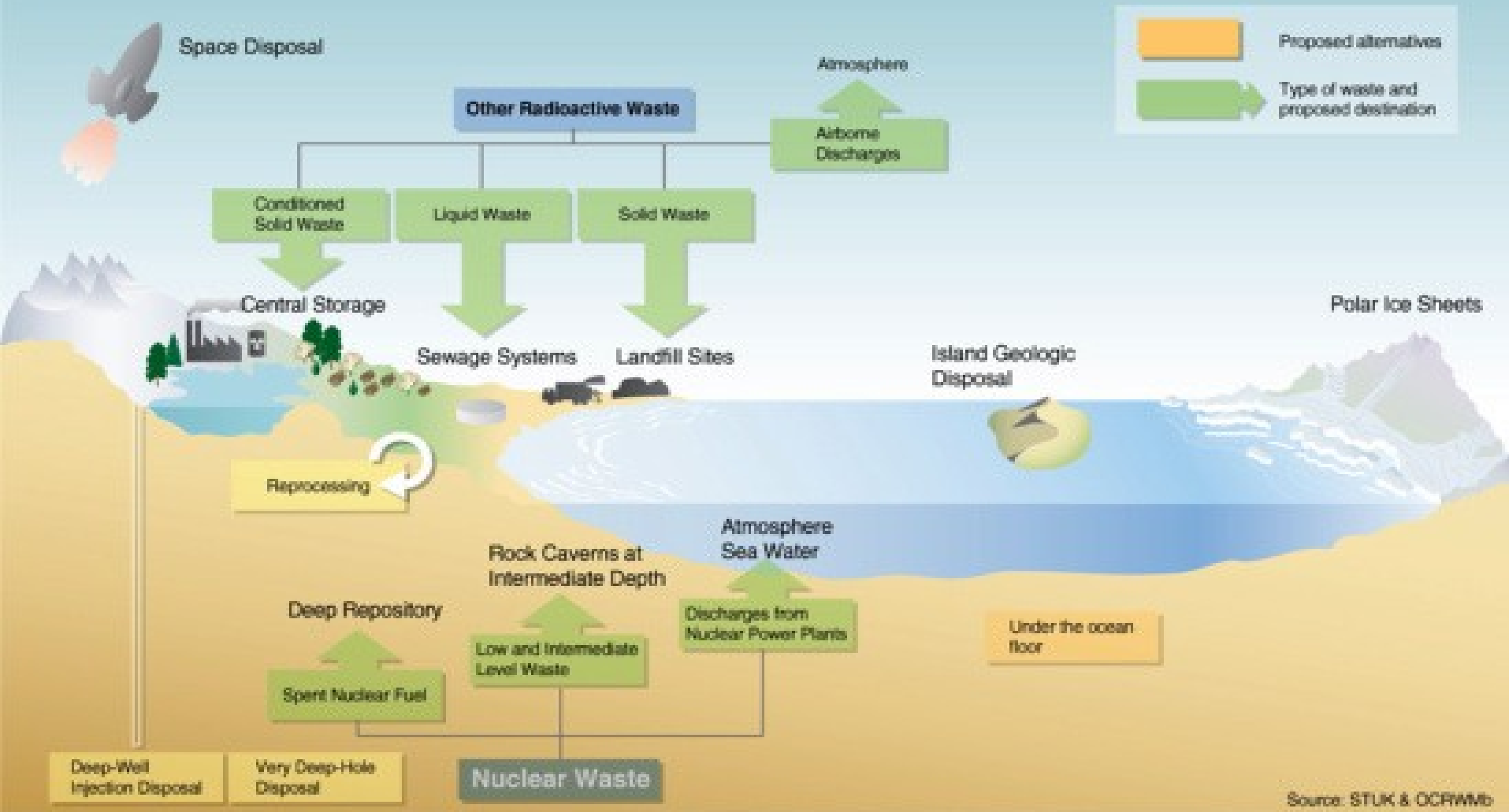


- 1 - U, Th, Ra, Rn, RnD
- 2 - Th, Ra, Rn, RnD, (U) + PROCESSING CHEMICALS
- 3 -  $NO_2$ , HF, CaF, ( $UF_6$ ), ( $^{234}Th$ )
- 4 - HEAT, COAL FIRED EMISSIONS, ( $UF_6$ )
- 5 - CHEMICALS,  $F_2$ ,  $HNO_3$
- 6 -  $^3H$ ,  $^{85}Kr$ ,  $^{133}Xe$ ,  $^{37}Ar$ ,  $^{131}I$ , OTHER FISSION PROD. (FP), HEAT

- 7 -  $^{85}Kr$ ,  $^3H$ ,  $^{131}I$ ,  $^{129}I$ , OTHER FP, TRANSURANICS, MANY CHEM.
- 8 - LONG-LIVED FP, TRANSURANICS
- 9 - CHEMICALS, (Pu)
- 10 - Th, Ra, Rn, RnD
- 11 - Ra, Rn, RnD, (Th) + PROCESSING CHEMICALS
- 12 - CHEMICALS, Th

