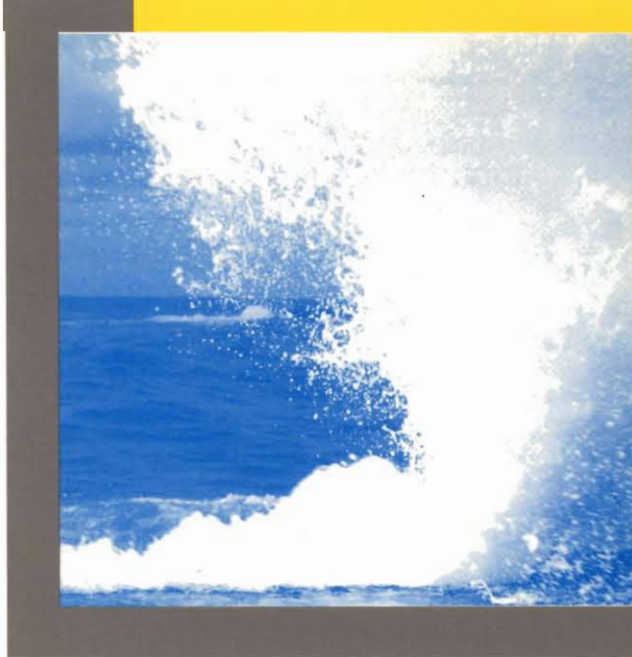




N° 9 - 1995



LES TENSIO-ACTIFS DANS LES EAUX DOUCES ET MARINES

ANALYSE, COMPORTEMENT, ÉCOTOXICOLOGIE

GUY THOUMELIN

Université des Sciences et Technologies de Lille

Découvrez les publications récentes de l'Ifremer dans le [catalogue en ligne](#) du service des éditions.
Découvrez également un ensemble de documents accessibles gratuitement dans [Archimer](#)



Les TENSIO-ACTIFS dans les EAUX DOUCES et MARINES
ANALYSE, COMPORTEMENT, ÉCOTOXICOLOGIE

REPÈRES OCÉAN N° 9 - 1995

**Les TENSIO-ACTIFS (LAS, APE)
dans les EAUX DOUCES et MARINES**

ANALYSE, COMPORTEMENT, ÉCOTOXICOLOGIE

Guy THOUMELIN

Laboratoire de chimie analytique et marine

UA CNRS 1363

Université des Sciences et Technologies de Lille



Cette monographie fait partie d'un ensemble dirigé
par *Daniel Cossa* dans le programme IFREMER

ÉTUDES en SOUTIEN à la DÉFINITION de NORMES

destiné aux gestionnaires de l'environnement qui ont la charge de proposer les mesures réglementaires pour la protection de l'environnement.

Cet ensemble est composé des monographies suivantes :

Le cadmium en milieu marin	<i>Daniel Cossa et Patrick Lassus</i>
L'étain et les organoétains en milieu marin	<i>Claude Alzieu</i>
Les PCB en milieu marin	<i>Michel Marchand, Alain Abarnou et Claire Marcaillou-Le Baut</i>
Le mercure en milieu marin	<i>Daniel Cossa, Yves Thibaud, Michèle Roméo et Mauricette Gnassia-Barelli</i>
Le plomb en milieu marin	<i>Daniel Cossa, Françoise Elbaz-Poulichet, Mauricette Gnassia Barelli et Michèle Roméo</i>
L'arsenic en milieu marin	<i>Pierre Michel</i>
Le chrome en milieu marin	<i>Jean-François Chiffolleau</i>
Les tensio-actifs dans les eaux douces et marines	<i>Guy Thoumelin</i>

L'auteur remercie MM. Jean-François Guillaud et Alain Aminot de l'IFREMER, Brest pour leur précieuse contribution à l'évaluation critique de cet ouvrage.

ÉDITIONS IFREMER

Centre de Brest

B.P. 70 - 29280 PLOUZANÉ (France)

Tél. 98 22 40 13 - Fax : 98 22 45 86

ISBN 2-905434-63-5

ISSN 1240-1153

© Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer IFREMER, 1995

La nécessité de réglementer les activités humaines en vue de protéger l'environnement marin est devenue de plus en plus pressante au fur et à mesure du développement industriel et agricole de nos sociétés. Le but de la réglementation est d'établir un équilibre entre les différents usages de la mer. Gérer les ressources vivantes afin de garantir leur exploitation veut dire aussi les préserver, les faire fructifier.

Ces réglementations ont pris depuis la dernière décennie un caractère plurinational que ce soit dans le cadre européen ou, dans celui plus large des Conventions Internationales du type Oslo-Paris. Ces décisions engagent l'avenir de chaque nation par leur coût et les choix économiques qu'elles impliquent. Chaque pays doit pouvoir évaluer ces coûts sociaux afin d'être en mesure de faire les choix en toute connaissance de cause et de conséquence. C'est à l'autorité politique de les faire. C'est à la communauté scientifique de fournir les connaissances susceptibles de guider ces choix.

Pour le meilleur littoral français le rôle de l'IFREMER est capital. C'est pourquoi nous avons décidé de réaliser une série de monographies consacrées aux polluants prioritaires. Ces monographies reprennent de façon synthétique et critique les dernières connaissances scientifiques dans le domaine de la biochimie et l'écotoxicologie marines. Elles constituent l'un des premiers bilans d'évaluation des niveaux de contamination du littoral français, largement documenté par le Réseau national d'observation (R.N.O.). Une tentative d'identification des zones à risque attire l'attention sur les relations entre les déversements et la santé du littoral et de son principal utilisateur l'homme.

Cette série porte sur le cadmium, les PCB, l'étain, le mercure, le plomb, l'arsenic, le chrome et les tensio-actifs. Nous souhaitons qu'elles guident les gestionnaires de l'environnement dans leur démarche et constituent une référence pour ceux qui, à des titres divers, s'intéressent à l'état de l'environnement marin.

L'ouvrage fait le point des connaissances sur la biogéochimie, la biodégradation et l'écotoxicologie dans le milieu aquatique de deux familles de tensio-actifs : les LAS (alkylbenzènesulfonates linéaires) et les APE (alkylphénols éthoxylés). Il présente les méthodes d'analyse, et les niveaux de concentration dans les effluents urbains, les eaux douces, les eaux marines et les sédiments. Il expose les données relatives aux taux et aux vitesses de biodégradation, les mécanismes biochimiques de ce processus et les niveaux de concentration qui entraînent des effets de toxicité aiguë et chronique dans les organismes aquatiques. La conclusion contient des recommandations relatives à certains aspects du devenir des LAS et des APE dans le milieu naturel qui doivent être mieux connus.

Mots-clés : tensio-actif, anionique, non-ionique, LAS, APE, biogéochimie, biodégradation, écotoxicologie.

This report reviews the current knowledge about biogeochemistry, biodegradation and ecotoxicology in the aquatic environment of two families of surfactants : the LAS (linear alkylbenzene sulfonates) and APE (alkylphenols ethoxylates). The analytical methods are described. Data are given on concentration levels in sewage effluents, in freshwaters, in marine waters and in sediments. Data are also given on biodegradation rates ; biochemical pathways and explained. Finally, concentrations levels bringing about acute and chronic toxic effects are given. The conclusion contains some recommendations about some aspects of the environmental fate of LAS and APE which must be further investigated.

key-words : surfactant, anionic, nonionic, LAS, APE, biogeochemistry, biodegradation, ecotoxicology.

Este documento sintetiza el estado actual de los conocimientos sobre la biogeoquímica, la biodegradación y la ecotoxicología en los sistemas acuáticos de dos familias de tensioactivos : los LAS (Alquilbencenosulfonatos lineares) y los APE (alquilfenoles etoxilados). Se presentan aquí los métodos analíticos utilizados así como los niveles de contaminación encontrados en los vertidos urbanos, las aguas continentales, las aguas marinas y los sedimentos. Se expone también las informaciones obtenidas relativas a los coeficientes y a las velocidades de degradación, los mecanismos bioquímicos de estos procesos y los niveles de concentración a partir de los cuales se induce una toxicidad aguda o crónica en los organismos acuáticos. La conclusión presenta algunas recomendaciones relativas a ciertos aspectos del comportamiento de estos tensioactivos en el medio ambiente que merecen ser conocidos.

Palabras clave : tensioactivos, aniónico, no iónico, LAS, APE, biogeoquímica, biodegradación, ecotoxicología.

Burutellat a reer el levr-mañ ar pezh a zo anavet betek-hen a-zivout biogeokimiezh, biodisleberadur hag ekotoksikologiezh div familh a broduioù hag a zigresk an tennderioù gorre : al LAS (alkilbenzenesulfonatoù linennek) hag an APE (alkilfenoloù etoksilet), hag an dra-se e-barzh an endro-dour. Displeget eo an teknikoù evit o dielfennañ ha resisaet eo al liveoù kementad e-barzh dourioù-skarzh ar c'hêrioù, an dourioù dous, an dourioù sall hag ar gouezezennoù. Displeget eo ar roadennoù a denn da feur ha tizh ar biodisleberadur, hag ivez hentoù biokimiezhel an argerzh-se. A-benn ar fin ez eo roet al liveoù kementad a zegas efedoù toksel ar verr dermen pe ar hir dermen d'ar boudoù a vev en dour. Er pennad klozañ e kaver un nebeud erbedoù a-zivout ar pezh a vo ret anavout gwelloc'h e-keñver dazont al LAS hag an APE en endro naturel.

Gerioù-alc'hwez : digresk an tennder gorre, anonek, nann-ionek, LAS, APE, biogeokimiezh, biodisleberadur, ekotoksikologiezh.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE I - BIOGÉOCHIMIE	11
Sommaire.....	11
Summary.....	14
1. Détergents et tensio-actifs : nature, propriétés, consommation, usage.....	16
2. Deux familles importantes de tensio-actifs : les LAS (anioniques) et les APE non-ioniques.....	23
3. Méthodes d'analyse des anioniques et des non-ioniques.....	29
4. Distributions des LAS et des APE dans les effluents urbains et le milieu aquatique.....	43
CHAPITRE II - BIODÉGRADATION	61
Sommaire.....	61
Summary.....	62
1. Taux et vitesses de biodégradation.....	63
2. Influence de la structure chimique sur la biodégradation.....	68
3. Les voies métaboliques de la biodégradation totale.....	69
CHAPITRE III - ÉCOTOXICOLOGIE	75
Sommaire.....	75
Summary.....	76
1. Toxicité aiguë.....	79
2. Toxicité chronique.....	89
CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	99
BIBLIOGRAPHIE	103

GLOSSAIRE

Dans cet ouvrage les abréviations suivantes ont été utilisées :

ABS :	alkylbenzènesulfonates à chaîne alkyle branchée.
AE :	alcools éthoxylés.
AES :	alkyléthoxysulfates.
APE :	alkylphénols éthoxylés. Les NPE sont les principaux types d'APE utilisés en Europe.
APEC :	acides phénoxy-carboxyliques.
AS :	alkylsulfonates.
ASS :	alkylsulfonates secondaires.
CLHP :	chromatographie liquide haute performance.
CG :	chromatographie en phase gazeuse.
COD :	carbone organique dissous.
DCO :	demande chimique en oxygène.
Groupe ment E :	groupement éthoxyle.
Homologue :	un homologue de LAS ou d'APE est l'ensemble des isomères possédant le même nombre de carbones dans la chaîne alkyle.
LAB :	alkylbenzènes à chaîne alkyle linéaire (de l'anglais : linear alkylbenzene).
LAS :	alkylbenzènesulfonates à chaîne alkyle linéaire (en anglais : linear alkylbenzene-sulphonate).
LAS en C₁₂ :	LAS possédant 12 atomes de carbone dans la chaîne alkyle.
NP :	nonylphénol.
NPE :	nonylphénols éthoxylés.
NPE_n :	nonylphénol éthoxylé qui contient n groupements éthoxyle.
NPE_nC :	acide nonylphénoxy-carboxylique à n groupements éthoxyle, une fonction COOH étant branchée sur le groupement terminal.
OPE :	octylphénols éthoxylés.
SABM :	substances actives au bleu de méthylène.
SM :	spectrométrie de masse.
UV :	ultraviolets.
CL50 :	concentration létale à 50 %, qui entraîne 50 % de mortalité chez la population étudiée.
CE50 :	concentration efficace à 50 %, qui inhibe le paramètre étudié à 50 % par rapport à une population témoin.
CENO :	concentration à effet non observé.
NOEC :	<i>no observed effect concentration.</i>
CME0 :	concentration minimale à effet observé.
FOEC :	<i>first observed effect concentration.</i>
LOEC :	<i>lowest observed effect concentration.</i>
FBC :	facteur de bioconcentration.

Les agents de surface, ou tensio-actifs, sont utilisés depuis longtemps par l'homme. L'usage du savon remonte aux civilisations sumérienne et égyptienne. Pendant plusieurs siècles, il a satisfait la demande en ce qui concerne l'hygiène et la propreté. Avec l'avènement de la société industrielle, de nouveaux agents tensio-actifs ont été élaborés, tandis que de nouvelles techniques de lavage et de nouvelles exigences en matière d'hygiène ont été adoptées. Initialement réalisée à partir de matières premières issues d'organismes vivants (huiles végétales, graisses animales), la fabrication industrielle des tensio-actifs fait aujourd'hui largement appel aux produits dérivés du charbon et du pétrole. Actuellement, les agents de surface sont largement utilisés que ce soit à des fins domestiques ou industrielles, notamment dans les préparations détergentes. Aussi, après utilisation, les tensio-actifs sont-ils susceptibles d'aboutir dans le milieu naturel via les effluents industriels ou domestiques. On a commencé à s'intéresser à leur présence dans le milieu naturel à partir des années soixante lorsque des problèmes de formation de mousse et de toxicité vis-à-vis des organismes aquatiques sont apparus. Depuis, ils ont fait l'objet de nombreux travaux relatifs à leur niveaux de concentration, à leur devenir dans le milieu naturel et à leur toxicité.

Le premier chapitre, la biogéochimie, aborde le problème des tensio-actifs par des considérations générales sur les différents types et leur consommation. Il précise la place particulière prise par deux familles, les LAS (de l'anglais linear alkylbenzenesulfonates) et les APE (alkylphénols éthoxylés). On présente et on critique les différentes techniques mises au point pour déterminer leur niveau de concentration dans les effluents urbains et dans les différents compartiments du milieu naturel.

La biodégradation est le thème du second chapitre. C'est le processus principal qui conditionne le devenir des tensio-actifs dans l'environnement. Sont présentés les taux et les vitesses de dégradation déterminés lors des tests *in vitro*, l'influence de la structure chimique et les voies métaboliques de la dégradation totale.

Le troisième chapitre a trait à l'écotoxicologie des LAS et des APE. On aborde les concentrations qui induisent des phénomènes de toxicité aiguë et chronique vis-à-vis des organismes d'eau douce et des organismes marins.

CHAPITRE I

BIOGÉOCHIMIE

SOMMAIRE

Les tensio-actifs sont des composés chimiques dont la molécule comporte au moins un groupement hydrophile, qui assure la solubilité dans l'eau, et un groupement hydrophobe. Leur propriété caractéristique est de se concentrer aux interfaces (liquide-liquide, liquide-solide...) et de réduire les tensions superficielles. Selon la nature du groupement polaire hydrophile, on distingue quatre groupes d'agents de surface : les anioniques, les non-ioniques, les cationiques et les amphotères.

Les tensio-actifs sont largement utilisés dans la vie quotidienne par le biais des détergents commerciaux et des produits cosmétiques. Ils ont aussi de nombreuses applications industrielles. En 1987, on peut estimer que la consommation totale en Europe de l'Ouest s'élevait à $2,5 \cdot 10^6$ t, soit plus de 6 kg par habitant. Les anioniques et les non-ioniques sont les plus employés. Ils représentent respectivement 65 % et 28 % de tous les tensio-actifs utilisés.

Deux familles de tensio-actifs ont plus particulièrement soulevé des interrogations quant à leur comportement dans l'environnement et leur toxicité vis-à-vis des organismes aquatiques.

- **Les alkylbenzènesulfonates** (LAS, de l'anglais *linear alkylbenzenesulfonates*) - Ce sont des anioniques qui comprennent une chaîne alkyle linéaire sur laquelle est branchée un cycle benzénique possédant un groupement SO_3^- en position para. Les LAS commerciaux sont un mélange d'homologues et d'isomères. Un homologue peut être caractérisé par le nombre de carbones de la chaîne alkyle. A cet homologue correspondent plusieurs isomères qui se différencient suivant la position d'attachement du cycle benzénique sur la chaîne alkyle.

- **Les alkylphénols éthoxylés** (APE) - Ce sont des composés non-ioniques synthétisés par addition d'une chaîne éthoxylée hydrophile (polymère d'oxyde d'éthylène) sur une molécule hydrophobe à hydrogène mobile de type alkylphénol. Les APE commerciaux, dont les plus communs en Europe sont du type nonylphénols éthoxylés (NPE), sont aussi sous forme d'un mélange d'homologues et d'isomères. Chaque homologue est caractérisé par le nombre de groupements éthoxyle présents dans la chaîne hydrophile. A chaque homologue correspondent plusieurs isomères qui se différencient suivant la structure de la chaîne alkyle hydrophobe.

Il existe deux catégories de méthodes d'analyse des tensio-actifs.

- La première regroupe celles qui permettent le dosage global des anioniques ou des non-ioniques totaux. Les techniques mises en oeuvre sont la colorimétrie, la potentiométrie, la colorimétrie, l'absorption atomique ou la polarographie.

- La seconde comprend celles qui permettent le dosage individuel des différents composés appartenant à une famille de tensio-actifs, comme les isomères et les homologues de LAS ou d'APE. Ces méthodes reposent sur l'utilisation de la *chromatographie liquide haute performance* (CLHP),

de la *chromatographie en phase gazeuse* sur colonnes capillaires (CG) associée ou non à la *spectrométrie de masse* (SM), de la SM utilisée seule.

Les méthodes d'analyse globale sont généralement faciles et rapides à mettre en oeuvre pour une utilisation en routine. Cependant, leur utilisation en milieu naturel est critiquable, principalement en raison de leur sensibilité aux interférences dues à des produits autres que des tensio-actifs synthétiques. Ceci pose problème lorsque les tensio-actifs sont à l'état de traces.

Les méthodes d'analyse spécifique permettent de se focaliser sur les composés appartenant à une seule famille de tensio-actifs (LAS, APE). Elles permettent de s'affranchir en grande partie des problèmes d'interférence. La CLHP et la CG sont les techniques les plus utilisées. La CLHP a un pouvoir séparateur moins important que la CG. Les méthodes par CLHP sont rapides et relativement simples à mettre en oeuvre. Elles conviennent bien à une utilisation en routine pour l'analyse de nombreux échantillons. Les méthodes par CG sont plus complexes en raison de phases supplémentaires de séparation, de dérivatisation (LAS) avant injection. Elles conviennent bien pour l'analyse d'un petit nombre d'échantillons. Enfin, la spectrométrie de masse utilisée seule permet d'identifier les différents composés d'un mélange de tensio-actifs, ceci au moyen de plusieurs techniques d'ionisation récentes. Cependant, la quantification précise des homologues et des isomères de tensio-actifs ne semble pas possible par ce type de méthode.

De nombreuses études ont été menées pour déterminer les niveaux de concentration des tensio-actifs anioniques et non-ioniques, que ce soit dans les effluents urbains, les eaux naturelles ou les sédiments. Il n'est fait mention ici que des résultats obtenus à partir des méthodes d'analyse spécifique des LAS et des APE, et ceci pour les raisons exposées ci-dessus.

Dans les effluents urbains les concentrations en LAS varient entre 1000 et 10000 $\mu\text{g.l}^{-1}$ avant épuration, et entre 10 et 1000 $\mu\text{g.l}^{-1}$ après épuration avec un traitement biologique. Le taux d'élimination dans les stations à boues activées est supérieur à 95 %, dans de bonnes conditions de fonctionnement. La biodégradation est le processus prédominant. Les homologues à chaîne longue et les isomères externes sont dégradés plus rapidement que les homologues à chaîne courte et les isomères internes.

Dans les eaux douces et marines, les concentrations en LAS sont généralement comprises dans les gammes 10 - 1000 $\mu\text{g.l}^{-1}$, 0 - 100 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Dans les sédiments fluviaux et marins elles varient respectivement entre 1 et 500 $\mu\text{g.g}^{-1}$ et <0,2 - 70 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de poids sec. Dans ces milieux, la biodégradation est aussi le principal processus qui gouverne le devenir des LAS. Les alkylbenzènes linéaires (LAB) sont des hydrocarbures apparentés aux LAS et sont présents à l'état de traces dans les LAS commerciaux. Ils ont été identifiés dans les effluents et dans le milieu aquatique naturel. Ils peuvent donc aussi servir de traceurs de pollution d'origine urbaine. Enfin, le rôle éventuel des tensio-actifs synthétiques, et en particulier des LAS, présents dans les aérosols marins dans les dégâts subis par les végétaux terrestres se développant à certains endroits du littoral méditerranéen reste encore à préciser.

Les concentrations en NPE varient entre 800 et 2500 $\mu\text{g.l}^{-1}$ dans les effluents urbains non traités, et 10 et 400 $\mu\text{g.l}^{-1}$ dans les effluents traités. Le traitement biologique par boues activées permet d'obtenir un taux d'élimination des NPE_n ($3 \leq n \leq 20$) supérieur à 90 %. Toutefois si on prend en compte les produits de dégradation intermédiaires, ce taux est inférieur à 80 %. Par le biais de la biodégradation les NPE_n sont transformés en NP, NPE₁ et NPE₂ d'une part, en NPE₁C et NPE₂C (acides nonylphénoxy-carboxyliques) d'autre part. Les NP, NPE₁ et NPE₂ sont plus hydrophobes que les NPE_n à chaîne alkyle plus longue. Ils ont donc tendance à s'adsorber sur les boues. Aussi, la transformation des NPE_n en NPE₂ et NPE₁, et éventuellement en NP, suivie d'une adsorption sur les boues apparaît comme le principal processus responsable de leur élimination lors de l'épuration. Jusqu'à 50 %

des NPE_n initialement présents dans les effluents bruts peuvent être retrouvés, sous forme de NP, dans les boues de station. Les composés du type NPE_1C et NPE_2C sont aussi des intermédiaires de dégradation des NPE_n mais uniquement dans des conditions aérobies. Ils sont détectés dans les effluents épurés.

