

Note de synthèse

Date : 07/10/13

A l'attention de : S. Jeandenand - SIBA
De la part de : C. Tondelier / V. Ingrand - VERI
Objet : Assistance technique n°212181

Recherche de substances moussantes dans la mer et le collecteur du wharf de la salie

1. Contexte

Des mousses inhabituelles ont été constatées par l'association de surfeurs locale à plusieurs reprises courant octobre 2012 au niveau du rejet du Wharf de la Salie. Afin d'en déterminer la nature (substances responsables de ce phénomène), le SIBA s'est adressé à VERI.

En réponse à cette problématique, VERI propose de réaliser différentes analyses utilisant la chromatographie en phase gazeuse couplée à de la spectrométrie de masse pour la recherche des substances à l'origine de cette mousse. L'analyse des tensio-actifs anioniques au bleu de méthylène est également envisagée afin d'estimer la teneur globale en tensio-actifs (anioniques).

Des échantillons d'eau de mer ont été prélevés par les surfeurs en période normale et lors d'un épisode mousseux. **Cependant aucune mousse n'a été constatée au laboratoire** à réception des échantillons et les protocoles analytiques envisagés ont dû être adaptés en conséquence. Un échantillon d'eau du collecteur du Wharf, prélevé par le SIBA, a également fait l'objet des mêmes analyses.

Les observations à réception soulèvent 2 questions :

- *Les échantillons « mousses » correspondent ils bien à la mousse observée ou uniquement à l'eau de mer ? (difficultés de prélèvement) ?*
- *S'agissait-il d'un épisode moussant de faible intensité ?*

2. Description technique de l'étude

2.1. Echantillons analysés

Les échantillons ont été reçus en 2 temps. La demande initiale portait sur l'analyse de 2 échantillons d'eau prélevés dans le collecteur du Wharf et en mer (intégrant la mousse). Mais afin de valider les résultats, il a été demandé au client par la suite d'envoyer un échantillon d'eau de mer dit « témoin » sans mousse prélevé au même endroit que les échantillons mousseux ; l'analyse de cet échantillon témoin permettant de confirmer ou infirmer le lien entre la mousse et les substances détectées.

Par ailleurs, il a également été demandé au client d'envoyer un échantillon de crème solaire utilisée par le préleveur afin de s'assurer que les substances détectées dans les échantillons d'eaux proviennent bien du milieu et non du préleveur.



- Prélèvements des échantillons :

Cinq échantillons ont donc été traités :

- 2 échantillons d'1L d'eau de mer avec la mousse, intitulés « Mousse 1 » et « Mousse 3 », prélevés par un surfeur à 2 moments différents.
- 1 échantillon d'1L d'eau de mer SANS la mousse, intitulé « Mousse 2 », prélevé environ 2 semaines plus tard dans la même zone que les prélèvements précédents par le même préleveur.
- 1 échantillon d'eau usée traitée (3 x 1L), prélevé à l'aide d'un sceau dans le collecteur du Wharf, avant le rejet.
- 1 échantillon de crème solaire, utilisée par le préleveur (surfeur).

Un blanc analytique est également effectué au laboratoire à l'aide d'eau d'Evian (eau de référence).

2.2. Préparation des échantillons

L'absence de mousse dans les échantillons a conduit à modifier le protocole de préparation, initialement envisagé dans le devis.

Afin d'extraire les substances à l'origine de la mousse, plusieurs extractions liquide-liquide (LLE) sont réalisées à différents pH (milieux acide et basique) avec du Dichlorométhane (DCM). Pour faciliter leur détection et identification, les **composés polaires** sont dérivés avec du BSTFA (N,O-bis(triméthylsilyl)-trifluoroacétamide) après extraction. Cette analyse permet notamment de détecter les acides gras libres, substances potentiellement moussantes. L'analyse des **graisses** (Triglycérides) est réalisée par extraction liquide-liquide sans modification du pH. Les graisses subissent ensuite une hydrolyse et une « méthylation » avant analyse de façon à être détectées en GC/MS. Le diagramme suivant illustre les étapes de préparation des échantillons.