Whicker & Schultz, 1982

# Existing radioactive waste disposal and proposed alternatives for storage



Source: STUK & OCRWM0

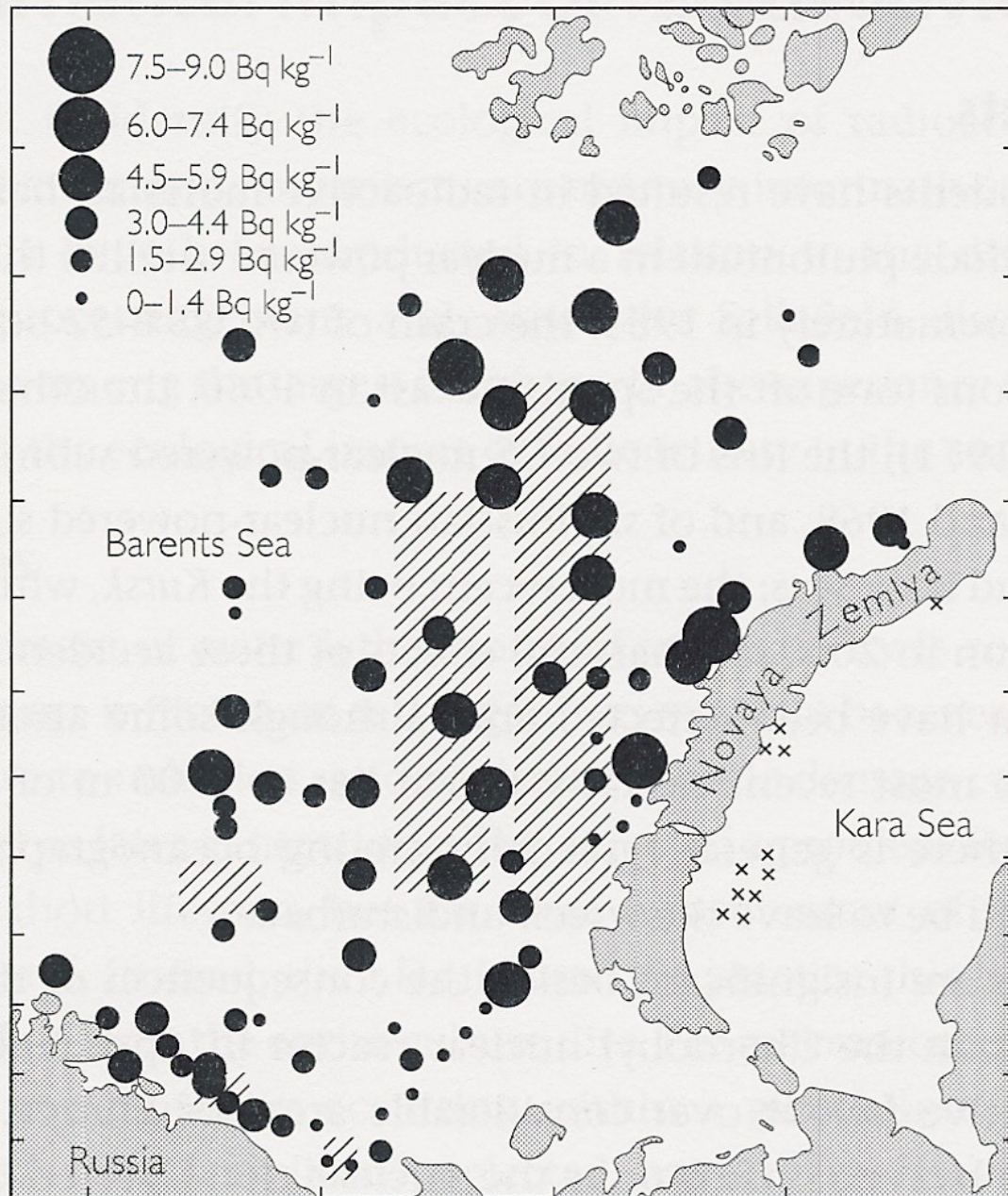
# Plutonium (239 isotope)

- ❖ An  $\alpha$  particle emitter
- ❖ half-life: 24000 years
  - after 1000 years = the main source of radioactivity from uranium rods
  - itself fissionable (used in bombs) but needs to be separated from other wastes = reprocessing
- ❖ disposal
  - vitrification
  - mixed oxide fuel for re-use



Clark, 2001

# Radioactivity of sediments



Barents  
Sea

Bq.m<sup>-2</sup>

x solid  
wastes

liquid  
wastes

# • Zones de Dépôt

Court terme = estuaries

Moyen terme = Oyster Ground, Wadden Sea...