Dans les eaux douces, les concentrations en NPE peuvent atteindre 10 à 20 $\mu\text{g.l}^{-1}$. L'influence des effluents épurés se traduit par une prédominance des NPE_1 et NPE_2 , et dans une moindre mesure du NP. Celui-ci apparaît comme relativement persistant dans le milieu naturel. La concentration en NPE_1C et NPE_2C peut dépasser les 100 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Des concentrations en NPE_n comprises entre 0 et 10 $\mu\text{g.l}^{-1}$ ($0 \leq n \leq 16$) ont été déterminées dans deux sites côtiers, la lagune de Venise en Italie, l'estuaire de la Krka en Croatie, soumis à des apports importants en effluents urbains et industriels. La biodégradation semble avoir un rôle plus limité pour les NPE que pour les LAS. Des études supplémentaires sont nécessaires pour mieux comprendre le devenir des LAS et des NPE en milieu estuarien et côtier.

SUMMARY

Surfactants are chemical compounds which molecules comprise at least one hydrophilic group, to ensure solubility in water, and one hydrophobe group. Their characteristic property is to concentrate at interfaces (liquid-liquid, liquid-solid) and to reduce superficial tensions. Depending on the nature of the hydrophilic group, four types of surfactants can be distinguished : anionics, nonionics, cationics and amphoteric.

Surfactants are abundantly used in every day life in commercial detergents and cosmetic products. They have also numerous industrial applications. The total consumption of surfactants in 1987 in western Europe was $2.5 \cdot 10^6$ t ; this represents more than 6 kg per person. Anionics and nonionics are the most commonly used : they represent 65 % and 28 % respectively of all the surfactants used. Two families in particular raise questions about their behaviour in the environment and about their toxicity :

- the linear alkylbenzenesulfonates (LAS). They are anionics compounds comprising a linear alkyl chain to which is branched a benzenic ring possessing an SO_3^- group in para position. Commercial LAS are a mixture of homologues and isomers. A homologue can be characterized by the number of carbons of the alkyl chain. Several isomers which differentiate each other according to the position of attachment of the benzenic ring to the alkyl chain, correspond to this homologue.

- alkylphenol ethoxylates (APE). They are nonionics compounds synthesized by addition of a hydrophilic ethoxylate chain (ethylene oxide polymers) on a hydrophobic molecule of the alkylphenol type. Commercial APE, the most common of which in Europe are nonylphenol ethoxylate (NPE), are also in the form of homologues and isomers mixture. Each homologue is characterized by the number of the ethylene oxide groups present in the hydrophilic chain. Several isomers, which differentiate each other according to the structure of the hydrophobe alkyl chain, correspond to each homologue.

There are two distinct categories of methods for analyzing surfactants.

- The first comprises methods which enable global determination of anionic and nonionic entities. These are colourimetric, potentiometric, atomic absorption or polarographic methods.

- The second includes methods which enable individual determination of different compounds belonging to one surfactant family, like the isomers or homologues of LAS and APE. Those methods are based on the use of high performance liquid chromatography (HPLC), capillary column gas chromatography (GC) associated or not with mass spectrometry (MS) and of MS used alone.

Methods of global analysis of surfactants are generally easy and quick to set up and are suitable for routine use. However, their use for measuring samples from the natural environment can be criticised mainly because they are sensitive to interferences due to products other than synthetic surfactants. This raises problems especially when surfactants are at trace levels.

Methods of specific analysis allow us to focus on compounds belonging to a single family of surfactants (LAS, APE). They largely overcome the problems of interferences. HPLC and GC are the most frequently used techniques. HPLC has a lower separation power than GC. HPLC methods are quick and relatively simple to set up. They are suitable for routine use and analysis of numerous samples. GC methods are more complex because of the additional phases of separation and derivatization (LAS) before injection. They are suitable for detailed analysis of a small number of samples. Finally, MS used alone allows identification of the different compounds of a surfactant mixture through several recently perfected ionization techniques. However, precise quantification of surfac-

tant isomers and homologues does not seem to be possible for the moment using this type of methods.

Numerous studies have been carried out to determine the levels of concentration of anionic and nonionic surfactants, whether in urban waste, natural waters or sediments. However, only results obtained by methods of specific analysis of LAS and NPE will be mentioned here (see previous section).

Total LAS concentrations for waste water before and after biological treatment are in the range 1000 - 10000 $\mu\text{g.l}^{-1}$, 10 - 1000 $\mu\text{g.l}^{-1}$ respectively. Biological treatment using activated sludge, in good conditions, eliminates up to 95 % for LAS. Biodegradation is the principal process for elimination. Long chain homologues and external isomers degrade more quickly than short chain homologues and internal isomers.

In fresh and in marine waters, concentrations of LAS lie between 10 and 1000 $\mu\text{g.l}^{-1}$, 0 and 100 $\mu\text{g.l}^{-1}$ respectively. Levels for river sediments and marine sediments are respectively between 1 and 500 $\mu\text{g.g}^{-1}$ and < 0.2 - 70 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (with relation to dry weight). In these environments biodegradation is the main process which governs fate of LAS. Linear alkylbenzenes (LAB) are hydrocarbons whose structure is similar to the one of LAS and are present at trace levels in commercial LAS. They have been identified in effluents and in natural aquatic environment. They can also be used as indicators of urban pollution. Finally, the possible role of synthetic surfactants present in marine aerosols, particularly LAS, in damage to coastal flora in several areas of the mediterranean coast remains to be clarified.

Concentration of NPE lie between 800 and 500 $\mu\text{g.l}^{-1}$ in raw waste water, 10 and 400 $\mu\text{g.l}^{-1}$ in treated waste water. Biological treatment using activated sludge gives a rate of elimination for NPE_n ($3 \leq n \leq 20$) generally above 90 %. However, if intermediate degradation products are taken into account, this rate falls below 80 %. Biodegradation of NPE_n during sewage treatment gives rise to the formation on the one hand of NP, NPE_1 and NPE_2 , and on the other hand of NPE_1C and NPE_2C (nonylphenoxycarboxylic acids). NP, NPE_1 and NPE_2 are more hydrophobe than NPE_n with longer alkylchains. They tend to adsorb onto sludge. Therefore, transformation of NPE_n into NPE_1 , NPE_2 , and possibly NP, followed by adsorption onto sludge appears as the main process governing their elimination during the waste water treatment. Up to 50 % of NPE_n initially present in raw influent may be finally found, as NP, in sludge. NPE_1C and NPE_2C are also intermediaries of degradation of NPE_n ; they are only formed if aerobic conditions prevail. They are detected in treated effluents and also in the aquatic environment which receive these effluents.

In freshwaters, concentrations of NPE vary between 0 and 20 $\mu\text{g.l}^{-1}$. If they receive treated effluents, predominance of NPE_1 , NPE_2 and to a lesser extent of NP is observed. This latter one seems to be a relatively persistent compound in the natural environment. Concentration of NPE_1C and NPE_2C higher than 100 $\mu\text{g.l}^{-1}$ may be found.

In marine waters, concentrations of NPE_n ($0 \leq n \leq 16$), which vary between 0 and 10 $\mu\text{g.l}^{-1}$, have been found in two sites which receive high inputs of urban and industrial waters : the Venice lagoon (Italy) and the Krka estuary (Croatia). Biodegradation seems to be more limited for NPE than for LAS. Supplementary studies are necessary in order to understand more precisely the fate of LAS and NPE in estuarine and coastal environments.

Après une brève revue des différents tensio-actifs utilisés et de leur consommation, on présente deux familles particulières qui ont suscité des interrogations quant à leur impact sur le milieu naturel : les LAS (alkylbenzènesulfonates linéaires) et les APE (alkylphénols éthoxylés). Les méthodes d'analyse des LAS et des APE sont ensuite décrites. A chaque fois, on détaille les méthodes globales (dosage global de l'ensemble des composés appartenant à la famille) et les méthodes spécifiques (dosage spécifique de chaque composé).

Après leur utilisation, les tensio-actifs, via les effluents industriels et urbains, aboutissent dans les eaux naturelles douces ou marines. Il nous est apparu essentiel de faire le point sur les niveaux de concentration des LAS et des APE dans les différents compartiments du milieu aquatique : effluents urbains, eaux douces, eaux marines, sédiments. Nous avons aussi abordé la synthèse des connaissances actuelles sur le comportement de ces familles de tensio-actifs, lors de leur cheminement dans les différents compartiments ci-dessus. Tout ceci fait l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

1. DÉTERGENTS ET TENSIO-ACTIFS : NATURE, PROPRIÉTÉS, CONSOMMATION

1.1. Définitions

Dans ce rapport, nous faisons une distinction de sens entre les mots tensio-actif (ou agent de surface) et détergent. Ces deux termes sont parfois confondus, mais leurs significations sont différentes. Selon la définition du Journal Officiel (décret n° 77-1554 du 28 décembre 1977),

“On entend par détergent tout produit dont la composition a été spécialement étudiée pour concourir au développement des phénomènes de détergence et dont les composants essentiels sont des agents de surface...”

Le mot tensio-actif désigne les composés chimiques spécifiques responsables de l'action détergente. Outre les tensio-actifs, les détergents comprennent des adjuvants (phosphates, zéolites), des agents de blanchiment (perborate, enzymes...), et divers produits de charge et additifs (sulfates, parfums...). Le terme de détergent ainsi défini est donc équivalent à celui de *“lessive commerciale”*. La composition moyenne d'une telle lessive est donnée dans le tableau 1. On note que les tensio-actifs ne représentent que 14 % environ de la masse totale et qu'ils sont constitués pour moitié d'alkylbenzènesulfonates.

1) Tensio-actifs			
Savon	2,5 %	Enzymes	0,4 %
Non ioniques (alcools éthoxylés)	4,5 %	Azurants optiques	0,2 %
Alkylbenzènesulfonates	7 %	Silicate de Magnésie	1 %
2) Adjuvants		4) Charges et additifs	
Tripolyphosphates	30 %	Sulfate	18,9 %
Silicate	6 %	Parfum	0,3 %
		Silicone	0,2 %
3) Agents de blanchiment		Carboxy-méthylcellulose	0,5 %
Perborate	15 %	Ether de cellulose	0,5 %
Activateur	2 %	Eau	11 %

Tableau 1 - Composition type d'une lessive.
D'après Rhône-Poulenc (1987).

1.2. Les tensio-actifs

1.2.1. Propriétés générales

Les tensio-actifs sont des composés chimiques organiques dont la molécule comporte d'une part un groupement polaire hydrophile capable d'assurer leur solubilisation dans l'eau et d'autre part un radical constitué d'une chaîne carbonée de caractère lipophile, c'est-à-dire hydrophobe (fig. 1). Cette structure particulière permet de modifier certaines propriétés physiques au niveau des contacts solides-liquides en abaissant en particulier les tensions superficielles (Cabridenc, 1976). Elle est le facteur principal de l'action de nettoyage dont le principe est indiqué sur la figure 1.

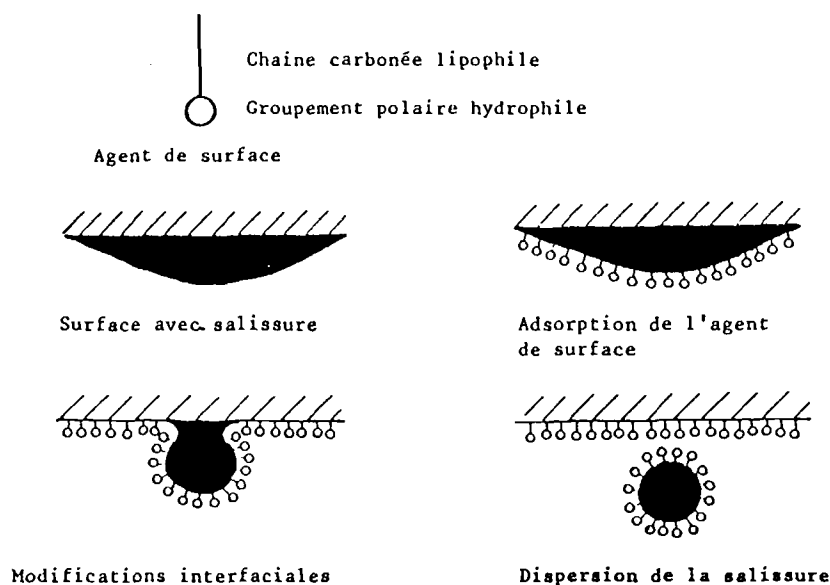
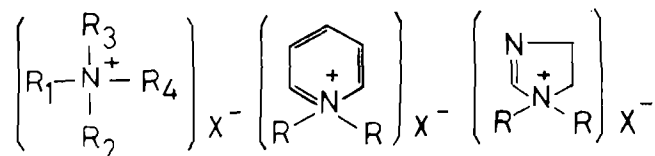


Figure 1 - Mécanisme de la détergence.
D'après Cabridenc (1976).

1.2.2. Grands groupes de tensio-actifs

Selon la nature du groupement polaire hydrophile, on distingue quatre groupes d'agents de surface : les anioniques, les non-ioniques, les cationiques et les amphotères.

Les agents de surface anioniques possèdent une partie hydrophile constituée par un anion. Celui-ci peut être de type carboxyle, sulfate ou sulfonate (tab. 2). Les non-ioniques sont des composés qui ne s'ionisent pas dans l'eau. Les plus couramment utilisés ont une partie hydrophile constituée de polymères d'oxyde d'éthylène ou de propylène (tab. 3). Les cationiques sont essentiellement des amines quaternaires du type de celles représentées ci-dessous (Bock et Stache, 1982) :



En solution dans l'eau, elles donnent un cation ammonium. Enfin, les amphotères possèdent une partie hydrophile qui s'ionise différemment selon le pH du milieu.

Type	Example	Formula
Soap	Sodium stearate	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^- \text{Na}^+$
Sulfonated aromatic hydrocarbons	Linear alkylbenzenesulfonate	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{O}-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$
Sulfonated aliphatic hydrocarbons	Sec. alkanesulfonate, paraffinsulfonate	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{SO}_3^- \text{Na}^+$
Sulfonated α -olefine	α -Olefinesulfonate	$\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{SO}_3^- \text{Na}^+$
Sulfated fatty alcohol	Sodium laurylsulfate	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$
Sulfated fatty alcohol ethoxylate	Sodium lauryl polyglycol ether sulfate	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$
Sulfonated fatty acid methyl ester	Palm-kernel oil sulfo-fatty acid methyl ester	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{CH}(\text{COOCH}_3)\text{SO}_3^- \text{Na}^+$
Sulfonated maleic ester	Laurylsulfosuccinate	$\text{ROOC}-\text{CH}(\text{SO}_3^- \text{Na}^+)-\text{CH}_2-\text{COOR}$
Carboxymethylated fatty alcohol ethoxylates	Laurylpolyglycol ether-acetate	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{COO}^- \text{Na}^+$
Alcohol ethoxylates phosphated alcohol	Mixture of alkyl phosphate	$\text{ROPO}_3^- \text{Na}^+ / (\text{RO})_2\text{PO}_2^- \text{Na}^+$

Tableau 2 - Les principaux agents de surface anioniques
D'après Bock et Stache (1982).

Type	Formula
Fatty alcohol ethoxylate	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$
Akylphenol ethoxylate	$\text{R}-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$
Fatty acid ethoxylate	$\text{R}-\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$
Fatty acid alkanolamide	$\text{R}-\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Fatty acid alkanolamide ethoxylate	$\text{R}-\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$
Fatty amine ethoxylate	$\text{R}-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$
Polyalkylene glycol (ethylene oxide/propylene oxide addition products)	$\text{R}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CHO})_m\text{H}$

Tableau 3 - Les principaux agents de surface non-ioniques
D'après Bock et Stache (1982).

1.3. Consommation des détergents et des tensio-actifs

Dans cette partie seront présentées des informations relatives, d'une part, à la consommation des produits détergents et cosmétiques et, d'autre part, à celle des tensio-actifs. Ces informations concernent soit l'ensemble des pays industrialisés constitué par les pays d'Europe de l'Ouest, les Etats-Unis et le Japon, soit les seuls pays d'Europe de l'Ouest, ou encore uniquement la France. La plupart d'entre elles proviennent de Richtler et Knaut (1988).

1.3.1. Les produits détergents et cosmétiques

Dans la vie quotidienne, les tensio-actifs sont couramment utilisés par le biais des produits détergents et cosmétiques. Les quantités de ces produits consommées en Europe de l'Ouest pour l'année 1987 sont rapportées dans le tableau 4.

La consommation totale des produits répertoriés est de $5,17 \times 10^6$ t. Elle correspond à celle de $1,15 \times 10^6$ t de tensio-actifs. La population totale de l'Europe de l'Ouest s'élevant à environ 400×10^6 habitants, si on suppose que la consommation est sensiblement la même dans tous les pays, on en déduit une utilisation annuelle moyenne d'environ 12,9 kg de détergents et cosmétiques par habitant. Ceci correspond à une consommation annuelle de 2,9 kg de tensio-actifs par habitant. En France, pour l'année 1985, la consommation de lessives (en poudre + liquides) a été supérieure à 600 000 t (Rhône Poulenc, 1987), ce qui correspond à une utilisation de 10,9 kg de lessive par habitant. Pour un taux moyen de 14 % (tab. 1), ceci revient à une consommation en tensio-actifs de 84 000 t, soit environ 1,5 kg par habitant.

Type de produit	Consommation du produit (x 10 ³ t)	Consommation en tensio-actifs correspondante (x10 ³ t)
Lessives en poudre	2846	336
Lessives liquides	282	97
Liquides pour vaisselle	1151	285
Shampooings	253	38
Gels pour la douche		
Bains moussants	288	46
Savons liquides		
Savons de toilette	348	348
Total	5168	1150

Tableau 4 - Consommation des produits détergents et cosmétiques en Europe de l'Ouest pour 1987. D'après Richtler et Knaut (1988).

1.3.2. Les tensio-actifs

La consommation de tous les tensio-actifs, y compris les savons, pour l'Europe de l'Ouest, les Etats-Unis et le Japon s'est élevée à 6,6 millions de tonnes en 1987. Ceci représente pour la seule Europe de l'Ouest 2,5 millions de tonnes. Les anioniques représentent 65 % de la totalité des tensio-actifs utilisés (fig. 2). Les non-ioniques viennent ensuite avec 28 %. Enfin, les cationiques et les amphotères représentent moins de 10 % du marché. Si l'on examine les différents secteurs d'application (fig. 3), on constate qu'environ la moitié des tensio-actifs est consommée par les industries et les collectivités, l'autre moitié étant utilisée d'une part pour les besoins ménagers (2/3), d'autre part pour la toilette corporelle (1/3).

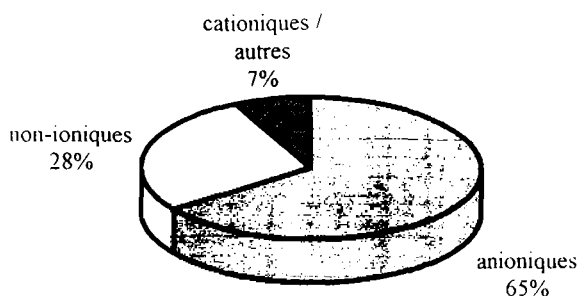


Figure 2 - Pourcentage d'utilisation des différents types de tensio-actifs pour l'Europe de l'Ouest, les USA et le Japon. D'après Richtler et Knaut (1988).

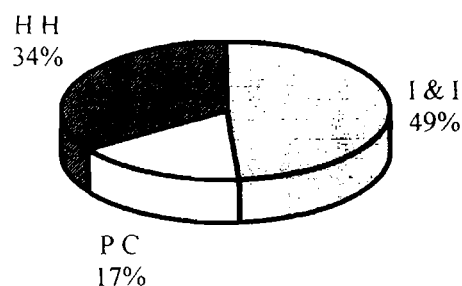


Figure 3 - Pourcentage d'utilisation des tensio-actifs par secteur d'application. I & I : industries et collectivités, PC : toilette corporelle, HH : usage ménager. D'après Richtler et Knaut (1988).

Les quantités de divers tensio-actifs consommées en 1987 sont indiquées dans le tableau 5. Six d'entre eux représentent 60 % de la consommation totale : le savon, les alkylbenzènesulfonates linéaires (LAS), les alkyléthoxysulfates (ou sulfates d'alcool gras éthoxylés⁽¹⁾ AES), les alkylsulfates

Tensio-actifs totaux 6 590 000 t	Anioniques 4 284 000 t (65 % tensio-actifs totaux)	Savon : 1 470 000 t (34 % anioniques totaux)
	Cationiques et Amphotères 461 000 t (7 % tensio-actifs totaux)	LAS : 980 000 t (23 % ")
	Non-ioniques 1 845 000 t (28 % tensio-actifs totaux)	AES : 350 000 t (8 % ")
		AS : 240 000 t (6 % ")
		Autres (ES, EMS, ASS) : 1 244 000 t (29 % ")
		AE : 470 000 t (25 % non ioniques totaux)
		APE : 390 000 t (21 % ")
		Autres (OE/OP, AAE,...) : 985 000 t (54 % ")

Tableau 5 - Consommation des tensio-actifs aux Etats-Unis, en Europe de l'Ouest et au Japon pour 1987. (d'après Richtler et Knaut 1988).

LAS : alkylbenzènesulfonates linéaires	;	ASS : alkylsulfonates secondaires
AES : alkyléthoxysulfates	;	AE : alcools éthoxylés
AS : alkylsulfates	;	APE : alkylphénols éthoxylés
ES : esters sulfonates	;	OE/OP : produits d'addition des oxydes d'éthylène et de propylène
EMS : esters méthyliques sulfonates	;	AAE : alkylamides éthoxylés.

⁽¹⁾ Nom usuel ayant pour origine le mode de synthèse du tensio-actif.