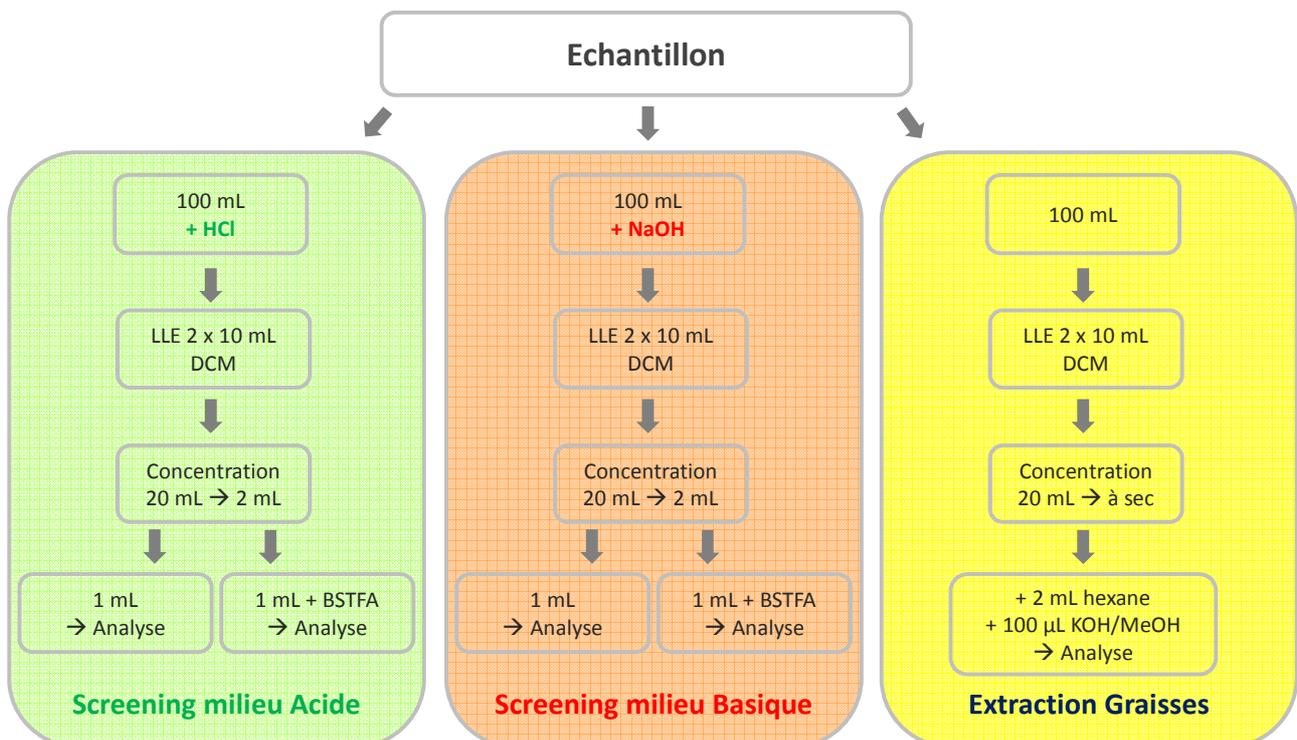


Figure 1 : stratégie de préparation des échantillons avant analyse



L'analyse est effectuée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS) en mode « injection large volume, LVI » qui offre une meilleure sensibilité que le mode d'injection classique.

Chaque échantillon a également fait l'objet d'analyses ciblées des **tensio-actifs anioniques** par le laboratoire central CAE. L'analyse est réalisée selon la norme NF EN 903. Cette analyse repose sur la réaction de surfactants anioniques avec le bleu de méthylène, la coloration étant mesurée par spectrophotométrie.

3. Conclusions

Les analyses effectuées ont permis de mettre en évidence des **Acides Terpéniques, des Alcool Gras, des Muscs, des Terpènes** (et dérivés terpéniques) et des traces de **graisses** dans l'eau de mer intégrant la mousse. Toutes ces espèces ont également été retrouvées dans l'effluent d'eau usée prélevée dans le collecteur du Wharf, détectées sous forme de pics de plus forte intensité.

→ **Le Wharf serait donc à l'origine** de la présence de ces molécules dans le milieu.

Les familles de molécules retrouvées dans les échantillons sont présentées dans le tableau suivant :

Famille	Eau de Mer (Mousse)	Eau de Mer Témoin	Eau usée	Crème solaire	Technique analytique employée
Terpènes & dérivés	X	∅	X	∅	Screening (milieux acide et basique) / Volatiles
Muscs	X	∅	X	∅	
Acides Terpéniques	X	∅	X	∅	Screening (milieux acide et basique) + dérivation
Alcools Gras	X	∅	X	∅	
Graisses	Traces	Traces	X	-	Analyse des graisses
Détergents	∅	-	X	-	Analyses des détergents anioniques

Tableau 1 : Tableau de synthèse des résultats.

Les analyses ciblées de **détergents anioniques** se sont révélées **négligeables** dans l'eau de mer (< 0.05 mg/L), écartant le lien entre la mousse et la présence de ces détergents.

Par ailleurs, l'analyse complémentaire d'une eau de mer « Témoin » sans mousse a permis d'**écarter le lien entre la mousse et les graisses**. En revanche, les **Acides Terpéniques** et les **Alcools Gras (et les Muscs)** n'ont pas été retrouvés dans l'eau de mer « Témoin ».

→ **Ces molécules pourraient donc avoir un lien avec le phénomène mousseux** (même si l'absence de coordonnées précises des points de prélèvements ne permet pas de confirmer que les eaux de mer, avec et sans mousse, ont bien été prélevées au même endroit et peuvent bien être comparées).

Alors que les Acides Terpéniques sont des substances naturelles produites par les plantes et notamment les pins, les Alcools Gras sont plutôt utilisés dans des produits de synthèse et notamment des shampoings ou produits industriels, qui intègrent souvent des Muscs pour leur apporter une odeur agréable.



- De part ces constatations, il convient au SIBA d'effectuer des **recherches approfondies sur les activités du bassin** pour tenter de faire le lien entre ces activités et les substances détectées, potentiellement liées à la présence de mousses dans le milieu récepteur.

- Par ailleurs, pour valider les résultats, il serait pertinent d'évaluer le régime hydraulique de la mer au moment des prélèvements, en intégrant les marées et les vents. Ceci permettrait de simuler le panache généré en mer par le rejet du Wharf et estimer le niveau de dilution de ce rejet. Une forte houle pourrait aussi favoriser la génération de mousse à la surface de la mer.