Long term = Skagerrak, Norwegian Trench

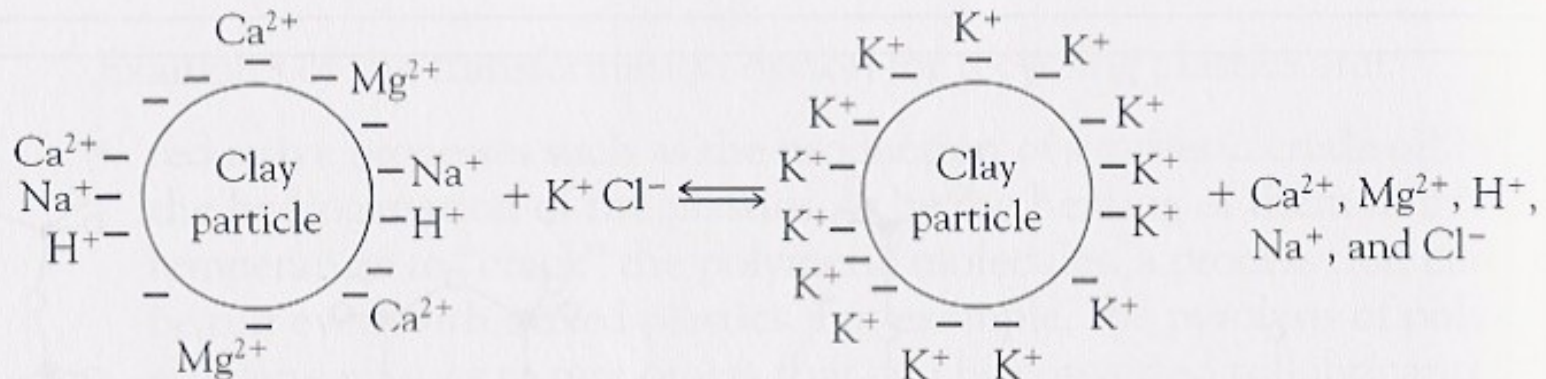
⇒ *disponibilité des contaminants et des nutriments?*

⇒ *impact sur le benthos*

# Chimie des sédiments

## ❖ Argile minérale < 2 μm

- particules colloïdales dont les cations externes sont liés à ceux de l'intérieur par des forces électrostatiques
- capacité d'échanger des cations = adsorption des polluants

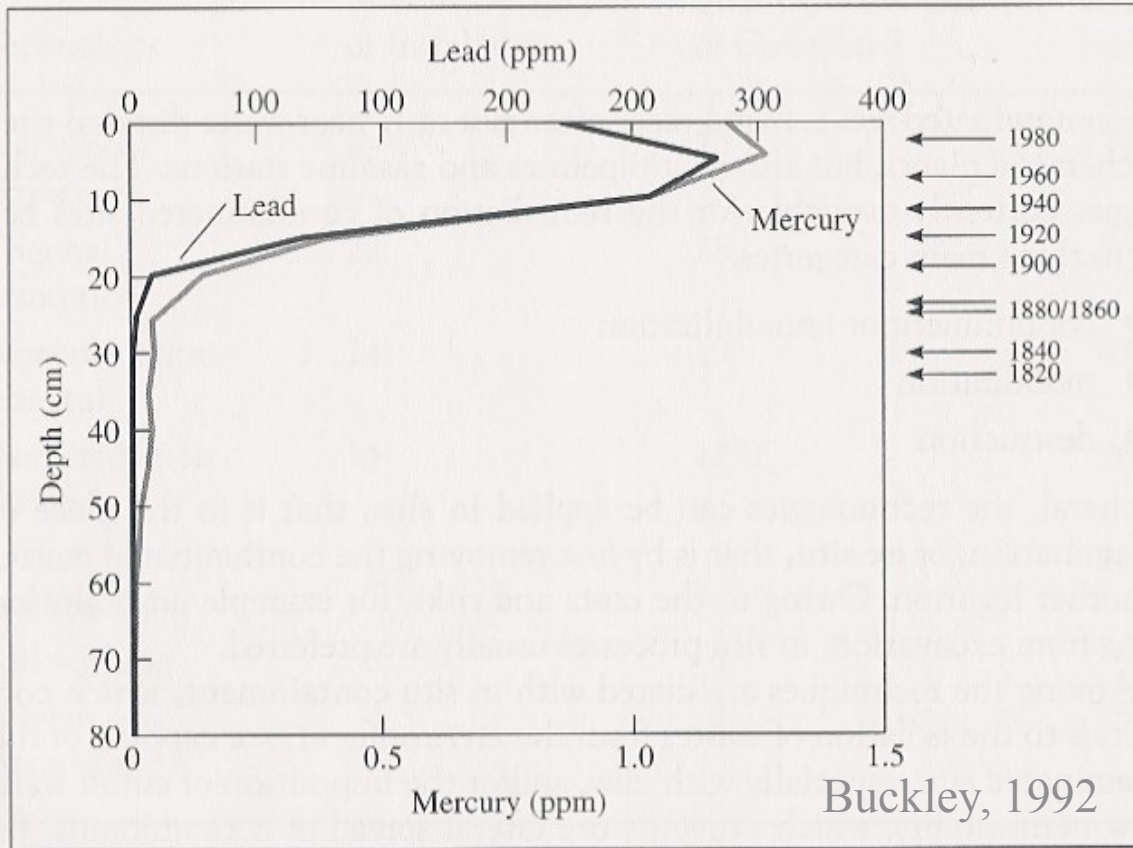


- transfert possible à l'eau interstitielle

# Liaisons métaux lourds - sédiments

- ❖ Le puits ultime pour les métaux et de nombreuses substances organiques de synthèse
  - Depot et enfouissement
- ❖ Les métaux se fixent par:
  - **adsorption** sur la surface des particules minérales
  - **complexation** avec les molécules des particules organiques
  - Reactions de **précipitation**
    - i.e. formation de sulfides HgS and CdS

# Concentration of metals in sediments



Lead and mercury concentrations in the sediments of Halifax harbour vs depth

# Plastics as pollutants stores

- ❖ Hydrophobic substances link to plastic material
  - Carrier bags
- ❖ Bacteria can transform PVC into biodegradable material