(ou sulfates d'alcools gras⁽¹⁾, AS), les alcools éthoxylés (AE) et les alkylphénols éthoxylés (APE). Nous décrirons brièvement ci-après dans quel type de produits chacun de ces tensio-actifs est utilisé, et aussi dans quelle mesure l'importance de sa consommation est susceptible d'être modifiée dans les prochaines années. Il faut cependant noter que les 40 % restant représentent un nombre important de composés qui sont soit utilisés dans les détergents classiques, soit employés dans des applications industrielles spécifiques. On peut ainsi prendre pour exemple les émulsifiants alimentaires (dérivés de mono ou de diglycérides, d'esters, d'acides gras, etc.) dont la quantité annuelle employée est de 250 000 t (lécithine non comprise).

Le savon

Il représente 34 % des anioniques totaux consommés aux Etats-Unis, en Europe de l'Ouest et au Japon (tab. 5). Par ailleurs, dans les pays en voie de développement c'est pratiquement le seul tensio-actif utilisé. Trois raisons expliquent sa large utilisation : la facilité de sa fabrication, l'abondance des matières premières à partir desquelles il est élaboré, le fait qu'il soit bien toléré par la peau humaine. Dans les pays industrialisés, il est principalement utilisé pour la toilette corporelle. Il entre néanmoins dans la composition des lessives liquides en proportions non négligeables (tab. 6). Les performances du savon utilisé seul pour le nettoyage des textiles sont très inférieures à celles des autres tensio-actifs. Son pouvoir lavant est médiocre à basse température. Par ailleurs, le fait qu'il précipite en présence d'ions calcium amoindrit son efficacité en eau calcaire. En ce qui concerne son incidence sur l'environnement, on peut souligner que le savon, qui est un sel d'acides gras, est aisément dégradé. Dans l'avenir, il est probable que sa consommation mondiale se maintiendra et aura même tendance à augmenter légèrement (1 % par an). Dans les pays industrialisés, les lotions lavantes et autres préparations pour le bain tendent actuellement à remplacer en partie le savon. Ces produits ayant cependant conquis leur part de marché, il est probable que les quantités utilisées resteront limitées.

Les alkylbenzènesulfonates linéaires (LAS)

Si l'on excepte le savon, les LAS sont les tensio-actifs les plus utilisés et ceci en raison de leurs bonnes performances techniques et de leur coût de fabrication relativement faible. Ils sont tout particulièrement employés dans les lessives ainsi que dans les produits pour vaisselle (tab. 6). Ils continueront à l'être dans les prochaines années même si l'emploi d'autres anioniques (AES et ASS) ou non-ioniques (AE) est susceptible d'augmenter. Le devenir des LAS dans le milieu naturel, notamment le problème de leur biodégradation et de la formation éventuelle d'intermédiaires réfractaires lors de ce processus, continue à susciter un large débat dans le milieu scientifique.

Les alkyléthoxysulfates (AES)

Les AES sont principalement utilisés dans les liquides pour vaisselle ainsi que dans les shampooings et autres produits cosmétiques. Ils sont présents en faibles proportions dans les lessives notamment en Europe. Un remplacement plus important des LAS dans les détergents liquides pourrait entraîner une augmentation de la consommation en AES. Toutefois, en Europe de l'Ouest, les alkylsulfonates secondaires (ASS) sont préférés aux AES pour ce type de détergent.

Les alkylsulfates (AS)

Les AS sont principalement utilisés dans les produits cosmétiques (shampooings, dentifrices...). Une augmentation de la quantité d'AS utilisée pourrait provenir d'une substitution partielle ou totale des LAS dans les lessives. Les performances techniques, relatives au lavage, des AS sont en effet très bonnes. Par ailleurs, en ce qui concerne le milieu naturel, ils posent moins de problèmes que les LAS. Néanmoins, plus que les arguments écologiques, le coût de fabrication est le facteur principal qui semble conditionner un usage important de ces composés.

Produit	Tensio-actif	Proportion de tensio-actifs (%)	
		USA	Europe de l'Ouest
Lessives en poudre	LAS	8	5,5
	AS	4	0,7
	AES	3	-
	AE	1,7	4,3
	APE	-	0,6
	Savon	0,03	0,7
	Total	17	12
Lessives liquides	AE	10	9,5
	LAS	9,5	13
	AES	3	0,5
	AS	3	0,8
	Savon	4	10,5
	Total	30	34
Liquides pour vaisselle	AES	14	6
	LAS	11	13,5
	ASS	-	4,8
	AS	3	Traces
	AAE	2	0,7
	Non-ioniques	Traces	Traces
	Amphotères	Traces	Traces
	Oxydes d'amines	Traces	Traces
Total	30	25	
Shampooings	AS	6	3
	AES	4	9
	AAE	3	2
	Amphotères	2	1
	Total	15	15

Tableau 6 - Composition en tensio-actifs (%) de divers produits détergents et cosmétiques aux États-Unis et en Europe de l'Ouest. (D'après Richtler et Knaut, 1988).

AAE : alkylamides éthoxylés ; AE : alcools éthoxylés
 AES : alkyléthoxysulfates ; APE : alkylphénols éthoxylés
 AS : alkylsulfates ; ASS : alkylsulfonates secondaires
 LAS : alkylbenzènesulfonates linéaires.

Les alcools éthoxylés (AE)

Les AE sont de plus en plus utilisés et pour plusieurs raisons :

- au niveau domestique, la tendance à adopter des températures de lavage de plus en plus basses, ceci en raison de l'usage croissant des fibres synthétiques, favorise leur emploi dans les lessives.
- dans les applications industrielles, l'utilisation préférentielle de tensio-actifs efficaces à basse température et qui moussent peu.
- la perte de performance des détergents sans phosphate peut être partiellement compensée avec les AE.
- l'utilisation croissante des lessives liquides qui en contiennent une forte proportion (tab. 6).
- l'augmentation de densité des lessives en poudre.
- un remplacement partiel des APE.

Du point de vue écologique, les AE sont considérés comme ne présentant pas de problèmes importants ; ils sont en particulier aisément dégradables.

Les alkylphénols éthoxylés (APE)

La consommation des APE est actuellement stabilisée et elle n'augmentera probablement pas au cours des années à venir. Ces composés ont un coût de fabrication raisonnable et ils se prêtent à beaucoup d'applications industrielles (industries textiles, tanneries). Néanmoins, dans le milieu naturel, ils présentent une vitesse de dégradation relativement faible. Par ailleurs, la formation d'intermédiaires de dégradation est accompagnée d'une augmentation de la toxicité. Ceci explique qu'aux Etats-Unis et en Europe de l'Ouest beaucoup de fabricants aient renoncé à l'utilisation des APE dans les détergents ménagers. Ces composés sont cependant utilisés dans certains détergents à usage industriel. Excepté une interdiction partielle en Suisse (détergents pour textiles), il n'y a pas de réglementation concernant la présence des APE dans les détergents que ce soit dans les pays européens ou aux Etats-Unis.

2. DEUX FAMILLES DE TENSIO-ACTIFS IMPORTANTES : LES LAS (ANIONIQUES) ET LES APE (NON-IONIQUES)

Deux familles couramment utilisées, les alkylbenzènesulfonates linéaires et les alkylphénols éthoxylés, ont plus spécialement suscité des interrogations quant à leur impact sur le milieu naturel (devenir, toxicité) et ont fait l'objet de nombreux travaux (§ 1.3.2). Il est donc important de préciser la structure chimique des composés appartenant à ces deux familles, et ceci en se référant à leur mode de synthèse.

2.1. Les alkylbenzènesulfonates linéaires (LAS)

Les alkylbenzènesulfonates linéaires (LAS) sont des composés comprenant une chaîne alkyle linéaire sur laquelle est branchée un cycle benzénique possédant un groupement SO_3^- en position para, c'est-à-dire "diamétralement" opposé à la chaîne. La synthèse de ces composés s'effectue en deux étapes principales (Weissermel et Arpe, 1981 ; cités dans Sigoillot, 1987). Dans un premier temps, on forme des hydrocarbures de type alkylbenzène linéaire (LAB). Ceci est habituellement réalisé par alkylation catalytique du benzène à partir d'oléfines (fig. 4) qui ont en général de 10 à 14 atomes de carbone. L'alkylation du benzène se produit simultanément à une isomérisation de l'oléfine par déplacement de la double liaison. Il en résulte une distribution statistique des noyaux

benzéniques le long de la chaîne paraffinique, à l'exception toutefois des carbones terminaux. Dans un deuxième temps, les LAB sont sulfonés au moyen d'acide sulfurique concentré ou par du SO_3 sous pression, méthode actuellement la plus répandue.

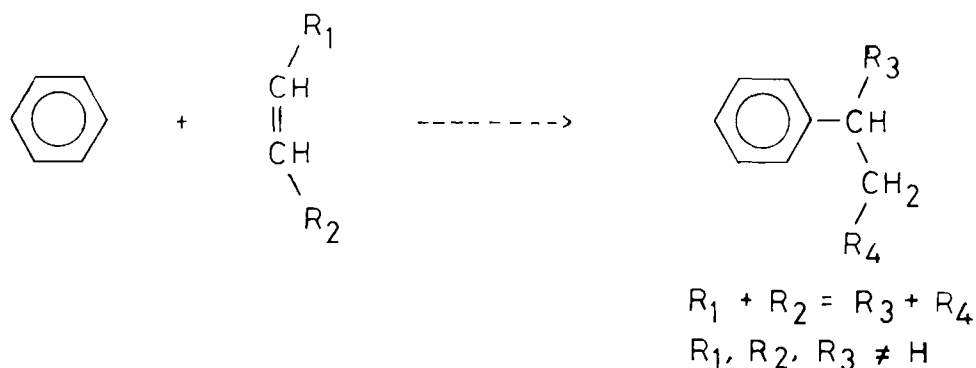


Figure 4 - Réaction de formation des alkylbenzènes linéaires (LAB).
D'après Sigoillot (1987).

La méthode de synthèse décrite ci-dessus explique que, **dans les détergents, les LAS sont présents sous forme d'une famille de composés** et non en tant que composé unique. Cette famille peut être divisée en différents homologues, chacun de ces homologues étant défini par le nombre de carbones de la chaîne alkyle (fig. 5). Pour chaque homologue, il existe différents isomères suivant la position du carbone sur lequel est branché le cycle benzénique.

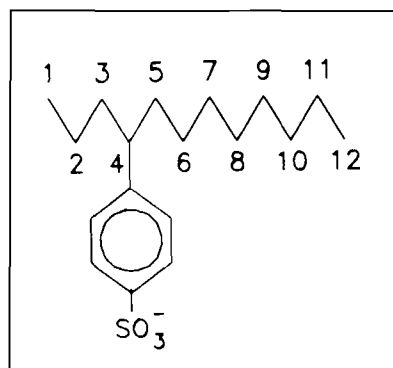


Figure 5 - Exemple d'un alkylbenzènesulfonate linéaire : le 4 C_{12} -LAS.

Un homologue peut être caractérisé par une formule en C_n , n désignant le nombre de carbones de la chaîne alkyle, généralement entre 10 et 14. Pour chaque homologue, il existe différents isomères que l'on peut caractériser par une formule en $m \text{C}_n$, m étant le numéro du carbone de la chaîne alkyle sur lequel est branché le cycle benzénique

$$(m = 2, 3, \dots, n/2 \text{ si } n \text{ pair} ; m = 2, 3, \dots, n/2 + 1 \text{ si } n \text{ impair}).$$

Les isomères qui ont un cycle benzénique branché sur un carbone proche de l'extrémité de la chaîne alkyle sont souvent dénommés isomères "externes" par opposition aux isomères "internes" qui ont un cycle benzénique branché sur un carbone situé au milieu de cette chaîne.

Ce sont essentiellement les homologues du C_{10} au C_{14} qui entrent dans la composition des formulations détergentes commerciales. Ceci résulte d'un choix volontaire issu d'un compromis entre, d'une part, le pouvoir nettoyant et, d'autre part, la biodégradabilité et la toxicité vis-à-vis des poissons (Hirsch, 1964 ; cité dans Bock et Stache, 1983). Dans des détergents commerciaux, on constate que le C_{11} et le C_{12} sont prédominants (tab. 7).

Produits étudiés (nombre)	Proportion relative des différents homologues (%)					Références
	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	
Détergents commerciaux (4)	12 ± 3	42 ± 3	40 ± 3	6 ± 1	-	Hon-Nami et Hanya (1980)
Tensio-actifs de type Marlon	4 à 10	40 à 45	35 à 40	10 à 15	<1	Hüls (1988)
Lessives (26)	8 ± 3	36 ± 5	35 ± 5	18 ± 7	4 ± 3	Marcomini et al. (1988)

Tableau 7 - Distribution moyenne des homologues dans différentes formulations détergentes commerciales.

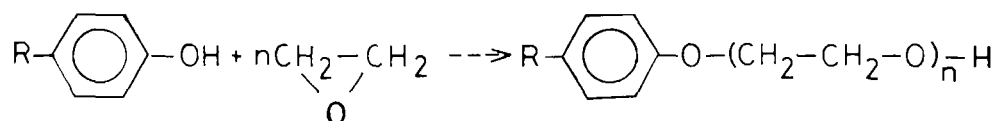
Pour ce qui est des isomères, il apparaît, pour les homologues en C₁₂ et C₁₃ (tab. 8), une certaine prédominance des isomères internes (5 C₁₂, 6 C₁₂ et 5 C₁₃, 6 C₁₃, 7 C₁₃) par rapport aux isomères externes (2 C₁₂, 3 C₁₂, 4 C₁₂ et 2 C₁₃, 3 C₁₃, 4 C₁₃).

Homologues	Isomères	% relatif de chaque isomère
C ₁₀	4 et 5	39 ± 9
	3	25 ± 3
	2	36 ± 12
C ₁₁	4, 5 et 6	54 ± 16
	3	20 ± 5
	2	26 ± 6
C ₁₂	5 et 6	48 ± 16
	4	15 ± 6
	3	16 ± 5
	2	22 ± 7
C ₁₃	5, 6 et 7	72 ± 19
	4	16 ± 3
	3	16 ± 2
	2	19 ± 7

Tableau 8 - Distribution moyenne des isomères pour chaque homologue de LAS dans différentes lessives.
D'après Marcomini et al. (1988).

2.2. Les alkylphénols éthoxylés (APE)

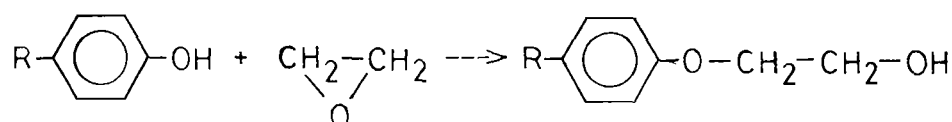
Les alkylphénols éthoxylés sont formés par réaction d'une molécule d'alkylphénol avec une ou plusieurs molécules d'oxyde d'éthylène selon la réaction suivante :



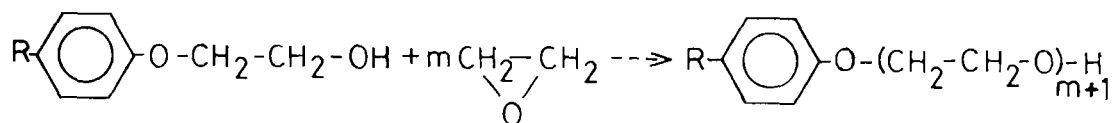
Pour la fabrication des APE, les nonylphénols (chaîne alkyle R = C₉H₁₉) sont les plus utilisés ; l'octyl- et le dodécylphénol le sont à un degré moindre. Les trois produits sont fabriqués au niveau industriel à partir d'alkylphénol, d'une part, et d'oléfines branchées, d'autre part. Ces oléfines sont le diisobutylène (octylphénol), le tripropylène (nonylphénol) et le tétrapropylène (dodécylphénol). Les molécules d'alkylphénols obtenues par ce type de synthèse possèdent le groupement alkyle soit en position para⁽²⁾, à plus de 90 %, soit en position ortho⁽²⁾. Par ailleurs, la chaîne alkyle, symbolisée par R, est branchée (ramifiée) d'où l'existence de différents isomères. Ceci explique que le nonylphénol n'est donc pas un produit pur mais représente un ensemble d'isomères. Ceci est aussi le cas pour le dodécylphénol. Par contre, l'octylphénol est un produit presque pur en raison du type d'oléfine utilisé pour sa synthèse⁽³⁾. Pour plus de renseignements sur la synthèse des alkylphénols et des APE, on pourra se reporter à Enyeart (1966). Enfin, on peut signaler que des alkylphénols à chaîne alkyle linéaire sont devenus potentiellement disponibles depuis la mise au point de la production industrielle d'oléfines linéaires pour la synthèse des LAS en 1963 (Swisher, 1987).

Globalement, la réaction de formation des alkylphénols éthoxylés se déroule en deux étapes :

- Dans un premier temps, une molécule d'oxyde d'éthylène se fixe sur une molécule d'alkylphénol :

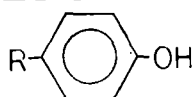


- Puis, dans un second temps, s'ajoutent d'autres molécules d'oxyde d'éthylène :

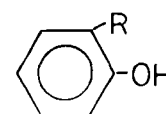


Au cours de la deuxième étape, la réaction n'est pas stoechiométrique et on obtient un mélange d'homologues d'APE possédant chacun un nombre variable d'unités éthoxyle. En outre, chaque homologue correspond, dans le cas des nonylphénols et des dodécylphénols éthoxylés, à un ensemble d'isomères pour les raisons indiquées précédemment. Les proportions des différents homologues tendent à se conformer à une distribution de Poisson. Selon le nombre de molécules

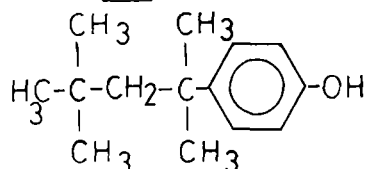
(2) Position para :



Position ortho :



(3) Octylphénol :



d'oxyde d'éthylène mises en jeu, on obtiendrait théoriquement les distributions représentées sur la figure 6. Il apparaît notamment que plus le degré d'éthoxylation moyen (nombre moyen de groupements éthoxyle par molécules d'APE) est élevé, plus le nombre d'homologues augmente. Dans la réalité, on a cependant observé (fig. 7) que la distribution des homologues d'APE n'est qu'approximativement décrite par la loi de Poisson.

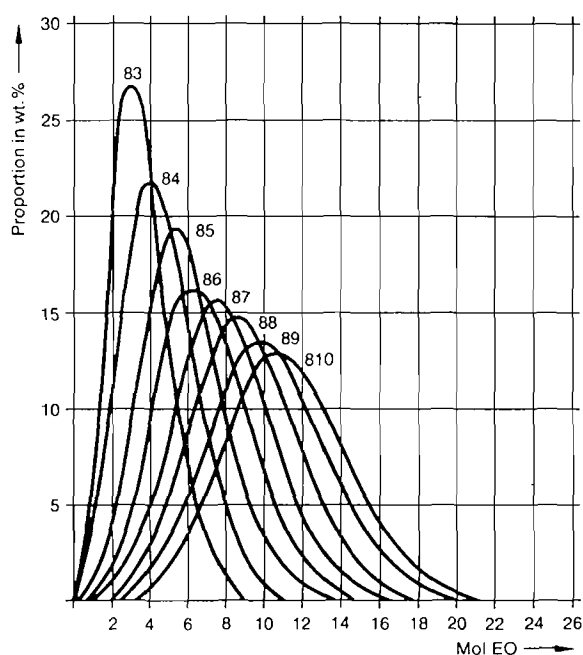


Figure 6 - Distributions théoriques des homologues d'APE dans des mélanges commerciaux de type Marlophen (83 à 810) calculées par l'équation de Poisson. *Les numéros croissants font référence à un nombre de plus en plus important de molécules d'oxyde d'éthylène mises en jeu dans la réaction.*
D'après Hüls (1985).

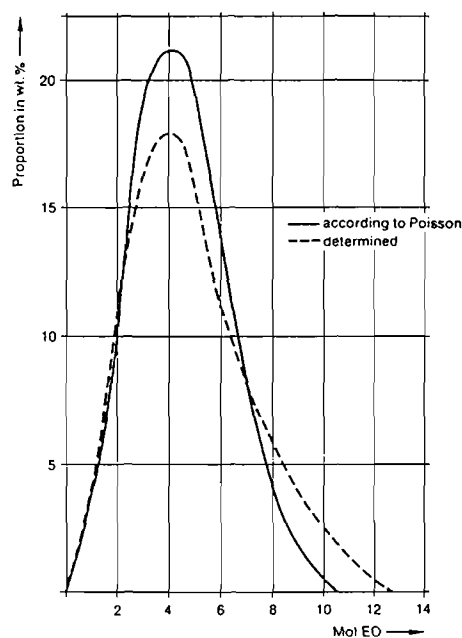


Figure 7 - Distribution réelle et distribution calculée pour le mélange Marlophen 84.
D'après Hüls (1985).

Expérimentalement, on peut obtenir des mélanges de molécules d'APE dont le degré d'éthoxylation moyen est variable ; celui-ci est généralement compris entre 1 et 30. Plus il augmente, plus le pôle hydrophile des molécules d'APE s'accroît (d'où notamment une augmentation de la solubilité de ces molécules dans l'eau). Ceci implique que suivant la valeur du degré d'éthoxylation moyen, les mélanges d'APE auront des propriétés tensio-actives différentes et ils pourront être employés à de multiples applications. C'est par exemple le cas des nonylphénols éthoxylés (fig. 8 et tab. 9).