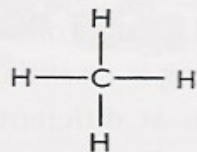
# Industrie offshore du pétrole et du gaz

Rejets de pétrole et  
d'hydrocarbures +  
produits chimiques

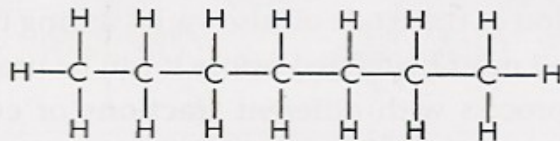
problemes avec les  
dechets de forage +  
brulage inefficace



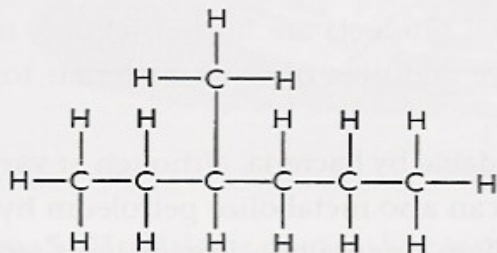
# What is oil?



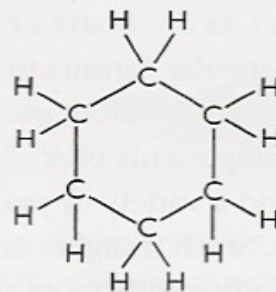
(a) Methane ( $\text{CH}_4$ ) the simplest hydrocarbon



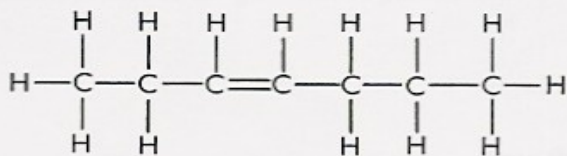
(b) A straight-chain alkane (or paraffin): heptane ( $\text{C}_7\text{H}_{16}$ )



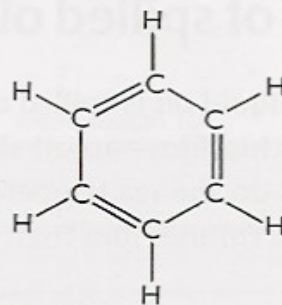
(c) A branched-chain alkane



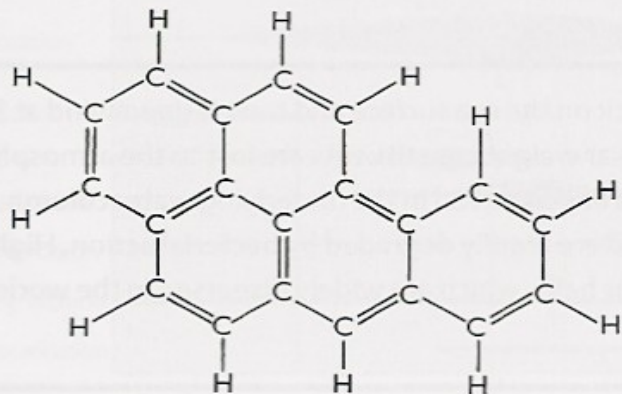
(d) A cyclo-alkane (naphthalene)



(e) An unsaturated hydrocarbon



(f) Benzene, the simplest aromatic hydrocarbon



(g) Benzo [a] pyrene, a polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)

❖ A mixture of hydrocarbures and up to 25% non-hydrocarbures

- sulphur, vanadium, metals...



# Transport maritime

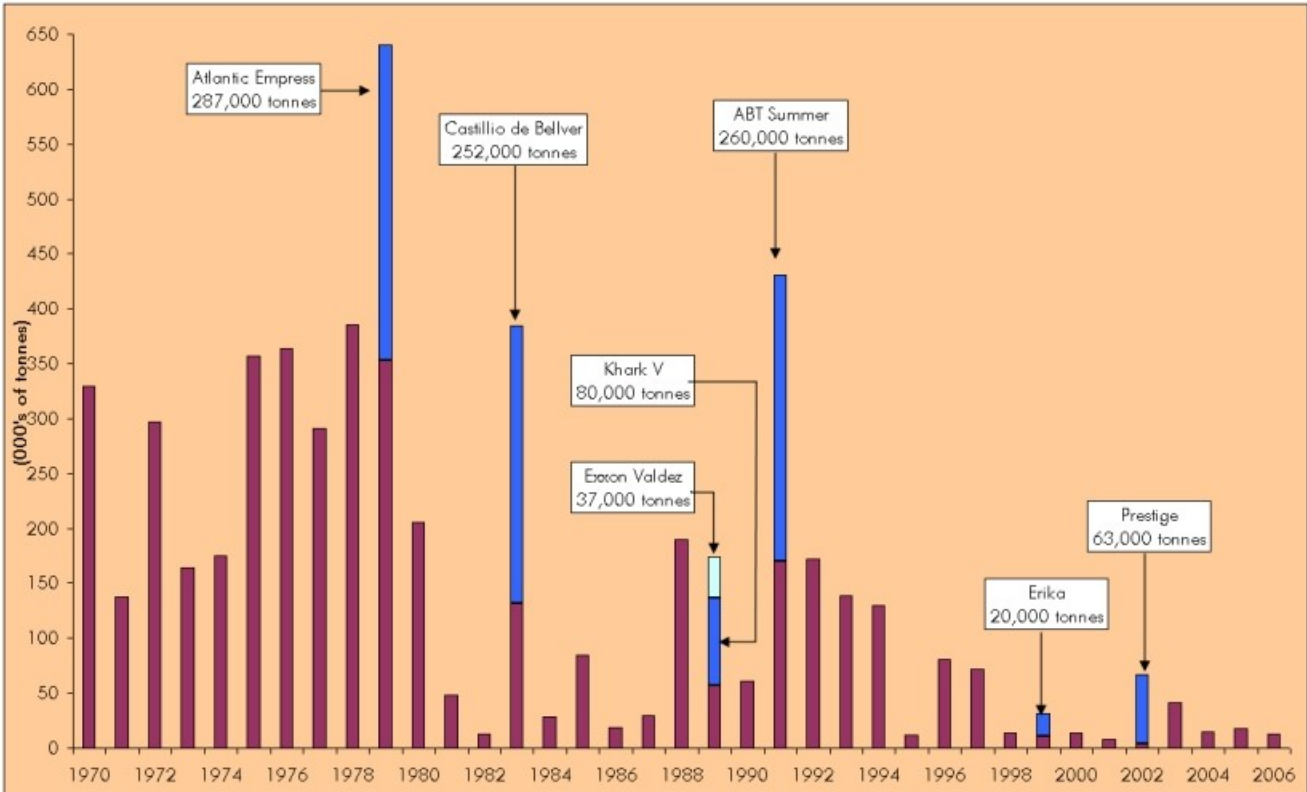
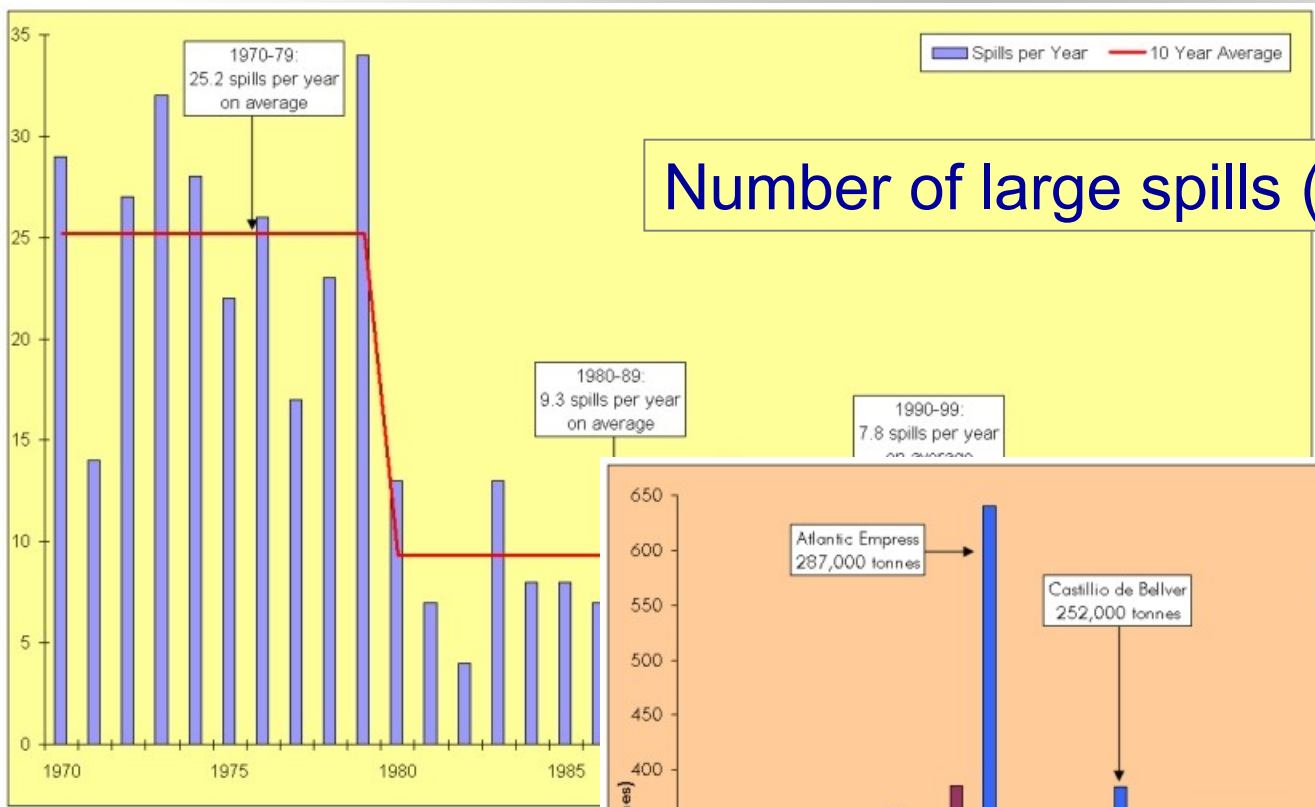
source principale de fuites de pétrole (en hausse)