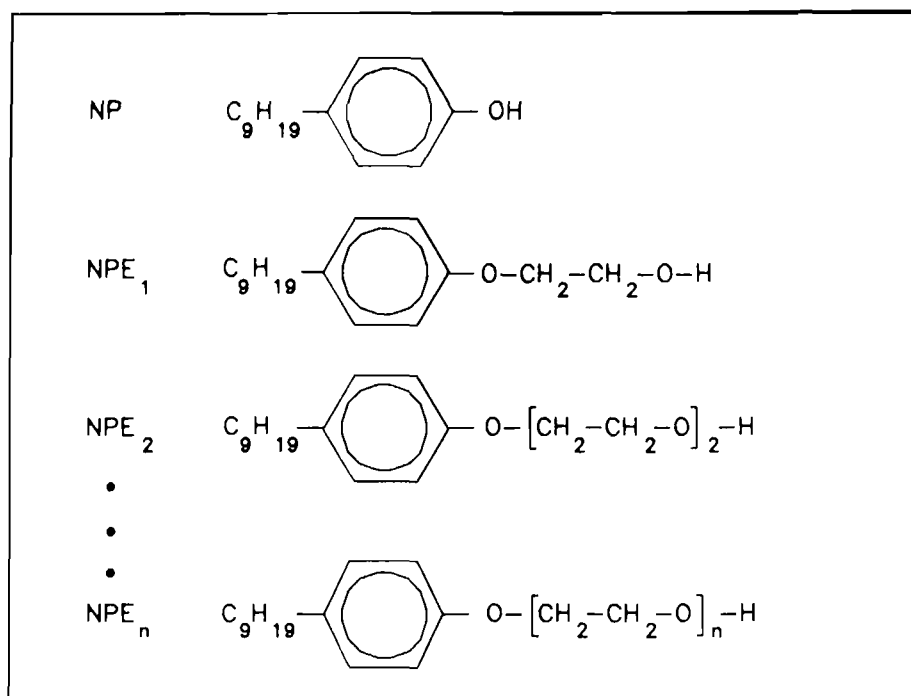


Figure 8 - Représentation du nonylphénol et des homologues de nonylphénol éthoxylés dont la chaîne alkyle est en position para par rapport à la fonction OH ou au groupement éthoxyle.
n : degré d'éthoxylation de la molécule = nombre d'unités éthoxyle dans la molécule.

n	Applications
1 - 1,5	Antimousse
2 - 3	Base de sulfonation
4 - 5	Emulsionnant eau dans huile
6 - 8	Emulsionnant huile dans eau
9 - 11	Détergent
11 - 16	Mouillant
17 - 30	Dispersant, solubilisant

Tableau 9 - Applications des nonylphénols éthoxylés en fonction du degré d'éthoxylation moyen *n*.
D'après Sigoillot (1987).

3. METHODES D'ANALYSE DES ANIONIQUES ET DES NON-IONIQUES DANS LE MILIEU AQUATIQUE

Les concentrations des agents de surface dans les effluents domestiques et surtout dans les eaux douces et marines sont relativement faibles par rapport à celle de l'ensemble de la matière organique. Leur dosage nécessite donc des méthodes sensibles et suffisamment sélectives pour éviter les interférences potentielles avec d'autres produits. On distingue deux catégories de méthodes :

- la première regroupe les techniques analytiques qui permettent le dosage global d'une famille de tensio-actifs (anioniques, non-ioniques...).

- la seconde comprend celles qui permettent le dosage individuel des différents composés appartenant à une famille de tensio-actifs, comme par exemple les isomères et les homologues des LAS.

Les méthodes appartenant à chacune de ces deux catégories seront présentées d'une part pour les anioniques, et d'autre part pour les non-ioniques. Nous ne ferons état que de celles qui ont été appliquées à l'analyse des tensio-actifs dans les eaux naturelles et résiduaires. On peut signaler différentes références qui font le point sur ce sujet : Llenado et Jamieson (1981), Llenado et Neubecker (1983), Mac Carthy *et al.* (1987), Swisher (1987), Mac Carthy *et al.* (1989).

3.1. LES TENSIO-ACTIFS ANIONIQUES

3.1.1. Analyse globale

Les trois principaux types de méthodes sont :

- les méthodes colorimétriques,
- les méthodes par absorption atomique,
- les méthodes polarographiques.

3.1.1.1. Méthodes colorimétriques

La méthode colorimétrique la plus connue et la plus employée est la méthode au bleu de méthylène. Initialement mise au point par Evans (1950) et Degens *et al.* (1953) pour l'analyse des effluents d'égout, elle a été améliorée et appliquée aux eaux de rivières par Longwell et Maniece (1955).

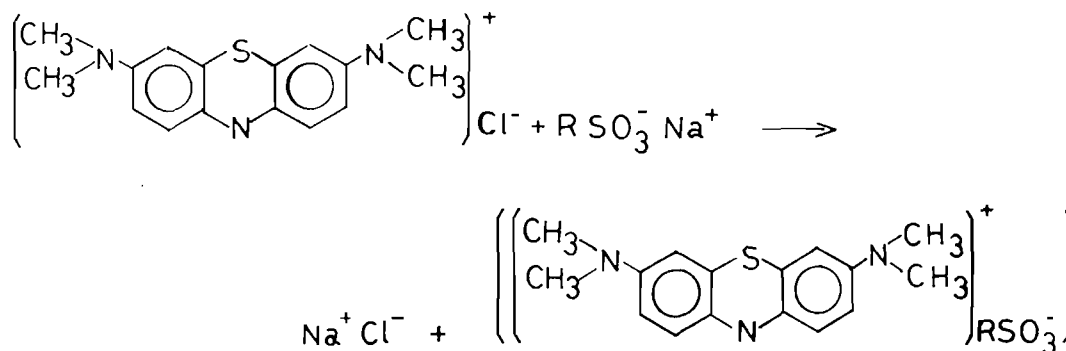


Figure 9 - Réaction de formation d'une paire d'ions entre le bleu de méthylène et un tensio-actif anionique.

Les détergents anioniques forment avec le bleu de méthylène une paire d'ions colorée (fig. 9) extractible au chloroforme. Pour éliminer les interférences dues à d'autres substances qui réagissent avec le bleu de méthylène (protéines, acides humiques), l'extrait chloroformique est lavé par une solution acide de bleu de méthylène. Il est ensuite dosé par spectrophotométrie (650 nm). La concentration en tensio-actif est calculée par rapport à une courbe d'étalonnage réalisée avec un produit standard tel que le dodécylbenzènesulfonate ou le dioctylsulfosuccinate de sodium (Mannoxol O.T.). Pour plus de détails, on pourra se rapporter à Rodier (1978). La précision de la méthode est de 5 à 10 % pour des concentrations supérieures à 100 $\mu\text{g.l}^{-1}$, de l'ordre de 20 % pour des concentrations comprises entre 50 et 100 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Le seuil de détection est de 10 $\mu\text{g.l}^{-1}$ (Cossa, 1973). L'automatisation du dosage a été réalisée par Södergren (1966).

La méthode au bleu de méthylène est facile à mettre en oeuvre et peu onéreuse. Cependant, elle présente certains inconvénients. Il a ainsi été observé que la réaction de formation du complexe ne se produit plus dès que la partie hydrophobe de la chaîne a subi une dégradation significative. Ainsi, une chaîne en C_8 réagit encore très faiblement alors qu'une chaîne en C_6 ne réagit pratiquement plus. Par ailleurs, cette méthode est sensible à la présence de divers produits organiques. Si les sulfures peuvent être éliminés par addition d'eau oxygénée, il n'en est pas de même pour les sulfonates, sulfates, phosphates organiques, phénols, cyanates, thiocyanates, etc., qui réagissent avec le bleu de méthylène et qui contribuent à donner des résultats par excès. Les amines et d'autres substances chargées positivement telles que les protéines peuvent donner lieu à des résultats par défaut puisqu'elles entrent en compétition avec le bleu de méthylène pour la formation de paires d'ions avec les anioniques.

Nature de l'eau	Pays	Sites	Gamme SABM (mg.l^{-1})	LAS/SABM moy. (min-max) (%)	Référence
Rivières	Grande Bretagne	Tean, Trent, Avon, Willow, Brook	0,02 - 0,47	26 (6 - 50)	Waters et Garrigan (1983)
Rivières	Allemagne	Neckar, Main, Moselle, Ruhr, Rhin	0,05 - 0,31	46 (15 - 70)	Fisher (1980)
	Allemagne	11 rivières	0,03 - 0,25	30 (11 - 50)	Matthijs et de Henau (1987)
Rivières	Grande Bretagne et Pays-Bas	Divers : amont de Londres et Amsterdam	0 - 0,22	25 (0 - 33)	Waters (1976)
Rivières	Japon	Tama, No, Okhuri	0,24 - 1,00	57 (37 - 86)	Hon-Nami et Hanya (1980)
Baie	Japon	Tokyo	0,03 - 0,07	12 (7 - 20)	Hon-Nami et Hanya (1980)
Effluents	Allemagne	10 stations d'épuration : - effluents bruts - effluents épurés	1,00 - 13,30 0,09 - 0,28	75 (55 - 93) 38 18 - 53)	Matthijs et De Henau (1987) "

Tableau 10 - Pourcentages en alkylbenzènesulfonates linéaires (LAS) des substances actives au bleu de méthylène (SABM) dans des effluents urbains, des eaux douces et des eaux marines.

Les teneurs en "substances actives au bleu de méthylène" (SABM) ont été souvent assimilées aux concentrations en LAS. Ces derniers sont les tensio-actifs anioniques les plus utilisés dans les détergents commerciaux mais sont également les moins facilement dégradables. Diverses études ont montré qu'en réalité les LAS ne représentent qu'une fraction des SABM (tab. 10). Dans les effluents urbains non traités, cette fraction est en moyenne de 75 %. Elle est le plus souvent inférieure à 60 % dans les effluents urbains traités et dans les eaux fluviales. Dans les eaux marines et la baie de Tokyo, relativement éloignées des sources de pollution, le rapport LAS/SABM a été trouvé inférieur à 20 % (Hon-Nami et Hanya, 1980). Une corrélation significative a pu être mise en évidence entre les teneurs en LAS et celles en SABM dans des eaux de rivière polluées par des rejets urbains, alors que

ceci n'a pas été le cas dans les eaux relativement peu polluées de la baie de Tokyo (Hon-Nami et Hanya, 1980). Il apparaît ainsi que plus on s'éloigne des sources de pollution et plus l'importance des LAS dans la réponse au bleu de méthylène diminue. En milieu peu pollué, l'essentiel de la réponse est en fait dû à des composés organiques qui interfèrent. Ceci reste vrai même dans le cas où une préséparation sélective est réalisée. Ainsi, pour des échantillons aqueux, l'extraction des LAS sur résine XAD-2, suivie d'une préséparation sur résine échangeuse d'anions, ne permet pas de supprimer les interférences (Osburn, 1986). Le pourcentage des SABM représenté par les LAS diminue de 70 à 10 % quand la distance entre le point de prélèvement et l'émissaire d'égout passe de 1 à 100 km (Osburn, 1986). L'importance des interférences, notamment dans le cas des eaux peu polluées, rend discutable l'utilisation de la méthode au bleu de méthylène pour l'analyse des tensio-actifs anioniques.

D'autres colorants que le bleu de méthylène ont été utilisés comme, par exemple, l'éthylviolet (Motomizu *et al.*, 1982), la rhodamine B (Rubio-Barroso *et al.*, 1988 a), la safranine-T (Rubio-Barroso *et al.*, 1988 b). Ces méthodes sont plus sensibles que la méthode au bleu de méthylène. Cependant, les interférences n'ont pas été étudiées de manière exhaustive. La comparaison entre les résultats obtenus par ces méthodes et ceux obtenus par une méthode de dosage spécifique des LAS serait à entreprendre pour tester la validité de ces méthodes colorimétriques globales.

3.1.1.2. Méthodes par absorption atomique

Ce type de méthode fait intervenir la formation de paire d'ions entre l'agent tensio-actif anionique et un composé contenant un ion métallique. Après extraction de la paire d'ions par un solvant organique, le métal complexé est dosé par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme. La concentration en anionique est déterminée par rapport à une courbe d'étalonnage réalisée avec un produit standard (Mannoxol OT, dodécyl sulfate de sodium). Deux méthodes ont été notamment mises au point : celle de Le Bihan et Courtot-Coupez (1977, 1983) et celle de Gagnon (1978).

La méthode de Le Bihan et Courtot-Coupez repose sur la formation d'une paire d'ions entre l'agent tensio-actif et l'orthophénantroline cuivrique ; le solvant d'extraction est la méthylisobutylcétone. La précision donnée par les auteurs est de 5 % au niveau de $100 \mu\text{g.l}^{-1}$ (équivalent Mannoxol) et la limite de détection est de $4 \mu\text{g.l}^{-1}$. Cette méthode décrite dans le Manuel de référence du Réseau national d'observation de la qualité du milieu marin (CNEXO, 1983) est actuellement préconisée pour la surveillance des eaux marines. *La méthode de Gagnon*, développée à partir des travaux de Crisp *et al.* (1975), est fondée sur la formation d'une paire d'ions constituée de l'agent tensio-actif et de la bis-éthylènediamine cuivrique et extractible au chloroforme. La limite de détection est de $0,3 \mu\text{g.l}^{-1}$ (équivalent dodécylsulfate de sodium).

Selon les auteurs de ces deux méthodes, les résultats ne sont affectés que par la présence de matières réductrices telles que les sulfures (ces derniers pouvant être éliminés par l'addition d'eau oxygénée). Ces méthodes semblent plus spécifiques que celle au bleu de méthylène. Cependant, une comparaison des résultats ainsi obtenus avec ceux fournis par les méthodes d'analyse spécifiques des LAS n'a pas, à notre connaissance, été réalisée.

3.1.1.3. Méthodes polarographiques

Différentes techniques polarographiques permettent de mesurer toutes les substances présentant des propriétés tensio-actives en milieu aqueux. Nous décrivons ici brièvement deux méthodes qui ont été mises au point pour l'analyse des eaux douces et marines.

La première est basée sur la suppression en présence de substances tensio-actives du maximum polarographique se produisant lors de la réduction d'ions mercuriques en solution aqueuse

(Cosovic *et al.*, 1977 ; Hunter et Liss, 1981). La calibration est effectuée avec un produit standard, par exemple le Triton X-100. La précision donnée par Hunter et Liss (1981) est de 3 % pour une gamme de concentration comprise entre 0,5 et 1,5 mg.l⁻¹.

La polarographie à tension sinusoïdale surimposée (*alternative current voltammetry*) permet également de mesurer des faibles teneurs en substances tensio-actives (Cosovic et Vojvodic, 1982). Elle repose sur le fait que les substances tensio-actives en solution viennent s'adsorber à l'électrode de mercure, ce qui entraîne une diminution du courant de capacité. Cette diminution est fonction de l'importance de l'adsorption et donc de la concentration en substances tensio-actives de l'échantillon. La calibration est effectuée avec un produit standard. La concentration minimale détectée en équivalent Triton X-100 est de 0,01 mg.l⁻¹.

Ces méthodes présentent l'avantage de ne pas détruire l'échantillon et d'être relativement rapides puisque la mesure est réalisée directement dans l'eau prélevée. Par ailleurs, la polarographie à tension sinusoïdale surimposée est suffisamment sensible pour mesurer les faibles concentrations rencontrées en eau de mer. Leur non-sélectivité est cependant un inconvénient majeur car ces méthodes ne permettent pas de différencier les différents types de tensio-actifs (anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères). Par ailleurs, elles ne peuvent être utilisées pour la mesure des tensio-actifs d'origine synthétique à l'état de traces dans le milieu naturel. En effet, tous les produits possédant des propriétés tensio-actives, au sens large du terme, engendrent un signal. C'est le cas par exemple de nombreux composés naturels comme les lipides et les acides humiques. Par ailleurs, le coefficient de réponse peut varier d'un facteur 10 selon les composés, par exemple selon que l'on considère le Triton X-100 ou les acides humiques (Cosovic et Vojvodic, 1987).

3.1.2. Analyse spécifique

La plupart des méthodes d'analyse spécifique ont été mises au point pour le dosage des homologues et des isomères des LAS. On les classe en trois groupes selon qu'elles font appel à :

- la chromatographie liquide haute performance (CLHP) ;
- la chromatographie en phase gazeuse (CG), souvent associée à la spectrométrie de masse (SM) ;
- la spectrométrie de masse seule.

Nous présentons successivement les méthodes appartenant à chacun de ces trois groupes.

3.1.2.1. Méthodes par CLHP

Les méthodes par CLHP présentent des caractéristiques communes au niveau de l'injection, de la séparation et de la détection (tab. 11a et 11b). L'injection directe d'échantillon est parfois réalisée, notamment dans le cas d'eaux de rivière, après filtration ou centrifugation (Nakae *et al.*, 1980, 1981). Cependant, dans la plupart des cas, une préconcentration sur résine ou sur silice greffée est mise en oeuvre. Ceci permet évidemment d'augmenter la sensibilité de la méthode. Les phases stationnaires utilisées pour la séparation sont des silices greffées avec des chaînes alkyles de type C₈ ou C₁₈. Ces chaînes alkyles rendent la phase stationnaire apolaire. Les techniques correspondantes sont qualifiées de CLHP à polarité de phase inversée ou à phase inverse ; la polarité des phases n'est inversée que pour des raisons historiques, les phases polaires ayant été les premières utilisées (Rosset *et al.*, 1982). La phase mobile est un mélange binaire eau - solvant organique comme le méthanol ou l'acétonitrile. L'élution peut être réalisée en mode isocratique, les proportions du mélange restant constantes pendant l'analyse. Néanmoins, la réalisation d'un gradient d'élution permet d'améliorer la séparation des différents composés. La détection est généralement réalisée en UV ou en fluorescence.

Référence	Mode de préconcentration	Contre-ion	Elution	Température colonne	Détection	Sensibilité, limite de détection des LAS totaux
Gloor et Johnson (1977)	Aucun	TMA	I	A	UV (224 nm)	100 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (ER)
Taylor et Nickless (1979)	XAD 8	CTMA	I	A	UV (224 nm)	-
Linder et Allen (1982)	Aucun	TBA	I	A	F (ex : 232 nm) (em : 290 nm)	50 ppb
Sigoillot (1987)	SEP PAK C18	CTMA	I	A	UV (230 nm)	-

Abréviations :

Préconcentration : RESA : résine échangeuse d'anions, Si C₈ ou C₁₈ : colonnes de silice greffée en C₈ ou C₁₈, Carbpck : cartouche de carbopack.

Contre-ion : TMA : tétraéthylammonium, CTMA : cétyltriméthylammonium, TBA : tétrabutylamine.

Elution : I : mode isocratique, G : gradient de solvant.

Température de la colonne : A : température ambiante.

Détection : UV : ultra violet, F : fluorescence, ex : longueur d'onde d'excitation, em : longueur d'onde d'émission.

Limite de détection et reproductibilité : EF: effluent, EM : eau de mer, ER : eau de rivière, BS : boues de station, SED : sédiment, SO : sols, * concentrations exprimées par rapport au poids sec.

Tableau 11-a - Analyse des LAS par CLHP (formation de paires d'ions).

Référence	Mode de Préconcentration	Elution	Température de la colonne (°C)	Détection	Sensibilité, limite de détection - LAS totaux - [isomères de LAS]	Reproductibilité (%)
Nakae et al. (1980)	Aucun	I	A	F (ex : 225 nm) (em : 295 nm)	100 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (ER)	2%
Nakae et al. (1981)	Aucun	I	40	UV (225 nm)	-	-
Kikuchi et al. (1986)	Si-C ₁₈	I	40	F (ex : 231 nm) (em : 288 nm)	[0,1 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$] (EM) [0,03 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$] (SED)*	3-4% (EM, SED)
Marcomini et Giger (1987)	Si-C ₁₈	G	A	UV (225 nm)	20 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (EF)	≤ 6% (EF, BS, SED)
Marcomini et al. (1987)				ou F (ex : 230 nm) (em : 295 nm)		
Matthijs et De Henau (1987)	RESA + Si-C ₈	G	A	UV (250 nm)	10 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (EF, ER) 0,1 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (BS, SED)*	4% (EF, ER) 10% (SED, SO)
Di Corcia et al. (1991)	Carbpck	I	A	F (ex : 225 nm) (em : 290 nm)	0,8 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (ER)	3-5% (EF, ER)

Abréviations : voir tableau 11 a.

Tableau 11-b - Analyse des LAS par CLHP (phase mobile à force ionique élevée).

Les méthodes d'analyse par CLHP sont classées en deux groupes. Le premier comprend les méthodes basées sur l'addition d'un cation organique dans la phase mobile, celui-ci faisant office de "contre-ion" et formant avec une molécule de tensio-actif une paire d'ions. Pour le second groupe, au lieu d'un cation tel que ceux mentionnés dans le tableau 11a, on ajoute un électrolyte fort qui dans beaucoup de cas est NaClO_4 ; les phases mobiles correspondantes sont alors caractérisées

sées par une force ionique élevée (tab. 11b). Pour plus de détails sur les mécanismes mis en jeu, on se reportera notamment à Rosset *et al.* (1982), Liu et Cantwell (1991), Zhou et Pietrzyk (1992).

L'addition d'un "contre-ion" de nature organique permet de réaliser la séparation des tensioactifs anioniques. Les différents homologues des LAS sont ainsi différenciés ; pour chaque homologue, une séparation des isomères peut être obtenue (Taylor et Nickless, 1979). Celle-ci n'est cependant pas complète puisque les isomères internes (dont le cycle benzénique est branché en milieu de chaîne) sont coélués. Par ailleurs, les produits de dégradation des LAS, tels que les acides sulfophénylcarboxyliques peuvent aussi être analysés (Taylor et Nickless, 1979 ; Linder et Allen, 1982). Enfin, les composés qui, comme les alkylsulfates et les alkylsulfonates, ne possèdent pas de cycle aromatique, et qui de ce fait n'absorbent pas par eux-mêmes en UV, peuvent être détectés (Smedes *et al.*, 1982). Toutefois, il ne semble pas que ces composés aient été spécifiquement recherchés dans les eaux naturelles ou résiduaires.