- Installations de nettoyage des cuves gratuites





# Number of large spills (over 700 tonnes)

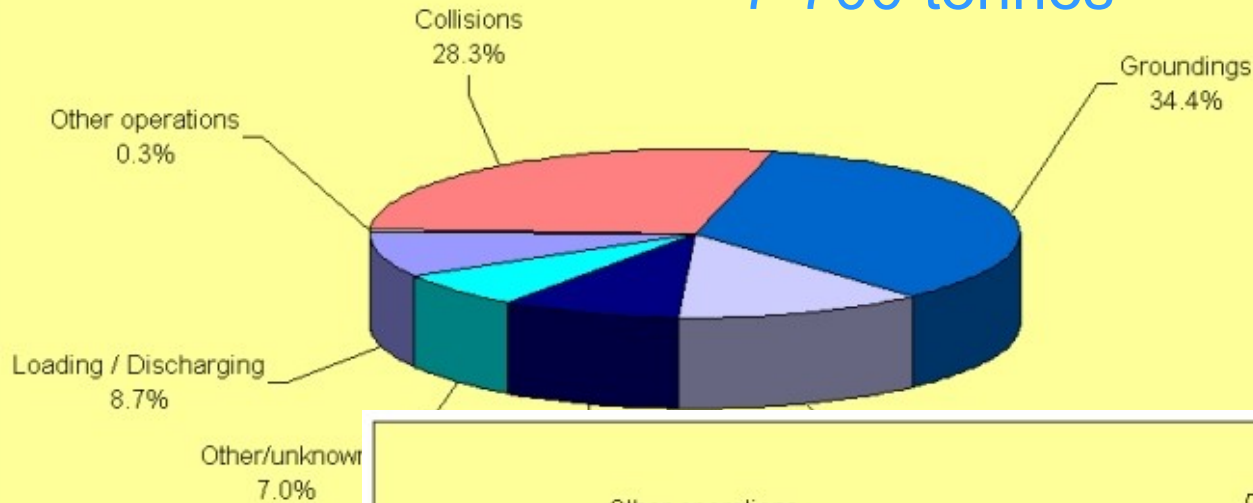


[www.itopf.com](http://www.itopf.com)

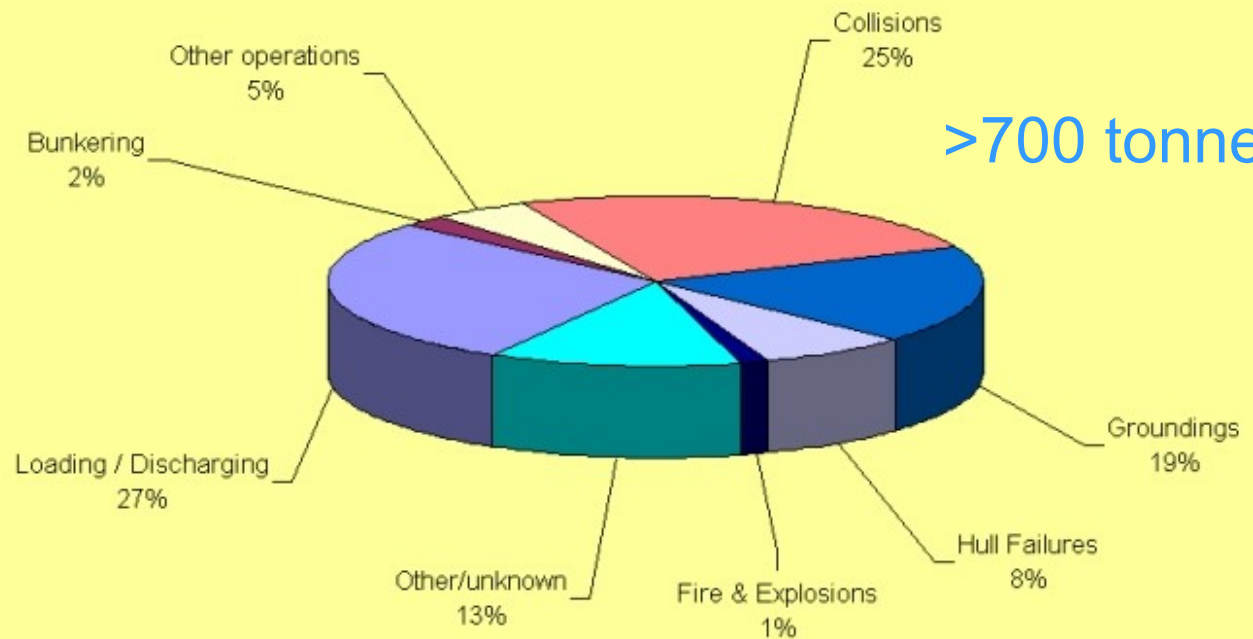
# Quantities of oil spilled, 1970-2006

# Causes of spills

7-700 tonnes



>700 tonnes

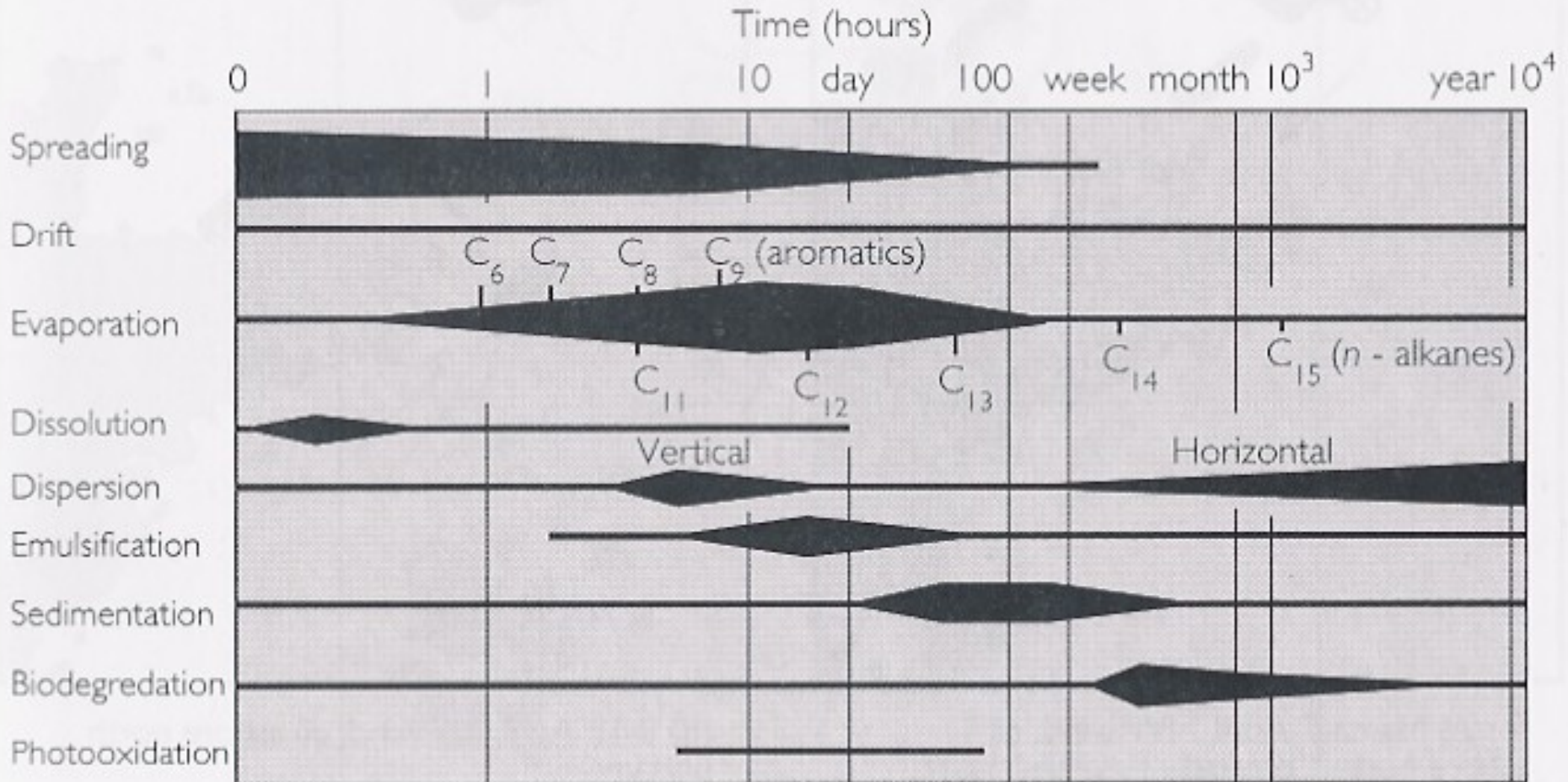


# Related oil pollution

- ❖ natural sources
  - sippage
  - biosynthesis
- ❖ tanker operation
- ❖ tanker accidents
- ❖ non-tanker accidents
- ❖ dry docking
- ❖ marine terminals
- ❖ bilge and fuel oils
- ❖ ship scrapping

offshore exploration  
offshore production  
coastal oil refineries  
urban and river  
run-off  
atmospheric inputs  
licensed dumping

# The fate of oil spills



Clark 2001

# Environmental impacts of oil spills



Photo J-P D

- ❖ Mortality, narcosis, tainting of tissues
- ❖ Incorporation into seabed sediments
- ❖ Heavy and inappropriate cleaning operations
- ❖ Fisheries and aquaculture

# Oil spills clean-up techniques

- ❖ Booms and skimmers
- ❖ In situ burning
- ❖ Dispersants
- ❖ Protecting sensitive resources
- ❖ Shoreline clean-up
- ❖ Disposal





# Pollution estuarienne et côtière

1. Introduction
2. La pollution côtière
  - 2.1. catégories
  - 2.2. Nature & sources
3. Exemples
  - 3.1. Origine terrestre
  - 3.2. Eutrophisation
  - 3.3. Microbiologique
  - 3.4. Radionucléides
  - 3.5. Zones de depot
  - 3.6. pétrole
- 4. Monitoring des systèmes côtiers**
  - 4.1. définition et objectif**
  - 4.2. Concepts**
5. Conclusion

# Le monitoring des écosystèmes littoraux

## Mesures répétitives

S'appuyant sur des méthodes validées / l'observation d'une variable dans l'espace et/ou le temps

Afin de déterminer l'état de santé de l'écosystème considéré

(GESAMP)

estuaire  
baie  
côte  
détroit  
mer fermée

# Pourquoi monitorer les milieux estuariens et littoraux ?

- ❖ Fortement modifiés par les humains
- ❖ Perte d'habitats
- ❖ Contaminants en provenance des rivières
  - SUBSTANCES ORGANIQUES
    - EUTROPHISATION
  - PRODUITS chimiques
    - POLLUTION
  - sédiments
    - ACTIVITIES A TERRE



# Ojectifs du monitoring

- ❖ QUE mesurer?
- ❖ COMMENT?
- ❖ QUAND?
- ❖ OU?