Pour obtenir la séparation des LAS, ou de tout composé fortement polaire ou ionique, et éviter qu'ils ne soient élués avec le front de solvant, on peut ajouter dans la phase mobile un électrolyte fort, comme par exemple un sel inorganique (Jandera et Churacek, 1980). Le produit le plus employé est le NaClO_4 à des concentrations de $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ ou plus. Les molécules de LAS sont détectées grâce à l'absorption de leur cycle benzénique. Par rapport à celles du groupe précédent, les méthodes de ce type permettent d'obtenir une meilleure séparation des homologues et des isomères de LAS. Elles sont également un peu plus sensibles. Elles sont bien adaptées à la mesure des faibles concentrations rencontrées dans l'environnement et ce sont elles qui ont été le plus utilisées dans ce but. Dans la séparation des isomères et des homologues de LAS, il faut mentionner une différence de performance entre les phases stationnaires en silice greffée de type C8 et C18. Les silices en C18 sont capables de séparer les isomères d'un même homologue de LAS. Par contre les silices en C8 ne séparent que les homologues entre eux, les isomères de chaque homologue étant coélués sous forme d'un seul pic. Malgré une perte d'information, ceci est considéré comme un avantage puisque l'interprétation et la quantification des chromatogrammes sont simplifiés, et la limite de détection augmentée (Di Corcia *et al.*, 1991). Enfin, la séparation d'alcanesulfonates et d'alkylsulfates avec détection par conductimétrie est possible (Zhou et Pietrzyk, 1992) ; à notre connaissance, ceci n'a pas été appliqué au milieu naturel.

3.1.2.2. Les méthodes par CG

Les méthodes récentes de détermination des LAS basées sur l'utilisation de la CG sont répertoriées dans le tableau 12. Elles nécessitent une phase de préconcentration, par exemple au moyen de la complexation au bleu de méthylène (extraction de la paire d'ions BM-LAS par un solvant organique ; récupération sélective des LAS par passage sur une résine échangeuse de cations pour l'élimination du bleu de méthylène (BM)). Cette préconcentration est généralement suivie d'une phase d'isolation sélective. Les deux phases précédentes peuvent être regroupées (Trehy *et al.*, 1990). En CG, à la différence de la CLHP, les LAS ne peuvent être injectés directement. Ils doivent subir une dérivatisation et ils sont analysés sous forme de méthylsulfonates ($\text{R-}\emptyset\text{-SO}_3\text{CH}_3$), d'alkylbenzène ($\text{R-}\emptyset$) ou de chlorure de sulfonyles ($\text{R-}\emptyset\text{-SO}_2\text{Cl}$).

L'emploi des colonnes capillaires permet d'obtenir une séparation quasi-complète des isomères de chaque homologue de LAS à une ou deux exceptions près (isomères internes). Les colonnes capillaires en silice fondue actuellement commercialisées conviennent parfaitement pour ces analyses. Elles ont entre 15 et 30 m de longueur, 0,2 et 0,5 mm de diamètre interne, et la paroi interne du capillaire est garnie d'un film de phase stationnaire de 0,1 à 0,3 μm d'épaisseur. Les phases stationnaires utilisées sont apolaires et généralement constituées de diméthylpolysiloxane (type SE 30), avec éventuellement un faible pourcentage de diphenylpolysiloxane (type SE 52 ou

SE 54). Une programmation de température est souvent utilisée. La température maximale peut atteindre 300 °C ; elle dépend cependant du type de phase utilisé.

Référence	Mode d'extraction-préconcentration	Phase d'isolation-séparation	Dérivés formés	Sensibilité, limite de détection - LAS totaux - [isomères de LAS]	Reproductibilité (%)
Hon-Nami et Hanya (1978)	CBM	CSiG*	Méthylsulfonates	3 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (ER)	-
Waters et Garrigan (1983)	CBM	HYD + EXT	Alkylbenzènes (désulfonation)	10 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (ER) [< 1 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	-
Mac Evoy et Giger (1985b, 1986)	CBM	CCM	Chlorures de sulfonyle	-	± 15 % (BS)
Osburn (1986)	1) Echantillons aqueux : RES (XAD-2) 2) Boues de station HYD 3) Sédiments SOX	RES (A)	Alkylbenzènes (désulfonation)	-	± 6 % (ER, BS)
Trehy et al. (1990)	Si-Cg	-	Trifluoroéthyl sulfonates	20 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (EF, ER) [1 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$] [1 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$] (SED)	4 à 16 % (EF, ER) 3 à 21 % (SED)

Abréviations :

CBM : complexation au bleu de méthylène, RES : résine, HYD : hydrolyse, SOX : extraction au soxhlet, CSiG : colonne de silica-gel, EXT : extraction, CCM : chromatographie sur couche mince, RES (A) : résine échangeuse d'anions, ER : Eau de rivière, BS : boues de station.

* phase de purification réalisée après la dérivation.

Tableau 12 - Analyse des LAS par CG.

Les injecteurs habituellement utilisés sont du type "diviseur d'entrée" (*splitter* en anglais). L'injection peut cependant être effectuée selon deux techniques distinctes.

- En division de flux (mode *split*) - Une faible partie de l'échantillon vaporisé au préalable dans l'injecteur (environ 1 %) pénètre dans la colonne capillaire, le reste étant évacué par un système de fuite. Cette technique convient bien pour l'analyse d'échantillons concentrés.

- En mode sans division (mode *splitless*) - Lors de l'injection, le système de fuite est fermé pendant un certain laps de temps (30 s à 1 min) pour permettre le transfert dans la colonne, portée à faible température, de la plus grande partie de l'échantillon vaporisé. L'échantillon se recondense en tête de colonne. Ensuite, le système de fuite est réouvert, et la programmation de température est démarrée. Le solvant s'évapore très rapidement, et progressivement les composants de l'échantillon se mettent à migrer dans la colonne. Cette technique est adaptée à l'analyse d'échantillons peu concentrés.

L'injecteur de type *oncolumn*, qui permet l'injection en tête de colonne de l'intégralité de l'échantillon sous forme liquide, n'a pas encore été beaucoup utilisé, à notre connaissance, pour l'analyse des tensio-actifs.

Le détecteur à ionisation de flamme, qui est le plus utilisé pour l'analyse des composés organiques, permet d'identifier les différents isomères et homologues de LAS par comparaison des temps de rétention avec ceux de produits standard. Il permet de quantifier les différents produits notamment par la méthode des étalons internes ou celle des étalons externes. Pour plus de détails à ce sujet, ainsi que sur les aspects techniques de la CG en général, on pourra se rapporter à Tranchant *et al.* (1982).

Un détecteur de masse couplé à la CG peut aussi être utilisé (Mac Evoy et Giger, 1986 ; Trehy *et al.*, 1990). Deux modes d'ionisation peuvent être mis en oeuvre : l'ionisation par impact électronique, et l'ionisation chimique. Pour quantifier les différents isomères, on peut travailler en mode SIM, de l'anglais *selected ion monitoring*, qui est basé sur la recherche sélective de quelques ions spécifiques de la ou des molécules à analyser.

Les produits de dégradation des LAS, tels que les acides sulfophénylcarboxyliques peuvent aussi être analysés par chromatographie en phase gazeuse après désulfonation puis hydrogénation catalytique (PdO) sous forme de dérivés de type indanone, tétralone (Leidner *et al.*, 1976). De même, des composés tels que les dialkyltétralinesulfonates (DATS) présents à l'état d'impuretés dans les LAS commerciaux peuvent être analysés (Trehy *et al.*, 1990).

Remarque : les méthodes précédemment citées, qui nécessitent l'utilisation de la CG ou de la CLHP, sont suffisamment sensibles pour détecter de faibles concentrations dans le milieu naturel. Les limites de détection données dans les tableaux 11 et 12 sont inférieures ou égales à $100 \mu\text{g.l}^{-1}$ de LAS totaux dans l'échantillon initial. Elles varient le plus fréquemment entre 3 et $20 \mu\text{g.l}^{-1}$. A titre de comparaison, les plus faibles concentrations induisant un effet toxique sur la plupart des organismes vivants sont supérieures ou égales à $50 \mu\text{g.l}^{-1}$ (chap. III). Il est à noter que ces limites de détection ne représentent pas la sensibilité des appareils. Elles prennent en compte l'ensemble du processus analytique, de l'étape de préconcentration à l'injection finale. Quand cela est possible d'un point de vue pratique, une augmentation de la quantité initiale d'échantillon traitée permet donc d'abaisser le seuil de détection.

3.1.2.3. Méthodes par spectrométrie de masse

Les tensio-actifs anioniques sont des produits trop polaires pour être directement analysés par spectrométrie de masse lorsque la méthode d'ionisation par impact électronique est utilisée. D'autres techniques, plus récentes, doivent être mises en oeuvre. Nous les citons ici brièvement, de même que les informations qu'elles peuvent permettre d'obtenir.

La technique par FD (*field desorption*) donne un spectre où n'apparaissent que les "ions moléculaires", c'est-à-dire les molécules d'origine ayant perdu un électron. Par FAB (*fast atom bombardment*) et par DCI (*desorption chemical ionization*), on obtient des spectres qui contiennent à la fois les ions moléculaires et ceux qui correspondent aux fragments structuraux spécifiques. La technique par FD combinée à la CAD (*collisionally activated decomposition*) nécessite l'utilisation de deux spectromètres de masse en série (MS/MS). Le premier (FD) permet de présélectionner les ions moléculaires qui sont alors captés et soumis au second (CAD). On obtient alors pour chacun d'entre eux les fragments spécifiques de décomposition.

Levsen *et al.* (1983), Schneider *et al.* (1984), Schneider et Levsen (1986) ont utilisé la spectrométrie de masse par FD et CAD combinées pour identifier les tensio-actifs anioniques, mais aussi cationiques et non-ioniques, présents dans des eaux de surface et extraits au préalable par un solvant organique. Une technique similaire a été utilisée par Rivera *et al.* (1987) pour analyser les tensio-actifs dans une eau de rivière et dans de l'eau potable ; dans ce cas, les produits sont préconcentrés sur des filtres de charbon actif et préséparés par CLHP.

L'intérêt de ces méthodes est qu'elles permettent d'identifier directement les différents composés appartenant à un mélange de tensio-actifs. Outre l'acquisition d'un équipement très coûteux, leur inconvénient majeur est qu'elles ne permettent pas une quantification précise notamment des tensio-actifs anioniques.

3.2. LES TENSIO-ACTIFS NON-IONIQUES

3.2.1. Analyse globale

Quatre types de méthodes sont couramment utilisées pour le dosage des non-ioniques:

- les méthodes potentiométriques,
- les méthodes colorimétriques,
- les méthodes par absorption atomique,
- les méthodes polarographiques.

Seuls, les trois premiers types de méthodes sont présentés ici. Pour ce qui est des méthodes polarographiques, on se référera au paragraphe 3.1.1.3.

3.2.1.1. Méthodes potentiométriques

La méthode potentiométrique la plus utilisée pour doser les non-ioniques éthoxylés a été mise au point par Wickbold (Wickbold, 1972). Selon cette technique, les agents de surface non-ioniques sont d'abord concentrés dans l'acétate d'éthyle par entraînement gazeux. L'échantillon aqueux est placé dans l'appareil d'extraction schématisé sur la figure 10 et additionné d'acétate d'éthyle. Les molécules de tensio-actif sont alors entraînées de la phase aqueuse vers la phase organique par les bulles d'un courant gazeux arrivant à la base de l'appareil d'extraction.

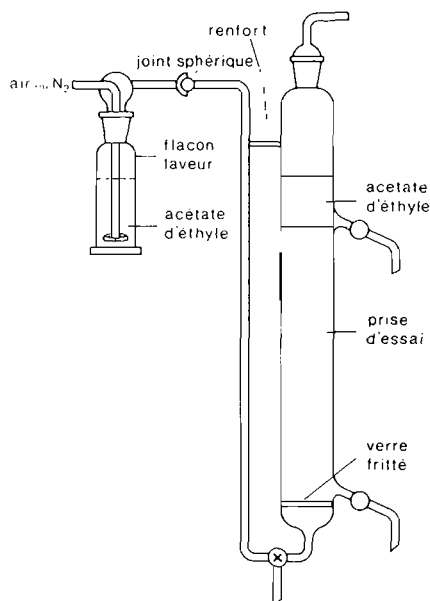


Figure 10 - Appareil d'extraction des tensio-actifs non-ioniques.
D'après Rodier (1978).

Cette méthode permet de récupérer en moyenne 95 % des tensio-actifs non-ioniques (Wickbold, 1971 ; cité dans Swisher, 1987). Les molécules de tensio-actifs ainsi extraites sont ensuite précipitées par le tétraiodobismuthate de baryum (réactif de Draggendorf). Après séparation puis dissolution du précipité, la mesure potentiométrique du bismuth présent permet de déterminer la teneur en non-ioniques. La gamme de concentrations mesurables est comprise entre 0,020 et 200 mg.l⁻¹. Cette méthode est cependant relativement longue et délicate et donc peu applicable en routine. Par ailleurs, l'étalonnage s'avère problématique. En effet, pour une molécule donnée, le nombre d'atomes de bismuth qui précipite dépend du nombre de groupements éthoxyle. Pour les AE, le précipité contient deux atomes de bismuth pour en moyenne 9,8 atomes d'oxygène présents

dans les groupements éthoxyle (Wickbold, 1966 ; cité dans Swisher, 1987). Ainsi, pour une molécule de non-ionique donnée, plus le nombre d'éthoxyles sera grand, plus le nombre d'atomes de Bi précipités sera grand et donc plus la réponse à la méthode de détection sera importante. Dans le cas d'un échantillon dans lequel le non-ionique est connu, on pourra déterminer sa concentration. Par contre, pour les échantillons issus du milieu naturel qui sont susceptibles de contenir un mélange complexe de non-ioniques dont on ne connaît même pas le degré d'éthoxylation moyen, il est impossible de déterminer la concentration exacte. L'utilisation d'un produit de référence arbitraire, tel que le NPE₁₀ (nonylphénol possédant 10 groupements éthoxyle), conduit à une incertitude pouvant atteindre 30 % par rapport à la valeur vraie, exprimée en masse de tensio-actif par volume d'eau (Swisher, 1987).

Par ailleurs, il a été observé que les molécules d'AE ou d'APE ne précipitent quantitativement que si elles possèdent un nombre d'éthoxyles supérieur à 5. En deçà de ce nombre, la précipitation est incomplète ou inexistante. Enfin, divers composés autres que des non-ioniques éthoxylés de type AE, APE, peuvent aussi former un précipité avec le tétraiodobismuthate de baryum : les tensio-actifs cationiques, les polyglycols, les produits de dégradation des non-ioniques. Les cationiques peuvent être éliminés par passage préalable de l'extrait organique sur résine échangeuse de cations. Les interférences dues aux substances naturelles ne semblent pas avoir été très étudiées. Pour toutes les raisons évoquées ci-dessus, les résultats analytiques sont généralement exprimés en concentrations de "substances actives au tétraiodobismuthate".

3.2.1.2. Méthodes colorimétriques

La méthode au cobalthiocyanate d'ammonium qui permet de doser les non-ioniques éthoxylés a été le sujet de nombreux travaux. Son principe repose sur la formation d'un complexe entre le cobalthiocyanate d'ammonium et les composés éthoxylés. Ce complexe est extrait par du benzène d'une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium. L'extrait coloré peut être dosé en UV à 320 nm ou, avec moins de sensibilité, dans le visible à 620 nm. La sensibilité de la méthode atteint 0,1 mg.l⁻¹ à 320 nm. Le benzène, initialement employé, a été parfois remplacé par d'autres solvants comme le dichlorométhane (Mildwisky, 1969), le dichloroéthane (Sigoillot, 1987). Le problème de l'étalonnage se pose aussi pour cette méthode. Pour les différents homologues d'une même famille de non-ioniques, l'absorbance molaire du complexe formé avec le thiocyanate varie avec le nombre n de groupements éthoxyle. Ceci a été étudié pour les homologues de nonylphénols éthoxylés (Crabb, 1968 ; cité dans Swisher, 1987). On a montré que pour n < 5, l'absorbance molaire est très faible. Pour n = 5, elle augmente fortement et double de n = 5 à n = 9. Pour n > 9, elle augmente de façon beaucoup plus progressive. Ceci indique notamment que pour que la complexation puisse avoir lieu, il faut au moins 5 groupements éthoxyle dans la molécule. Néanmoins, il faut signaler que plus un composé a un nombre d'éthoxyles important, plus il est hydrophile et moins le complexe formé sera extractible dans un solvant organique. Ainsi, quand le nombre d'éthoxyles augmente, la diminution du rendement d'extraction joue en sens inverse de l'augmentation de l'absorbance molaire. Par ailleurs, les polyéthylèneglycols et les cationiques peuvent aussi interférer avec la mesure des non-ioniques éthoxylés de type AE ou APE. L'extraction de ceux-ci avant la formation du complexe permet de diminuer ces interférences. Enfin, on a mis en évidence que les substances lipidiques des membranes cellulaires peuvent donner des réponses supérieures à celles des agents non-ioniques (Goldstein, 1975 ; cité dans Swisher, 1987). Dans le cas des échantillons issus du milieu naturel, la concentration en non-ioniques sera exprimée en terme de concentration d'un produit standard arbitrairement choisi. L'incertitude sur la mesure sera donc importante et les résultats seront exprimés en concentrations de "substances actives au cobalthiocyanate".

Parmi les autres méthodes colorimétriques utilisées, citons celle au picrate de potassium (Favretto *et al.*, 1976, 1978). Elle est basée sur la propriété des groupements éthoxylés de com-

plexer les cations alcalins (Na^+ et surtout K^+). La molécule de tensio-actif acquiert alors une charge positive et elle peut être appariée à un anion comme le picrate. La paire d'ions est ensuite extraite dans un solvant organique et la teneur en picrate est mesurée par son absorbance à 378 nm. La sensibilité de cette méthode est de $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$. Pour des homologues appartenant à une même famille, le nombre de cations complexés augmente avec le nombre de groupements éthoxyle, d'où une augmentation du nombre d'anions picrate appariés et donc de la réponse à la détection. Par ailleurs, les tensio-actifs anioniques et cationiques interfèrent avec la mesure. Les premiers peuvent entrer en compétition avec le picrate et donner des résultats par défaut tandis que les seconds forment eux-mêmes une paire d'ions avec le picrate et donnent des résultats par excès. Dans le cas d'échantillons issus du milieu naturel, on parlera de concentrations en "substances actives au picrate de potassium".

Une autre méthode utilisée pour l'analyse des eaux résiduaires est la méthode au réactif iodoioduré (Baleux, 1972). Elle est basée sur le fait qu'en solution aqueuse, les non-ioniques forment avec le réactif iodoioduré un complexe coloré susceptible d'un dosage spectrophotométrique (500 nm). La sensibilité de cette méthode n'est que de 1 mg.l^{-1} .

3.2.1.3. Méthodes par absorption atomique

Deux méthodes seront citées ici : celle de Le Bihan et Courtot-Coupez (1977) d'une part et celle de Crisp *et al.* (1979) d'autre part. La première est basée sur la formation de complexe entre les non-ioniques polyéthoxylés et le cobalthiocyanate d'ammonium, comme la méthode spectrophotométrique précédemment décrite. Cependant, dans le cas présent, c'est le dosage du cobalt par absorption atomique qui permet de déterminer la concentration en non-ionique. La concentration minimale détectée est de $10 \mu\text{g.l}^{-1}$. Crisp *et al.* (1979) ont décrit une méthode similaire dans laquelle le cobalthiocyanate est remplacé par le zincthiocyanate. La limite de détection est de $30 \mu\text{g.l}^{-1}$. Les deux méthodes citées ci-dessus sont suffisamment sensibles pour être appliquées à des eaux naturelles faiblement polluées. Elles répondent cependant aux mêmes critiques quant aux problèmes d'étalonnage et d'interférences que la méthode spectrophotométrique.

3.2.2. Analyse spécifique

Parmi les non-ioniques, ce sont principalement les APE (NPE) qui ont été analysés de manière spécifique. Les méthodes mises au point se divisent en trois groupes, selon qu'elles sont fondées sur l'utilisation :

- de la chromatographie liquide haute performance (CLHP),
- de la chromatographie en phase gazeuse (CG),
- de la spectrométrie de masse (SM) utilisée seule.

Nous présentons les méthodes appartenant aux deux premiers groupes. Les méthodes basées sur l'analyse directe des échantillons par SM sont les mêmes que celles décrites pour les anioniques.

3.2.2.1. Méthodes par CLHP

Les caractéristiques des diverses méthodes sont résumées dans le tableau 13. Les échantillons très concentrés peuvent être injectés directement (Otsuki et Shiraishi, 1979). Dans la très grande majorité des cas cependant, une préconcentration est réalisée. Deux techniques particulières ont notamment été mises au point par Ahel et Giger (1985 a, 1985 b) : la première combine une distillation (*steam distillation*) et l'extraction des APE par un solvant organique ; la seconde technique, employée par Ahel et Giger (1985 b) est la méthode d'extraction par entraînement gazeux utilisée par Wickbold (1972), (fig. 10).

Référence	Mode de préconcentration	Elution	Type de phase	Détection	Sensibilité, limite de détection des homologues d'APE	Précision (%)
Otsuki et Shiraishi (1979)	CLHP	G	PI	UV (280 nm)	-	-
Ahel et Giger (1985 a)	EG	G	PI	UV (277 nm)	-	-
	EG	G	PN	UV (277 nm)	0,5 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (APE _n avec n \geq 3)	3 - 4,4 % (ER) 4 - 7% (BS)
Ahel et Giger (1985 b)	DIST:EX	I	PI	UV (277 nm)	-	-
	DIST:EX	G	PN	UV (277 nm)	1 - 3 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (AP, APE ₁ , APE ₂)	2 - 10 % (EF)
Porot (1987)	DIST:EX	G	PN	UV (277 nm)	1 - 3 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$	-
Kvestak et al. (1994)	EG, SiC18	I	PI	F ex : 230 nm	0,1 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$	1 - 9 %
	L-L	G	PN	em : 300 nm		

Abréviations :

Préconcentration : CLHP : préconc. sur la colonne CHLP, EG : entraînement gazeux (voir texte), DIST/EXT : distillation - extraction par solvant organique (voir texte), Si-C18 : microcolonne de silice greffée en C18, L-L : extraction liquide-liquide (APE particulières).

Elution : G : gradient, I : isocratique.

Type de phase : PI : phase inverse, PN : phase normale.

Détection : UV : ultra violet, F : fluorescence, ex : λ d'excitation, em : λ émission.

Précision : ER : eau de rivière, BS : boue de station.

Tableau 13 - Analyse des APE par CLHP.

L'entraînement à la vapeur est réalisé avec l'appareil schématisé sur la figure 11 (Ahel et Giger, 1985 a ; Porot, 1987). Cette technique permet d'extraire quantitativement et d'une manière relativement sélective les AP (alkylphénols) et les APE₁ et APE₂ (qui possèdent respectivement un ou deux groupements éthoxyle). Pour un nombre d'éthoxyles supérieur, le rendement d'extraction chute. L'analyse de ces composés est importante car ce sont des métabolites réfractaires des APE utilisés dans les détergents commerciaux (APE₄-APE₂₀), (Stephanou et Giger, 1982). Par ailleurs, ils sont plus toxiques (la toxicité varie en fonction inverse du nombre d'éthoxyles).

L'entraînement gazeux (fig. 10), à l'inverse de l'entraînement à la vapeur, permet de récupérer avec un bon rendement les APE possédant un nombre de groupements éthoxyle supérieur à 3. Pour les NPE possédant de 3 à 11 groupements éthoxyle, le rendement d'extraction est d'environ 100%. De NPE₁₂ à NPE₁₇, il diminue de 100 à 70%. Cette diminution peut être expliquée par une hydrophilie croissante des composés correspondants. Le NPE₂ et le NPE₁ sont extraits par cette technique mais des interférences, dues à d'autres composés organiques également extraits, empêchent leur dosage par CLHP avec une bonne précision. Le nonylphénol n'est apparemment pas extrait par cette technique.

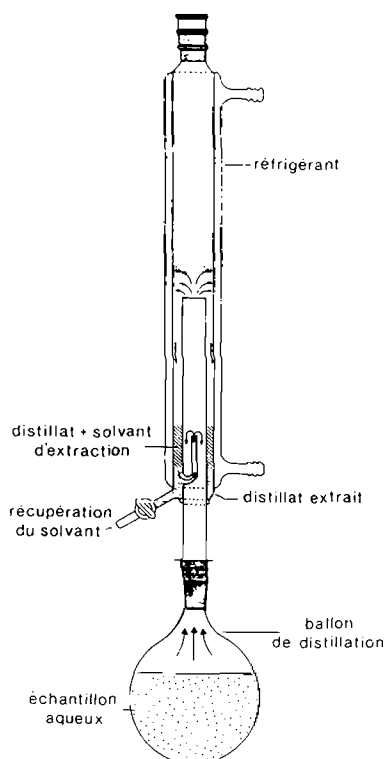


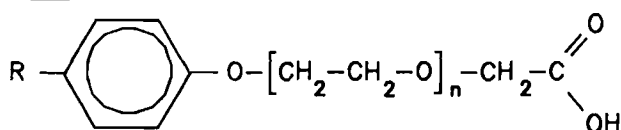
Figure 11 - Appareil d'extraction des non-ioniques par distillation / extraction par un solvant organique. D'après Veith et Kiwus (1977).

Enfin, les APE associés à la matière particulaire, après filtration, peuvent être extraits par ultrasons au moyen d'un solvant organique (Kvestak *et al.* 1994).

Au niveau de la séparation, la CLHP en phase inverse et la CLHP en phase normale peuvent être utilisées. On peut rappeler que la CLHP en phase inverse, c'est-à-dire à polarité de phase inversée, implique l'utilisation d'une phase stationnaire apolaire. Celle-ci est constituée de silice sur laquelle ont été greffés des groupements hydrophobes, par exemple des chaînes alkyles à 8 ou 18 atomes de carbone. La CLHP en phase normale implique l'utilisation d'une phase stationnaire polaire comme par exemple la silice seule, ou de la silice greffée avec des chaînes alkyles comportant un groupement polaire par exemple de type NH_2 . Pour plus de détails à ce sujet, on se rapportera à Rosset *et al.* (1982).

La CLHP en phase inverse sépare les APE suivant le nombre de carbones de la chaîne alkyle. Par contre, le nombre de groupements éthoxyle n'intervient pas. Aussi, les octylphénols éthoxylés ou non sortiront en un seul pic. Ils sont séparés des nonylphénols qui eux aussi sortent en un seul pic. La CLHP en phase normale sépare les APE suivant le nombre de groupements éthoxyle. Les AP, APE_1 , APE_2 ... sortiront chacun sous forme d'un pic. Par contre, l'octylphénol (OP) sera coélué avec le nonylphénol (NP), l' OPE_1 avec le NPE_1 ... La CLHP en phase normale permet une mesure des homologues d'APE qui peuvent être un mélange d'OPE et de NPE. En Europe les NPE sont les plus utilisés dans les détergents commerciaux, tandis qu'aux USA ce sont les OPE. Dans le cas d'un mélange d'OPE et de NPE, l'utilisation de la CLHP en phase normale s'avère néanmoins intéressante puisque la toxicité de chaque homologue d'OPE est voisine de celle de l'homologue de NPE correspondant (Mac Leese *et al.*, 1980 ; cité dans Ahel et Giger, 1985 a). Toutefois, une utilisation combinée de la CLHP en phase inverse et de la CLHP en phase normale pourrait être envisagée pour déterminer d'une part les concentrations en NPE et d'autre part celles en OPE. Enfin, la CLHP en phase normale a aussi été utilisée pour l'analyse des acides alkylphénoxy-carboxyliques (APEC⁽⁴⁾), produits intermédiaires de dégradation des APE (Ahel *et al.*, 1987).

(4) APEC :



La détection est réalisée soit en UV, soit en fluorescence et la limite de détection peut atteindre le microgramme par litre.

Enfin, une méthode associant la CLHP et la SM a été mise au point récemment pour la quantification à l'état de traces d'une autre catégorie de non-ioniques, les alcools éthoxylés (AE). Pour plus de détails on se rapportera à Evans *et al.* (1994).

3.2.2.2. Méthodes par CG

La détection des APE par CG dans des échantillons d'eaux de rivière a été réalisée pour la première fois par Sheldon et Hites (1978). Par la suite, différents protocoles ont été mis au point (tab. 14). Les APE sont extraits, soit par un solvant organique (extraction liquide-liquide classique), soit par les méthodes d'entraînement précédemment décrites (cf. § 3.3.2.1), notamment celle combinant l'entraînement à la vapeur et l'extraction par un solvant organique (fig. 11). Ils sont ensuite isolés sélectivement, soit par chromatographie liquide sur colonne de silice, soit par CLHP. Les APE peuvent être injectés directement sans dérivation. Les colonnes capillaires ordinaires en silice fondue conviennent pour la séparation des APE ; elles ont une longueur comprise entre 20 et 30 m, un diamètre interne de 0,2 à 0,3 mm de diamètre interne. Les phases utilisées sont apolaires, de type SE30, SE52 ou SE54.

Référence	Mode de Préconcentration	Préparation	Dérivation avant injection	Détection	Sensibilité, limite de détection des homologues d'APE	Précision (%)
Giger <i>et al.</i> (1981) Stephanou et Giger (1982) Giger <i>et al.</i> (1984)	DIST/EX, L-L	CSi, CLHP	-	IF, SM	10 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$	-
Ball et Reinhard (1986)	L-L	-	Méthylation*	IF, SM	0,5 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$	-
Ahel <i>et al.</i> (1987)	L-L	CSi	Méthylation*	IF, SM	1 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$	6% (ER)

* méthylation des APEC (acides alkylphénoxy-carboxyliques).

Abréviations :

DIST/EX : distillation/ extraction par solvant organique (voir texte), L-L : extraction liquide-liquide, CSi : colonne de silice, CLHP : chromatographie liquide haute performance, IF : ionisation de flamme, SM : spectrométrie de masse, ER : eau de rivière.

Tableau 14 - Analyse des APE par CG.

De même que pour les LAS, les injecteurs utilisés sont du type "diviseurs de flux". Cependant les injections sont habituellement réalisées en mode sans division (conditions "splitless") ; la vanne de fuite de l'injecteur, par laquelle transite en temps normal une partie du gaz vecteur, est fermée pendant 30 secondes à 1 minute, et ceci pour permettre le transfert de la plus grande partie de l'échantillon dans la colonne.

La détection est réalisée par ionisation de flamme. Toutefois, en raison de la complexité des chromatogrammes, la spectrométrie de masse est indispensable pour l'identification des différents composés. La méthode classique d'ionisation par impact électronique est utilisée. Elle peut aussi servir pour quantifier. Grâce à son excellent pouvoir de séparation, la CG sur colonnes capillaires permet d'identifier les différents isomères d'APE. Les octylphénols peuvent être distingués des nonylphénols. Pour un même type d'APE, par exemple les nonylphénols, les isomères ortho peuvent

être distingués des isomères para. Les acides alkylphénoxy-carboxyliques (APEC), qui sont des intermédiaires de dégradation des APE, peuvent aussi être analysés par CG (Ahel *et al.*, 1987). Les dérivés chlorés et bromés des APE et des APEC formés lors du processus de chloration peuvent l'être également (voir par exemple : Ball et Reinhard, 1985 ; Ventura *et al.*, 1988).

Remarque : De même que pour les LAS, les sensibilités données dans le tableau 14 pour la CG et celles données dans le tableau 13 pour la CLHP correspondent aux plus petites concentrations de tensio-actifs présentes dans l'échantillon de départ qui donnent un signal mesurable par le chromatographe. Ces valeurs sont fonction de tout le protocole analytique, et notamment de l'étape de préconcentration. Elles sont relativement faibles puisqu'elles sont comprises entre 1 et 10 $\mu\text{g.l}^{-1}$ pour chaque homologue d'APE. Les méthodes correspondantes sont aptes à la mise en évidence des non-ioniques à l'état-trace dans le milieu naturel.

4. DISTRIBUTIONS DES LAS ET DES APE DANS LES EFFLUENTS URBAINS ET LE MILIEU AQUATIQUE

De nombreuses études ont été menées pour déterminer les niveaux de concentration des tensio-actifs anioniques et non-ioniques que ce soit dans les effluents urbains, les eaux naturelles ou les sédiments. Une revue des résultats obtenus a été réalisée notamment par Swisher (1987) et Thoumelin (1991). Dans la majorité des cas, ce sont des méthodes d'analyse globale qui ont été utilisées. En raison de leur sensibilité aux interférences, ces méthodes ne permettent pas de déterminer spécifiquement les concentrations en tensio-actifs synthétiques (voir partie précédente). Aussi sera-t-il principalement fait mention ici des résultats obtenus par des méthodes spécifiques qui ont été essentiellement mises au point pour l'analyse des LAS et des APE. Pour chacune de ces deux familles, seront présentées, d'une part les concentrations dans les effluents urbains ainsi que le comportement au cours du processus d'épuration, d'autre part les concentrations dans le milieu naturel.

4.1. LES LAS

4.1.1. Les LAS dans les effluents urbains

4.1.1.1. Concentrations et variations des LAS totaux

Les concentrations en LAS, ou en tensio-actifs totaux, des effluents et des boues de station sont regroupées dans les tableaux 15 et 16. Excepté Romana et Arnoux (1988) et Marchand *et al.* (1989) qui mentionnent des résultats d'anioniques totaux par une méthode d'analyse globale (méthode au bleu de méthylène dans le premier cas, méthode par absorption atomique dans le second), les autres auteurs cités ont utilisé une méthode d'analyse spécifique des LAS (CLHP ou CG).

La concentration en LAS totaux des effluents urbains non traités est généralement comprise entre 1 et 10 mg.l^{-1} . Celle des effluents épurés dans les stations utilisant un traitement biologique se situe dans la gamme 0,01 - 1 mg.l^{-1} . Le taux d'abattement moyen est alors supérieur à 90 %. Ce taux est bien évidemment tributaire des plus ou moins bonnes conditions dans lesquelles se déroule le processus d'épuration. Ainsi, sur huit stations étudiées, Brunner *et al.* (1988) ont déterminé un pourcentage d'élimination des LAS supérieur à 99 % dans cinq d'entre elles fonctionnant de manière optimale ; ce pourcentage tombe à 90 - 95 % pour deux stations fonctionnant en surcharge,

et il n'est que de 65 % dans une station de petite capacité ne possédant pas de décanteur primaire. Dans le cas où le traitement n'est pas de type biologique, le taux d'élimination est plus faible. Il n'est que de 44 % pour la station de Toulon-est où un traitement physico-chimique est réalisé (Marchand *et al.*, 1989). Il est à noter que cette valeur concerne les anioniques totaux ; le comportement spécifique des LAS n'a pas, à notre connaissance, été étudié jusqu'à présent pour ce type de traitement.

Pays	Nombre de stations	Nombre d'échantillons	Concentrations moyennes (gamme) (mg.l ⁻¹)		Abattement moyen (%)	Référence
			Effluent brut	Effluent épuré		
Allemagne						
Boues activées	10	10	4 (0,54 - 12,4) (2)	0,07 (0,05 - 0,11)	98	Matthijs et De Henau (1987)
Lit filtrant	1	5(1)	7,4 (6,8 - 8,4) (2)	0,76 (0,61 - 0,94)	90	"
Suisse						
Boues activées	8	8(1)	2,29 (0,95 - 3,9)	0,09 (0,01 - 0,33)	96	Brunner et al. (1988)
France						
Physico-chimique (Toulon-est)	1	45(1)	-	8,9 (0,98 - 17) (3)	-	Romana et Arnoux (1988)
Physico-chimique (Toulon-est)	1	-	25,6 ± 8,7 (3)	17,0 ± 5,5 (3)	44	Marchand et al. (1989)
Boues activées (Morlaix)	1	-	8,13 ± 6,05 (3)	0,56 ± 0,41 (3)	93	"

(1) échantillons moyens sur 24 h

(2) effluents décantés

(3) anioniques totaux

Tableau 15 - Concentrations des LAS totaux dans des effluents de station d'épuration.

Type de boues	Nombre d'échantillons	Concentration (g.kg ⁻¹ de poids sec) Moyenne et gamme	Référence
Boues stabilisées aérobiquement ou anaérobiquement	12	5,5 (2,9 - 11,9)	Mac Evoy et Giger (1986)
Boues aérobies (décanteur secondaire)	10	0,28 (0,18 - 0,43)	Matthijs et De Henau (1987)
Boues anaérobies (digesteur)	10	4,92 (1,33 - 9,93)	"
Boues stabilisées aérobiquement	5	2,1 (0,05 - 4,4)	Brunner et al. (1988)
Boues stabilisées anaérobiquement	24	4,2 (1,8 - 5,9)	"

Tableau 16 - Concentrations des LAS totaux dans les boues de station.

Dans les boues de station, la concentration en LAS peut varier entre 0,1 et 10 g.kg⁻¹ de poids sec. Les teneurs les plus fortes (> 1 g.kg⁻¹) sont retrouvées dans les boues stabilisées issues du décanteur primaire. Par contre, les teneurs des boues aérobies issues du décanteur secondaire sont inférieures (< 1 g.kg⁻¹). Dans les boues stabilisées aérobiquement, les teneurs en LAS semblent plus faibles que dans celles qui sont stabilisées anaérobiquement ; des données supplémentaires sont cependant nécessaires pour savoir si cette différence est significative (Brunner *et al.*, 1988). Dans

les boues stabilisées, les teneurs en LAS peuvent représenter jusqu'à 1,2 % en poids sec de la matière organique totale, soit environ 2 à 5 % du carbone organique total (Mac Evoy et Giger, 1985 a). Ces fortes teneurs peuvent être expliquées par le fait que les LAS s'adsorbent sur la matière particulaire. Il a été mis en évidence que leur adsorption sur des composés minéraux inhibe leur dégradation dans le sol (Inoue *et al.*, 1978 ; cités dans Mac Evoy et Giger, 1985 a) et ceci semble être le cas en ce qui concerne les boues de station. Par ailleurs, les LAS sont réfractaires à la biodégradation dans des conditions anaérobies (Wagener et Schink, 1987). Ils sont susceptibles d'être retrouvés dans les sols amendés avec les boues de station d'épuration. Pour plus de renseignements à ce sujet, on pourra se référer à De Henau (1986), Holt *et al.* (1989).

4.1.1.2. Variations des LAS individuels

D'après ce qui précède, il apparaît que la biodégradation et l'adsorption sur les boues sont les deux processus principaux qui contribuent à l'élimination des LAS. En principe, ces deux processus deviennent plus efficaces avec l'augmentation du nombre de carbones de la chaîne alkyle en ce qui concerne les homologues et avec le déplacement du cycle benzénique vers l'extrémité de cette chaîne pour les isomères (Swisher, 1987).

Type d'échantillons	Nombre	Proportions relatives (%) des homologues de LAS \pm déviation standard				
		C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄
Lessive	26	8 \pm 3	36 \pm 5	35 \pm 5	18 \pm 7	4 \pm 3
Effluent brut	8	9 \pm 1	41 \pm 1	34 \pm 1	15 \pm 1	1 \pm 2
Effluent épuré						
- de type A	3	ND*	47 \pm 4	35 \pm 2	16 \pm 3	3 \pm 1
- de type B	5	ND*	24 \pm 3	48 \pm 2	27 \pm 2	1 \pm 0
Boues stabilisées	29	3 \pm 1	24 \pm 2	41 \pm 2	28 \pm 2	4 \pm 1

*ND : non déterminé.

Tableau 17 - Distribution moyenne des homologues de LAS dans les lessives, les effluents et les boues de station.
D'après Marcomini et Giger (1988).

Quelques auteurs ont étudié les variations individuelles des LAS lors du traitement des effluents urbains, notamment Mac Evoy et Giger (1986), Matthijs et De Henau (1987) et surtout Marcomini et Giger (1988). Ceux-ci ont mis en évidence que par rapport aux lessives commerciales, les effluents non traités sont enrichis en homologue C₁₁ (tab. 17). Cet enrichissement en homologue à chaîne alkyle courte est simultané à une proportion plus faible en isomères externes 2 C₁₁, 2 C₁₂ et 2 C₁₃. Ceci est dû à une dégradation plus rapide des homologues à chaîne longue et des isomères externes. Par ailleurs, comparativement aux effluents bruts, les boues activées sont plus riches en homologues à chaîne carbonée longue (C₁₂, C₁₃ et C₁₄). Cet enrichissement reflète l'adsorption préférentielle de ces composés. Enfin, deux types de distribution des homologues ont été mis en évidence dans les effluents épurés (tab. 17). La distribution de type B, qui est similaire à

celle observée dans les boues activées, a été déterminée dans des stations où le pourcentage d'élimination des LAS est supérieur à 99 % ; d'après les auteurs, les LAS dans les effluents correspondants sont issus des boues du décanteur secondaire par le biais d'un phénomène de désorption. La distribution de type A, similaire à celle de l'effluent brut, a été observée dans le cas de stations présentant un pourcentage d'élimination des LAS inférieur à 95 % ; d'après les auteurs, il correspondrait à une biodégradation incomplète des LAS lors du traitement d'épuration. Matthijs et De Henau (1987), pour une station dont le taux d'élimination moyen des LAS est de 90 %, mettent en évidence une distribution d'homologues dans l'effluent épuré similaire à celle observée dans l'effluent brut.

4.1.1.3. Bilan du traitement des effluents urbains : flux de masse des LAS et apports dans le milieu aquatique

Un calcul de flux de masse des LAS a été réalisé par Brunner *et al.* (1988) pour la station de Zürich-Glatt (fig. 12) qui traite par procédé biologique un volume journalier d'effluent de 55 à 60.10³ m³ et a une capacité de 240 000 équivalents-habitants. En sortie de station, on trouve un flux de 1,2 kg.j⁻¹ de LAS, soit 0,7 % du flux brut qui est de 172 kg.j⁻¹. La biodégradation est le principal processus qui est responsable de l'élimination des LAS (83 % du flux brut), mais le transfert dans les boues récupérées dans le décanteur primaire n'est cependant pas négligeable (16 %).

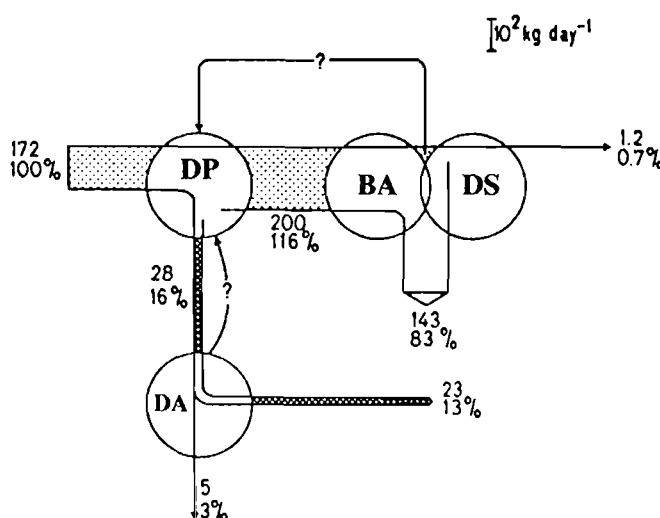


Figure 12 - Flux de masse des LAS (kg.j⁻¹) à travers la décantation primaire (DP), le traitement par boues activées (BA), la décantation secondaire (DS) et la digestion anaérobie (DA) à la station de Zürich-Glatt..
D'après Brunner *et al.* (1988).

Des estimations des apports en tensio-actifs anioniques totaux ou en LAS dans le milieu aquatique par le biais des effluents urbains ont été réalisées par Brunner *et al.* (1988), Romana et Arnoux (1988) et Marchand *et al.* (1989). En supposant un taux d'abattement des LAS de 99 % pour toutes les stations d'épuration, Brunner *et al.* (1988) ont estimé que sur les 5000 tonnes de LAS utilisées annuellement en Suisse, 30 tonnes aboutissent dans le milieu aquatique naturel. Cette valeur est probablement à considérer comme une valeur minimale car les auteurs supposent un bon fonctionnement de toutes les stations. Par ailleurs, ayant déterminé que pour neuf stations d'épuration 18 % des LAS sont en moyenne éliminés par la décantation, les auteurs estiment que 540 t de LAS sont contenus dans la quantité de boues stabilisées produite annuellement. Marchand *et al.* (1989) donnent des valeurs comparativement plus fortes puisque pour les seules stations de Morlaix (22 000 équivalents-habitants) et de Toulon-Est (61000 éq.-hab.), ils estiment que l'apport annuel en tensio-actifs anioniques dans le milieu aquatique s'élève respectivement à 11 et 72 t. Romana et

Arnoux (1988) trouvent pour la station de Toulon un résultat moins élevé: 47 t. Les résultats plus élevés donnés par Romana et Arnoux (1988) et Marchand *et al.* (1989) sont très probablement dus à ce que les auteurs ont utilisé des méthodes de mesure globale. Par ailleurs, les deux stations étudiées présentent un taux d'épuration des anioniques totaux relativement faibles ; celui-ci est d'environ 45 % à la station de Toulon qui utilise un traitement par décantation physico-chimique. La station de Morlaix, si elle utilise un traitement biologique, ne peut traiter en réalité qu'environ 60 % des effluents urbains, l'autre partie étant rejetée directement dans le milieu sans traitement par un conduit de dérivation (Marchand *et al.*, 1989).