TENDANCES  
CAUSES



- information pour l'aménagement et la conservation
- connaissance scientifique / recherche
- évaluation régulière

# Comment mesure-t-on la qualité de l'eau?

- ❖ prélèvement d'échantillons d'eau, d'organismes vivants, de sédiments en suspension et de sédiments de fond
  - sur le terrain au moyen de matériel portatif.
    - température, oxygène dissous, turbidité et conductivité
  - analyse en laboratoire à l'aide de méthodes et d'instruments spécialisés.
    - « spectromètres d'émission à plasma » (pour doser les métaux)
    - « chromatographes en phase gazeuse couplés à un spectromètre de masse » (pour doser les pesticides, les BPC, les dioxines et d'autres composés organiques)

# Recherche des polluants en mer

## ❖ Prélèvements

- Bouteilles à renversement ou à clapet
- Cylindre de Harvey  
« pellicule superficielle »
- Sédiments
- Matière vivante

## Analyse

Chimie de l'eau de mer : HPLC  
Bio-essais

# Monitorer les rejets continentaux

- Evolution des effectifs et de structure de la communauté
- Impact sur les populations exploitées

## ❖ métaux et polluants stables

- Espèces sensibles
- Espèces opportunistes

## ❖ micro-organismes

- Qualité des eaux de baignade
- Poissons et fruits de mer

## ❖ nutriments

- eutrophisation
  - blooms phyto planctoniques (toxiques ou non)
  - mortalités (déficits en oxygène...)

# Mesure de la pollution de l'eau

- ❖ D.C.O., ***Demande Chimique en Oxygène*** : quantité d'oxygène consommée par la matière organique des rejets qui se décompose
  - ***En moyenne, une personne émet dans sa vie quotidienne 90g de DCO/jour : c'est l'"équivalent-habitant"***

**T o u t e i n d u s t r i e m e s u r e l a D C O**

- ❖ un rejet industriel ou urbain, après traitement, contient encore 900 kg de DCO par jour
  - ***soit  $900\ 000/90 = 10\ 000$  équivalent-habitant = pollution organique émise par 10 000 personnes en l'absence de station d'épuration***
- ❖ D.B.O., ***Demande Biologique en Oxygène***



# L'approche écosystémique

- identification des composants de l'écosystème et de son fonctionnement
- chaines et reseaux alimentaires
- detection de la bio-accumulation et bio-magnification
- objectifs de qualite ecologique

# ASSIMILATIVE CAPACITY

All compartments of the natural environment have a finite, estimable capacity to absorb wastes and substances without adverse consequences.

# THE PRECAUTIONARY PRINCIPLE

... whereby appropriate preventive measures are taken when there is reason to believe that substances or energy introduced to the marine environment may cause harm even when there is no conclusive evidence to prove a causal relation between inputs and their effects.

# Cost-Benefit Analysis

*the Mersey Estuary*

- £71.4M per especies of fish returning to the estuary
- or: £21.7M per 1% increase in the water DO concentration
- or: £773M to get the DO levels back to supporting estuarine fish
- or: £40M for each  $0.1 \text{ mg kg}^{-1}$  (wet wt.) reduction in Hg in mussels
- or: £100M per  $0.1 \text{ mg kg}^{-1}$  reduction in sediment Hg contamination

(calculated from data in NRA 1995)

# Pollution estuarienne et côtière

1. Introduction
2. La pollution côtière
  - 2.1. catégories
  - 2.2. Nature & sources
3. Exemples
  - 3.1. Origine terrestre
  - 3.2. Eutrophisation
  - 3.3. Microbiologique
  - 3.4. Radionucléides
  - 3.5. Zones de depot
  - 3.6. pétrole
4. Monitoring des systèmes côtiers
  - 4.1. définition et objectif
  - 4.2. Concepts
- 5. Conclusion**

# INTERDISCIPLINARITE

- ❖ Indicators to be selected from:
  - biologique SCIENCES
  - PHYSICS
  - CHEMISTRY
- ❖ Mechanisms and processes to be understood across disciplines

# L'approche multi-scalaire

For an ecosystemic approach

## ❖ LONG-TERM

- wide ranging / subtle impacts
- multi-dynamical holistic view

## ❖ MEDIUM- SHORT-TERM

- pilot-stations
- target especes

# Chemical pollution

- ❖ uptake mechanisms
- ❖ behaviour within organisms
  - extent of impact on ecosystem: quantitative links between cause and effects in terms of human activities



# Bibliographie

**C BAIRD 1998**

Environmental chemistry. Freeman

**RB CLARK 2001**

Marine pollution. Oxford

**MJ KENNISH**

Pollution impacts on marine biotic communities. CRC Press

**WG LANDIS & M-H YU 1995**

Introduction to environmental toxicology.  
Lewis