4.1.2. Les LAS dans le milieu aquatique naturel

4.1.2.1. Concentrations et variations des LAS totaux

Les tableaux 18, 19 et 20 regroupent les concentrations en LAS totaux (ou en anioniques totaux) dans les eaux douces, les eaux marines et dans le sédiment. Excepté Cossa (1973) et Gagnon (1983) qui ont mesuré les anioniques totaux par absorption atomique, les autres auteurs ont déterminé les concentrations en LAS par une méthode de mesure spécifique.

Dans les eaux douces, les concentrations sont généralement comprises entre 10 et 1000 $\mu\text{g.l}^{-1}$ (tab. 18). Elles sont du même ordre de grandeur que celles des effluents urbains épurés par un traitement biologique. Les concentrations les plus fortes sont retrouvées dans les fleuves soumis à une pollution urbaine très importante et qui reçoivent des quantités non négligeables d'effluents bruts ; c'est le cas des rivières Tama et No au Japon (Hon-Nami et Hanya, 1980). Par ailleurs, les concentrations les plus importantes sont observées au voisinage des rejets de stations d'épuration et elles tendent à diminuer au fur et à mesure que l'on s'en éloigne (Waters et Garrigan, 1983). Enfin, en l'absence de tout rejet urbain important, les apports en LAS dus aux rejets individuels ou à de petites localités, bien que faibles, sont néanmoins mis en évidence (Waters et Garrigan, 1983).

Les concentrations en LAS observées dans les eaux marines sont généralement inférieures à 100 $\mu\text{g.l}^{-1}$ (tab. 19). Elles sont en moyenne plus faibles que celles observées dans les eaux douces. Les teneurs importantes en anioniques mesurées dans le panache d'un rejet d'effluent urbain non traité (270 $\mu\text{g.l}^{-1}$) diminuent relativement rapidement au fur et à mesure que l'on s'éloigne de celui-ci (< 60 $\mu\text{g.l}^{-1}$ à environ 500 m ; Gagnon, 1983). Récemment, le comportement des LAS a été étudié dans l'estuaire de la Tamagawa, qui se jette dans la baie de Tokyo, et qui reçoit une pollution urbaine importante (Takada et Ogura, 1992). Les concentrations sont très variables (1 à 400 $\mu\text{g.l}^{-1}$). Les teneurs les plus élevées sont déterminées dans la partie supérieure de l'estuaire (140 $\mu\text{g.l}^{-1}$ en moyenne), les teneurs les plus faibles au sortir de celui-ci (4 $\mu\text{g.l}^{-1}$ en moyenne). Les LAS sont principalement dans la phase dissoute ; les LAS particuliers ne représentant que 1 à 2 % des LAS totaux (dissous plus particuliers). Ces composés ne se comportent pas de manière conservative lors de leur transfert dans l'estuaire, essentiellement à cause de la biodégradation. En été 100 % des LAS sont dégradés, tandis qu'en hiver ce pourcentage tombe à 80 %. Les auteurs estiment que quelques centaines de kilogrammes de LAS sont dégradés par jour dans l'estuaire, les eaux y ayant un temps de résidence moyen de 2 à 4 jours.

Les teneurs en LAS des sédiments fluviaux (tab. 20) sont comprises entre 1 et 500 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (par rapport au poids sec). Les quelques concentrations mesurées en milieu marin sont en moyenne plus faibles (< 0,2-70 $\mu\text{g.g}^{-1}$). Pour ce qui est de l'estuaire de la Tamagawa, si des teneurs de 10 à 20 $\mu\text{g.g}^{-1}$ ont été mesurées dans la partie haute, elles ne varient qu'entre 0,5 et 2 $\mu\text{g.g}^{-1}$ dans la partie basse (Takada et Ogura, 1992).

Pays	Sites	Nombre d'échantillons	Concentration ($\mu\text{g.l}^{-1}$) moyenne et gamme	Référence
Grande Bretagne	Rivières Tean, Trent, Avon, Willow Brook	5	14 (8 - 19)	Waters et Garrigan (1983)
	- amont rejet station d'épuration	5	69 (11-173)	"
	- 0,5 à 1 km aval rejet station d'épuration	5	32 (7 - 95)	"
Allemagne	11 rivières	14	40 (10 - 90)	Matthijs et De Henau (1987)
Japon	Rivières Tama, No et Okhuri	10	357 (108 - 863)	Hon-Nami et Hanya (1980)
	Tama	1	128 -	Kikuchi et al. (1986)
	Fumida	1	11 -	"

Tableau 18 - Concentrations en LAS totaux dans les eaux douces.

Pays	Sites	Nombre d'échantillons	Concentration ($\mu\text{g.l}^{-1}$) moyenne et gamme	Référence
France	Estuaire de la Seine	-	23 (0 - 109)*	Cossa (1973)
	Rade de Brest	-	6 (0 - 39)*	"
	Estuaire de la Loire	-	12 (0 - 85)*	"
	Bassin de Marennes - Oléron	-	6 (0 - 65)*	"
Japon	Baie de Tokyo	7	- (< 3 - 14)	Hon-Nami et Hanya (1980)
	"	5	10 (0,8 - 30)	Kikuchi et al. (1986)
	Estuaire de la Tamagawa (Baie de Tokyo)	64	66 (1 - 144)	Takada et Ogura (1992)
Canada	Queensland Beach, Bridgewater estuary	-	- (0,0 - 1,0)*	Gagnon (1983)
	Port d'Halifax	-	- (3 - 60)*	"
	Proximité rejet effluent brut	14	69 (17 - 122)*	"

* Concentrations en anioniques totaux mesurés par une méthode globale

Tableau 19 - Concentrations en LAS totaux dans les eaux marines.

Pays	Sites	Nombre d'échantillons	Concentration ($\mu\text{g.g}^{-1}$)		Référence
			moyenne	gamme	
Japon	Rivière Tama	1	141	-	Kikuchi et al. (1986)
	Baie de Tokyo	4	-	(< 0,2 - 69)	"
	9 rivières (région de Tokyo)	21	107	(1 - 567)	Takada et Ishiwatari (1987)
	Estuaire de la Tamagawa	6	7	(0,5 - 24)	Takada et Ogura (1992)
Allemagne	11 rivières	14	16	(1 - 151)	Matthijs et De Henau (1987)

Tableau 20 - Concentrations en LAS totaux dans les sédiments fluviaux et marins.

4.1.2.2. Variations des LAS individuels

Les variations individuelles des LAS dans les eaux douces et les eaux de mer ont été étudiées par Hon-Nami et Hanya (1980), Waters et Garrigan (1983). Par comparaison avec les détergents commerciaux, Hon-Nami et Hanya (1980) ont observé des proportions plus importantes des composés en C_{10} et C_{11} dans les eaux douces et les eaux estuariennes. Considérant les isomères, ils ont constaté une diminution de la proportion des composés dont le groupement phényl est branché sur le second carbone de la chaîne alkyle, notamment le 2- C_{11} . Ces variations sont conformes aux effets attendus de la biodégradation : disparition plus rapide des homologues à chaîne longue et des isomères externes (Swisher, 1987). Waters et Garrigan (1983) ont aussi constaté dans les eaux douces une dégradation plus rapide des isomères externes. Cependant, ils ont observé que les homologues en C_{14} et C_{15} ne semblent pas se dégrader plus rapidement que ceux en C_{10} - C_{13} . Dans les eaux marines de la baie de Tokyo, les distributions observées sont différentes de celles logiquement attendues (Hon-Nami et Hanya, 1980). Les proportions en homologues C_{10} et C_{11} diminuent et celles en C_{12} et C_{13} augmentent en comparaison des proportions observées dans les eaux douces et estuariennes. Une expérience de biodégradation des LAS a été réalisée dans une eau prélevée en baie de Tokyo (Hon-Nami et Hanya, 1980) : la distribution des LAS au bout de 22 à 29 jours est similaire à celle observée *in situ*. Aucune hypothèse n'a été avancée pour expliquer ces variations.

4.1.2.3. Modélisation du devenir des LAS dans le milieu aquatique

Quelques travaux ont été menés sur la modélisation du devenir des LAS dans l'environnement (Tokai et Morioka, 1988 ; et références incluses). Des modèles mathématiques de type "BAWEMS" (*basin wide ecological models*) ont été utilisés dans la région de Tokyo pour prévoir le comportement des différents homologues de LAS (Tokai et Morioka, 1988). Ce type de modèle décrit la relation entre les apports en LAS et les concentrations observées dans le milieu naturel. Les équations de base du modèle sont définies à partir de l'hypothèse suivante : le devenir des LAS est déterminé par les processus de transport dus à l'advection et au mélange dans la colonne d'eau, par les processus de transfert aux interfaces des différents compartiments (eaux, sédiments...), et par les processus de transformation. La baie de Tokyo a été divisée en dix "boîtes" et cinq compartiments : eau de rivière, sédiment de rivière, couche d'eau de mer de surface, couche d'eau de mer de fond, sédiment marin. D'une manière générale, les proportions calculées des différents homologues de LAS dans chaque compartiment correspondent relativement bien à celles observées dans le milieu naturel.

4.1.2.4 Des hydrocarbures apparentés aux LAS : les alkylbenzènes linéaires (LAB)

Des hydrocarbures dont la structure est similaire à celle des LAS ont été analysés dans les effluents d'égouts et dans le milieu aquatique soumis à la pollution urbaine. Il s'agit des alkylbenzènes linéaires (LAB, de l'anglais *linear alkylbenzene*) qui possèdent une chaîne aliphatique linéaire sur laquelle se branche un cycle benzénique (Eganhouse *et al.*, 1983 ; Ishiwatari *et al.*, 1983 ; Takada et Ishiwatari, 1987 ; Valls *et al.*, 1989). Le fait que les isomères de LAB possèdent une distribution moléculaire similaire à celle des isomères de LAS suggère une origine commune de ces deux familles de composés. L'hypothèse la plus probable à la présence des LAB dans l'environnement est que ces derniers proviennent également des détergents contenant des LAS (Eganhouse *et al.*, 1983 ; Ishiwatari *et al.*, 1983). Les LAB sont en effet principalement utilisés pour la fabrication industrielle des LAS, ceux-ci résultant de leur sulfonation. Le rendement n'étant pas de 100 %, des LAB sont retrouvés dans les LAS commerciaux en proportions variant de 0,1 à 1 % (Ishiwatari *et al.*, 1983 ; Takada et Ishiwatari, 1987).

Les niveaux de concentration des LAB, d'une part dans les effluents urbains et les eaux superficielles et, d'autre part, dans les sédiments, sont regroupés dans les tableaux 21 et 22. Pour ce qui concerne les effluents, on constate que Takada et Ishiwatari (1987) trouvent des concentrations comprises entre 1 et 4 $\mu\text{g.l}^{-1}$, 0,008 et 0,15 $\mu\text{g.l}^{-1}$ respectivement pour des effluents traités et non traités, alors que Eganhouse *et al.* (1983) et Valls *et al.* (1989) trouvent des concentrations comprises entre 70 et 300 $\mu\text{g.l}^{-1}$ pour le même type d'échantillon. Cette différence n'est que partiellement expliquée par le fait que Takada et Ishiwatari (1987) n'ont analysé que les LAB particulières. Ces auteurs ont déterminé que dans des effluents non traités, le rapport LAB dissous/LAB particulières varie entre 1 et 3.

Pays	Sites	Nombre d'échantillons	Concentration ($\mu\text{g.l}^{-1}$)		Référence
			moyenne	gamme	
USA	Effluents épurés de la station JWPCP (Los Angeles)	11	149	78 - 303	Eganhouse et al. (1983)
Japon	Stations d'épuration de la région de Tokyo :	11	1,970	1,020 - 3,780*	Takada et Ishiwatari (1987)
	- effluents bruts	7	0,061	0,008 - 0,138*	
	- effluents épurés	5	0,249	0,037 - 0,721*	
Rivières de la région de Tokyo					
Espagne	Effluents de la station de Barcelone	-	74	± 26	Valls et al. (1989)

* LAB particulières uniquement

Tableau 21 - Concentrations en LAB totaux dans des effluents de stations d'épuration et en eau de rivière.

Pays	Sites	Nombre d'échantillons	Concentration (mg.kg^{-1} de poids sec)		Référence
			moyenne	gamme	
USA	Sédiments de surface (0 - 2 cm) en milieu côtier au voisinage de la station JWPCP (Los Angeles) :				Eganhouse et al. (1983)
	- à 6 km de l'émissaire	1	21,4	-	
	- à 13,5 km de l'émissaire	1	1,1	-	
Japon	Baie de Tokyo (0 - 30 cm)	1	1	-	Ishiwatari et al. (1983) Takada et Ishiwatari (1987)
	Rivières de la région de Tokyo	21	3,6	0,01 - 15,8	
	Estuaire de la Tamagawa	6	1,6	1,0 - 3,6	
Espagne	Sédiments de surface (0 - 2 à 5 cm) :				Valls et al. (1989)
	- littoral espagnol	5	1,2	0,1 - 3,6	
	- estuaire de la rivière Besos (Barcelone)	1	27,5	-	
- bassin des Baléares	1	ND	-		

* ND : non détectés.

Tableau 22 - Concentrations en LAB totaux dans des sédiments fluviaux et marins.

Le taux moyen d'élimination des LAB, dans les stations d'épuration de la région de Tokyo qui utilisent un traitement biologique, est de 97 % (Takada et Ishiwatari, 1987). Ce taux est comparable aux valeurs les plus importantes obtenues pour les LAS (tab. 9). De même que pour les LAS, la biodégradation et l'adsorption sur les particules sont les deux principaux processus qui permettent l'élimination des LAB. Par ailleurs, dans les effluents traités, les eaux de rivière ou les sédiments, une prédominance des isomères internes de LAB est observée par rapport aux isomères externes

(Eganhouse *et al.*, 1983 ; Takada et Ishiwatari, 1987) ; c'est une conséquence de l'attaque microbienne. Une dégradation plus rapide des isomères externes par rapport aux isomères internes de LAB a en effet été mise en évidence lors d'une expérience *in vitro* menée sur des effluents urbains non traités (Takada et Ishiwatari, 1990). Ce phénomène a été aussi observé pour les LAS. Dans les sédiments marins recevant un apport organique d'effluents urbains, les LAB peuvent être préservés sur une période de 10 à 20 ans. Les profils verticaux réalisés et l'estimation des vitesses de sédimentation ont permis de constater que des quantités significatives de LAB sont apparues aux environs de 1960, qui est l'époque à partir de laquelle l'usage intensif des LAS s'est développé (Eganhouse *et al.*, 1983).

Type d'échantillons	Nombre d'échantillons	Rapport LAS/LAB	
		moyenne	gamme
Détergents synthétiques	10	1550	460 - 2930
Matière particulaire d'effluents bruts	11	550	120 - 1170
Matière particulaire d'effluents épurés	7	8	4 - 13
Matière particulaire d'eau de rivière	5	29	12 - 75
Sédiments de rivière (cours supérieur et moyen)	8	46	27 - 120
Sédiments de rivière (cours inférieur)	13	22	5 - 79
Sédiment de la baie de Tokyo	1	1	-

Tableau 23 - Variation du rapport LAS/LAB dans des détergents synthétiques et des échantillons prélevés dans le milieu naturel.
D'après Takada et Ishiwatari (1987).

Des différences de comportement entre les LAB et les LAS ont cependant été mises en évidence (Ishiwatari *et al.*, 1987). Le rapport LAS/LAB dans les échantillons prélevés dans le milieu naturel est faible comparé à celui observé dans les détergents (tab. 23). Il décroît dans l'ordre suivant : détergents synthétiques >> matières en suspension d'effluents urbains >> matières en suspension d'eau de rivière-sédiments de rivière > sédiments marins. Une diminution du rapport LAS/LAB dans les sédiments de l'estuaire de la Tamagawa a aussi été observée (Takada et Ogura, 1992) ; ce rapport diminue de 7 à 0,4 de la partie supérieure à la partie inférieure de l'estuaire. Cette différence de comportement entre les deux espèces pourrait s'expliquer par la moins grande solubilité des LAB comparativement aux LAS. Cela faciliterait l'association des LAB avec la matière particulaire et contribuerait à les préserver de la biodégradation. Ishiwatari *et al.*, (1987) proposent d'utiliser le rapport LAS/LAB pour estimer le "temps d'exposition" des LAS dans le milieu naturel.

4.1.3. Les LAS dans les aérosols marins

La présence de tensio-actifs dans les aérosols marins a été étudiée sur le littoral méditerranéen (Sigoillot, 1987 ; Giovanelli *et al.*, 1988 et Loglio *et al.*, 1989). En plusieurs endroits, on a constaté un dépérissement de la végétation soumise aux embruns. Ce dépérissement, observé dans des zones urbaines et industrialisées et sur des espèces qui se développent habituellement en bord de mer, est apparu au cours d'une période relativement récente (Sigoillot, 1987). La recherche de

polluants organiques dans les aérosols a conduit à l'identification de tensio-actifs anioniques de type LAS, de non-ioniques à l'état de traces et aussi d'hydrocarbures d'origine pétrolière (Sigoillot, 1987). On a également observé que le rapport LAS/chlorure augmente quand on se rapproche des sources de pollution (Sigoillot, 1987). Au large du littoral marseillais, le rapport moyen LAS/chlorure (calculé sur 9 mois) est de $0,98 \times 10^{-3}$ à l'île de Port-Cros ; il s'élève à $3,5 \times 10^{-3}$ et $3,9 \times 10^{-3}$ respectivement dans la rade de Marseille et au niveau de Lavéra, à l'entrée du golfe de Fos (Sigoillot, 1987). Lors d'une étude menée en Italie dans la réserve naturelle de San Rossore, sur la côte tyrrhénienne, des rapports moyens SABM/chlorure de $2,9 \times 10^{-2}$ et $3,5 \times 10^{-2}$ ont été calculés respectivement en janvier et mars-avril 1986, et ceci en période de vents forts soufflant en direction du continent. Il est à noter que ce sont les anioniques totaux (substances actives au bleu de méthylène, SABM) qui ont été analysés, ce qui peut expliquer les valeurs environ 10 fois plus fortes que celles déterminées par Sigoillot (1987). Ces valeurs correspondent par ailleurs à une teneur d'environ $0,6 \text{ g.l}^{-1}$ de SABM dans les microgouttes des aérosols (Giovanelli *et al.*, 1988).

L'action néfaste des tensio-actifs sur la végétation est due au fait qu'ils provoquent la dissolution des cires cuticulaires des feuilles. Ceci permet aux sels marins, et éventuellement aux autres polluants présents, de pénétrer dans les tissus foliaires et d'entraîner des processus de nécroses (Gellini *et al.*, 1983 ; cités dans Giovanelli *et al.*, 1988). Il a été démontré expérimentalement qu'une teneur de $0,5 \text{ g.l}^{-1}$ de tensio-actifs synthétiques dans les aérosols entraîne des dommages importants à la végétation (Loglio *et al.*, 1989). Cependant, si dans le milieu naturel des teneurs comparables ont effectivement été mesurées, celles-ci concernent les anioniques totaux. Il serait donc très intéressant de déterminer spécifiquement les concentrations des LAS, et éventuellement des autres types de tensio-actifs synthétiques.

4.2. LES APE

4.2.1. Les APE dans les effluents urbains

4.2.1.1. Concentrations et variations des APE

Les concentrations en APE dans les effluents et les boues de station sont rapportées dans les tableaux 24 et 25. La plupart des travaux cités ont été réalisés par l'équipe de W. Giger de l'Institut fédéral suisse pour l'aménagement, l'épuration et la protection des eaux. Ces travaux ont été menés uniquement dans des stations utilisant un traitement biologique par boues activées. Les données ne concernent que les NPE (nonylphénols polyéthoxylés).

Composés	Sites (nombre)	Effluent brut		Effluent épuré		Référence
		nombre d'échantillons (*)	concentration ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	nombre d'échantillons (*)	concentration ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	
ΣNPE_n ($0 \leq n \leq 18$)	divers (5)	5	840 - 2250	6	30 - 370	Ahel et Giger (1985 b)
ΣNPE_n ($0 \leq n \leq 20$)	divers	39 (*)	400 - 2200	-	-	Ahel et al. (1986)
NP + NPE_1 + NPE_2	Dübendorf, Opfikon, Zürich	-	-	14	36 - 202	Stephanou et Giger (1982)
	Bülach, Fällanden, Niederglatt	-	-	7	ND (***)	
NP	divers (6)	8	21 - 57	6	1 - 14	Ahel et al. (1987)
NPE_1 + NPE_2	"	8	30 - 197	6	10 - 144	
NPE_1C + NPE_2C	"	8	< 1 - 17	6	71 - 330	

(*) échantillons ponctuels ou échantillons moyens sur 24 h.

(**) échantillons moyens sur 2 ou 24 h.

(***) non détecté ($< 10 \mu\text{g.l}^{-1}$).

Tableau 24 - Concentrations des APE (NPE) et de leurs intermédiaires de dégradation (NPEC) dans des effluents de station d'épuration utilisant les boues activées.

Pays	Composés	Type de boue	Nombre d'échantillons	Concentration (g.kg^{-1} en poids sec)		Référence
				moyenne	gamme	
Suisse	NP	anaérobies	30	1,01	0,45 - 2,53	Giger et al. (1984b)
		aérobies	8	0,28	0,08 - 0,5	
Grande-Bretagne	NP	anaérobies	6	1,38	0,05 - 4	Waldock et Thain (1986)
Suisse	NP	anaérobies	24	1,27	0,64 - 2,2	Brunner et al. (1988)
		aérobies	5	0,30	0,12 - 0,65	
Suisse	NPE_1	anaérobies	24	0,18	0,09 - 0,68	Brunner et al. (1988)
		aérobies	5	0,36	0,06 - 0,62	
Suisse	NPE_2	anaérobies	24	0,06	0,02 - 0,22	Brunner et al. (1988)
		aérobies	5	0,13	0,02 - 0,28	

Tableau 25 - Concentrations en nonylphénol (NP), nonylphénols mono (NPE_1) et diéthoxylés (NPE_2) dans les boues stabilisées de stations d'épurations.

Les effluents bruts, ou ceux qui ont subi une décantation primaire, ont des concentrations en NPE totaux comprises entre 800 et 2 500 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Des concentrations similaires, variant entre 70 et 2960 $\mu\text{g.l}^{-1}$ avec une moyenne de 500 $\mu\text{g.l}^{-1}$, ont été déterminées dans les effluents non traités de la ville de Sibenik (Croatie) qui sont directement rejetés dans l'estuaire de la Krka (Kvestak *et al.*, 1994). Les NPE représentent de 2 à 13 % du carbone organique dissous des effluents primaires (Ahel *et al.*, 1986). La distribution des homologues dans les effluents bruts est différente de celle observée dans les détergents. Alors que, dans les détergents, on observe une distribution de type Poisson, généralement centrée sur les NPE_9 et NPE_{10} (fig. 13), dans les effluents, la distribution devient bimodale ; les maximums sont centrés sur le NPE_1 ou le NPE_2 d'une part, et sur le NPE_7 d'autre part (fig. 14). Les processus de transformations (anaérobies) dans les réseaux de collecte des eaux usées sont

responsables des changements observés. Le NPE_1 , le NPE_2 et le NP sont présents dans les effluents bruts en concentrations individuelles non négligeables qui varient entre environ 20 et 100 $\mu\text{g.l}^{-1}$ (Ahel *et al.*, 1987). Le traitement primaire n'entraîne pas de baisse importante de la concentration en NPE (Ahel et Giger, 1985 b).

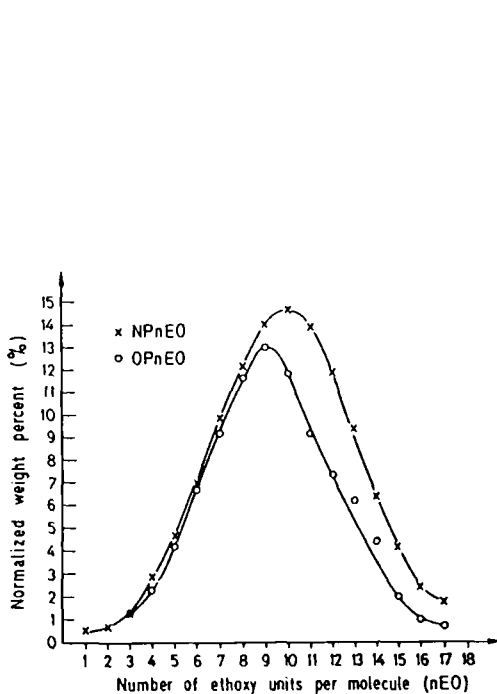


Figure 13 - Distribution pondérale des homologues d'APE dans des tensio-actifs commerciaux. *NPE* : Marlophen 810 ; *OPE* : Synperonic OP10. D'après Ahel *et al.* (1986).

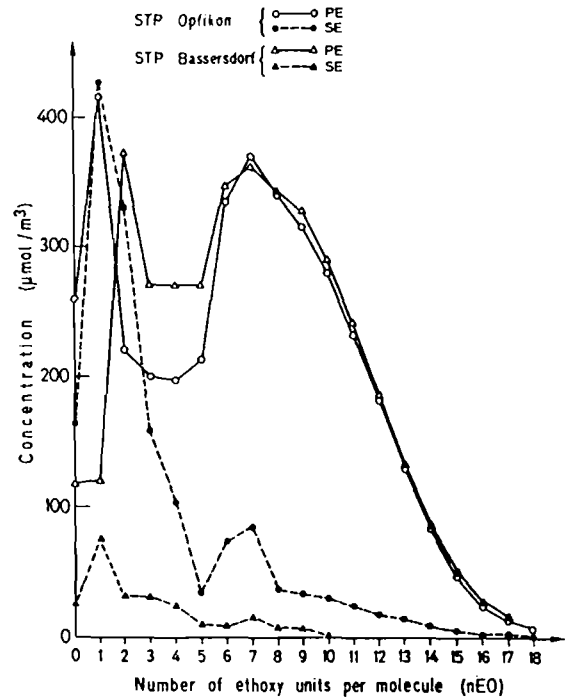


Figure 14 - Concentration des homologues de NPE dans les effluents primaires et secondaires de Bassersdorf et d'Opfikon, Suisse. *PE* : effluent primaire; *SE* : effluent secondaire. D'après Ahel *et al.* (1986).

Dans les effluents épurés par traitement secondaire, la concentration en NPE totaux varie entre 30 et 370 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Le traitement biologique entraîne ainsi une diminution importante de la concentration en NPE totaux. Le taux d'élimination, calculé pour quatre échantillons moyens prélevés sur 24 h, est d'environ 95 % (Ahel et Giger, 1985 b). Si l'on examine la distribution des NPE (fig. 14), on constate que le NP, le NPE_1 et le NPE_2 sont les homologues majoritaires, les NPE_n ($n > 3$) ayant été dégradés de manière importante. Les conditions dans lesquelles s'effectue le traitement d'épuration ont une influence sur la concentration en NP, NPE_1 et NPE_2 . Ainsi, pour des stations qui fonctionnent à forte charge en matière organique, dont une partie d'origine industrielle, la concentration en NP, NPE_1 et NPE_2 pris collectivement est importante (40-200 $\mu\text{g.l}^{-1}$) ; ces stations produisent un effluent épuré non nitrifié (Stephanou et Giger, 1982). Par contre, pour des stations qui fonctionnent à faible charge, la concentration en NP + NPE_1 + NPE_2 est peu importante ($< 10 \mu\text{g.l}^{-1}$) ; ces stations produisent des effluents épurés nitrifiés toute l'année (Stephanou et Giger, 1982). Le NPE_{1C} et le NPE_{2C} (acides nonylphénoxy-carboxyliques mono et diéthoxylés), qui sont des produits de dégradation aérobie des NPE_n , sont également détectés dans les effluents de stations. Leurs faibles concentrations dans les effluents bruts témoignent des conditions anaérobies qui règnent dans les réseaux de collecte des eaux usées. Par contre, la biodégradation des NPE_n au cours du traitement biologique a pour conséquence une augmentation de leur concentration dans les effluents épurés. Le taux d'élimination global des composés nonylphénolés, NPE_{1C} et NPE_{2C} compris, est nettement moins bon

que celui des NPE_n seuls. Pour quatre stations suisses, il varie entre 26 et 78 % (Ahel *et al.*, 1986). Il n'y a pas beaucoup de données sur la toxicité des NPE_1C et des NPE_2C . Il est cependant probable qu'en raison de leur plus grande hydrophilie, ils soient moins toxiques que le NPE_1 ou le NPE_2 (Ahel *et al.*, 1987). Enfin, la chloration des effluents entraîne la formation de dérivés halogénés des alkylphénols (APE) et de leurs dérivés (APEC). Dans l'effluent épuré chloré de la station de Palo Alto (Cal., U.S.A.), des dérivés chlorés et bromés d'octylphénols éthoxylés (OPE) ont été mis en évidence (Ball et Reinhard, 1985). Les espèces les plus abondantes sont le BR(OPE₂C), 0,5-19 $\mu\text{g.l}^{-1}$, et le Cl(OPE₂C), 0,5-8,7 $\mu\text{g.l}^{-1}$.

Les boues de station stabilisées anaérobiquement contiennent en moyenne des concentrations en NP voisines de 1 g.kg^{-1} , les concentrations maximales pouvant atteindre 4 g.kg^{-1} (tab. 25). Par contre, les boues stabilisées aérobiquement contiennent des teneurs moyennes beaucoup plus faibles (environ 0,3 g.kg^{-1}). Des concentrations relativement faibles ont aussi été déterminées dans les boues activées : 0,09 - 0,15 g.kg^{-1} (Giger *et al.*, 1984) et dans les mélanges de boues primaires et secondaires: 0,04 - 0,14 g.kg^{-1} (Giger *et al.*, 1984), 0,48 g.kg^{-1} (Waldock et Thain, 1986). Tous ces résultats suggèrent fortement que les conditions anaérobies favorisent la formation du NP à partir du NPE_1 et du NPE_2 . Les concentrations en NP dans les boues stabilisées sont supérieures d'un à deux ordres de grandeur à celles d'autres polluants organiques tels que les polychlorobiphényles, les hydrocarbures aromatiques (fig. 15). Seules les concentrations en LAS sont environ dix fois plus élevées ; ceci est "contrebalancé" par le fait que la toxicité du NP est environ dix fois supérieure à celle des LAS (Divo, 1976 ; Schöberl et Kunkel, 1977 ; Mac Leese *et al.*, 1981 ; cités dans Mac Evoy et Giger, 1985 a).

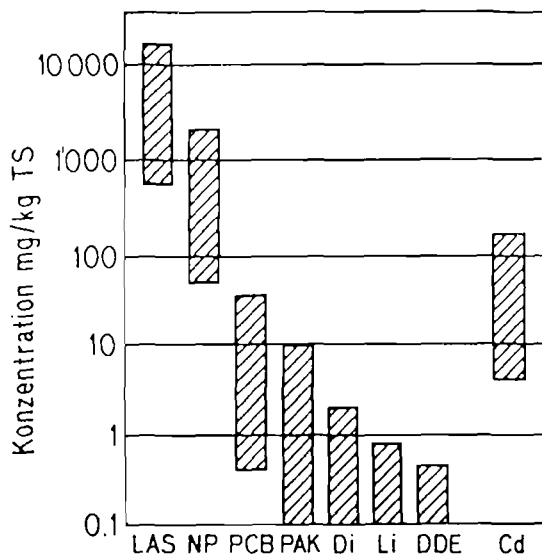


Figure 15 - Concentrations de divers polluants potentiellement toxiques dans les boues stabilisées.

LAS : alkylbenzènesulfonates linéaires,
 NP : nonylphénol, PCB : polychlorobiphényles,
 PAK : hydrocarbures polyaromatiques,
 Di : dieldrine, Li : lindane,
 DDE : bis (chloro-4 phényl) 1,1 dichloro
 2,2 éthène, (métabolite du DDT),
 Cd : cadmium.

D'après Giger *et al.* (1987).

4.2.1.2. Bilan du traitement des effluents urbains

Le flux de masse de NP et de NPE_1 pour la station de Zürich, qui traite un volume d'effluent d'environ 60 000 $\text{m}^3.\text{j}^{-1}$ pour une capacité de 240 000 équivalents habitants, a été calculé par Brunner *et al.* (1988), (fig. 16). Le flux d'entrée est respectivement de 1,2 et 1,76 kg.j^{-1} pour le NP et le NPE_1 . Il est relativement faible comparativement à celui des LAS totaux (172 kg.j^{-1}). Celui des NPE_n polyéthoxylés ($n > 3$), non spécifié par les auteurs, doit être beaucoup plus important. On constate que pour le NP et surtout le NPE_1 , le flux de sortie n'est pas du tout négligeable par rapport au flux d'entrée. Pour le NPE_1 , il est équivalent à celui des LAS totaux (1 kg.j^{-1}). La formation du NP et du NPE_1 , à partir des NPE_n à $n > 1$, est apparente dans les boues issues du décanteur primaire. Par ailleurs, la stabilisation anaérobie des boues entraîne une diminution du flux de NPE_1 , mais par contre une augmentation conséquente de celui en NP. Brunner *et al.* (1988) ont calculé que 190 t de

NP sont contenues dans les boues produites annuellement en Suisse. Ils ont également estimé que 50 % (en moles) des NPE présents dans les effluents bruts sont retrouvés dans les boues de station sous forme de NP. A titre de comparaison, on peut souligner que les LAS transférés dans les boues ne représentent que 15 à 20 % de la quantité présente dans les effluents bruts.

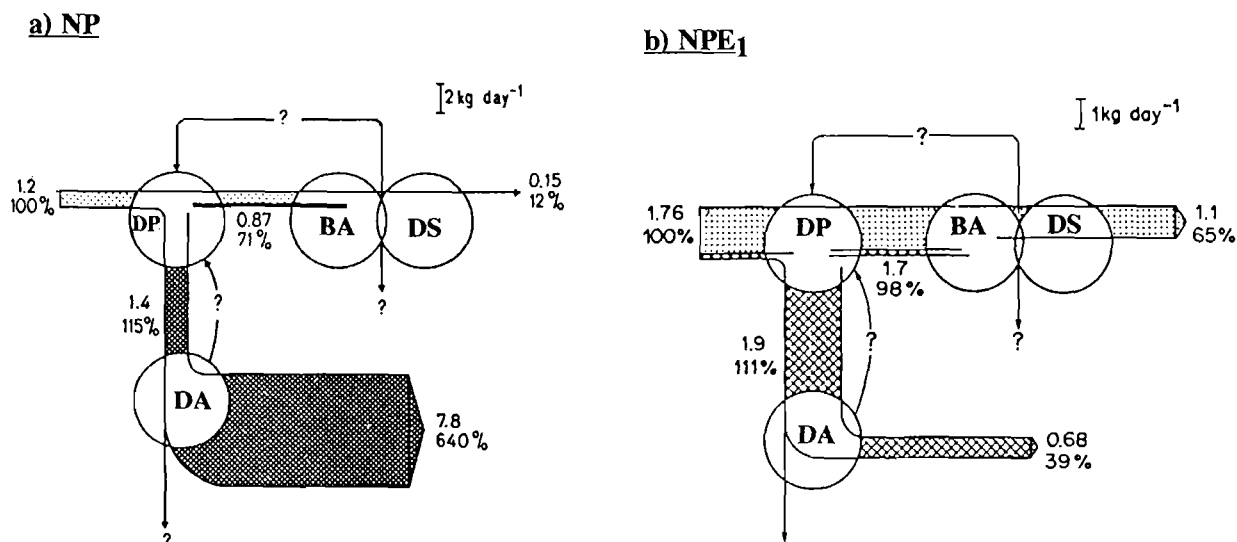


Figure 16 - Flux de masse (kg.j^{-1}) (a) du NP et du NPE_1 (b) à travers la décantation primaire (DP), le traitement par les boues activées (BA), la décantation secondaire (DS) et la digestion anaérobie (DA) à la station de Zürich-Glatt.
D'après Brunner et al. (1988).

4.2.2. Les APE dans le milieu aquatique naturel

Jusqu'à présent, les APE n'ont été que peu étudiés dans le milieu naturel (tab. 26). Les concentrations en NP, NPE_1 et NPE_2 ont été analysées au cours d'un suivi annuel dans la rivière Glatt (Suisse), qui reçoit les effluents d'une dizaine de stations d'épuration (Ahel *et al.*, 1984). A environ 6 km en aval du rejet de la station de Zürich, la concentration moyenne de ces trois composés pris collectivement est voisine de $30 \mu\text{g.l}^{-1}$. Par ailleurs, les profils longitudinaux mettent en évidence que les concentrations en NPE_1 et NPE_2 passent par un maximum. La diminution de concentration observée dans le cours inférieur de la Glatt indique que le NPE_1 et le NPE_2 subissent un ou des processus d'élimination (adsorption sur les particules et sédimentation, biodégradation). Par contre, la concentration en NP, après une légère augmentation, se stabilise à environ $2 \mu\text{g.l}^{-1}$, ce qui montre que ce produit a tendance à persister dans le milieu naturel. Le NPE_{1C} et le NPE_{2C} sont également présents dans les eaux de la rivière Glatt. La concentration de ces deux produits pris collectivement varie entre 2 et $116 \mu\text{g.l}^{-1}$, ce qui est relativement important (Ahel *et al.*, 1987). Dans les eaux éloignées de toute source de pollution (centre du lac Léman), les teneurs en NP, NPE_1 et NPE_2 sont très faibles, parfois inférieures à la limite de détection (Giger *et al.*, 1984 a). Dans les eaux de la baie de Vidy (le Léman), les teneurs maximales en NP, NPE_1 et NPE_2 ont été mises en évidence à 7,5 m de profondeur dans le panache de dilution du rejet de la station d'épuration voisine (Giger *et al.*, 1984a).

Pour ce qui est du milieu marin, Waldock et Thain (1986) ont mis en évidence une dilution très rapide du NP après un déchargement de boues stabilisées anaérobiquement dans la partie externe de l'estuaire de la Tamise. Immédiatement après le déchargement, la teneur en NP à 1 m de profondeur est de $9,5 \mu\text{g.l}^{-1}$; après 30 min, elle devient non détectable ($< 0,5 \mu\text{g.l}^{-1}$). Le renouvelle-

ment important des eaux sur le site choisi, qui entraîne une dispersion rapide des boues, permet d'expliquer ce résultat.

Des concentrations en NPE_n ($0 \leq n \leq 13$) variant entre 0,5 et 4,5 $\mu\text{g.l}^{-1}$ ont été déterminées dans les eaux de la lagune de Venise (Marcomini *et al.*, 1990). Celle-ci est soumise à des apports d'origine domestique et industrielle. Les concentrations les plus fortes ont été déterminées à proximité de la zone industrielle de Porto Marghera ; ceci confirme l'usage principalement industriel des NPE. Dans la même zone, la concentration dans le sédiment (0-5 cm) des NP, NPE_1 et NPE_2 pris collectivement varie entre 18 et 129 ng.g^{-1} (de poids sec), avec une valeur moyenne de 49 ng.g^{-1} . Les concentrations dans le sédiment superficiel (0,01 - 0,15 mm) sont plus importantes puisqu'elles varient entre 0,2 et 13,7 $\mu\text{g.g}^{-1}$, pour une valeur moyenne de 2,2 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Enfin, des teneurs de $0,25 \pm 0,15 \mu\text{g.g}^{-1}$ ont été déterminées dans les algues macrophytes de ce site (*Ulva rigida*) ; ces teneurs suggèrent que dans des eaux marines eutrophes et peu profondes, les algues macrophytes jouent un rôle important dans le comportement dynamique et l'accumulation des NPE au niveau du sédiment.

Composés	Sites	Nombre d'échantillons	Concentration ($\mu\text{g.l}^{-1}$)		Référence
			moyenne	gamme	
NP NPE_1 NPE_2	Rivière Glatt (aval de la station de Zürich, Suisse)	- - -	1,8 12,7 15,7	1,0 - 2,8 6,8 - 15,2 10,3 - 16,7	Ahel et al. (1984)
NP $NPE_1 + NPE_2$ $NPE_{1C} + NPE_{2C}$	Rivière Glatt (Suisse)	6 6 6	- - -	<0,5 - 4 <0,5 - 20,5 2 - 116	Ahel et al. (1987)
NP, NPE_1 , NPE_2	Lac Léman (centre) (Suisse)	-	-	$\leq 0,1$	Giger et al. (1984a)
NP NPE_1 NPE_2	Lac Léman (baie de Vidy) (Suisse)	2 2 2	- - -	$\leq 0,1 - 5,3$ 0,1 - 5,8 0,1 - 6,7	Giger et al. (1984a)
NPE_n ($0 \leq n \leq 13$)	Lagune de Venise (Italie)	20	1,8	0,5 - 4,5	Marcomini et al., 1990)
NPE_n ($0 \leq n \leq 16$)	Estuaire de la Krka (Croatie)				
	a) microcouche	3	-	3,9 - 17	Kvestak et al. (1994)
	b) Eaux saumâtres sus-jacentes	7	-	1,1 - 6,6	
	c) Eaux salées sous-jacentes	14	-	<0,1 - 0,7	

Tableau 26 - Concentrations en nonylphénol (NP), en nonylphénols mono, di et polyéthoxylés (NPE_1 et NPE_2 , et NPE_n), et en acides nonylphényléthoxycarboxyliques (NPEC) dans les eaux naturelles.

La répartition des NPE_n n'est pas forcément homogène dans la colonne d'eau. En effet dans l'estuaire fortement stratifié de la Krka (Croatie) et plus précisément au niveau du port de la ville de Sibenik (40 000 habitants), les NPE_n totaux, issus d'effluents non traités, sont en concentrations plus importantes dans les eaux saumâtres de surface que dans les eaux marines sous-jacentes (Kvestak *et al.*, 1984 ; et tableau 26). Ceci est très probablement à relier au comportement des rejets à leur sortie de l'émissaire. Il est à noter que les concentrations maximales (3,9 - 17 $\mu\text{g.l}^{-1}$) ont été obtenues dans la microcouche de surface et aussi à l'interface eau saumâtre- eau de mer (1,3 - 8,9 $\mu\text{g.l}^{-1}$). Ceci s'accorde bien avec la propriété de ces composés de s'accumuler aux interfaces (Kvestak *et al.*, 1994). L'influence de la biodégradation se traduit par une augmentation de la proportion en NPE_1 et NPE_2 dans les eaux estuariennes par rapport aux effluents, et aussi par une prédo-

minance des NPE₇, NPE₈ et NPE₉ en été au lieu du NPE₁₀ et NPE₁₁ en hiver. L'influence de la biodégradation semble néanmoins plus limitée que dans certaines eaux douces (Kvestak *et al.*, 1994). Les auteurs en concluent que les estuaires de type microtidal et les eaux côtières ne sont pas des barrières efficaces à la pénétration de ce type de polluants dans l'océan.

Δ

Δ Δ

Les méthodes d'analyse globale des tensio-actifs sont généralement faciles et rapides à mettre en oeuvre et se prêtent bien à des dosages de routine. Cependant, leur utilisation pour le dosage d'échantillons prélevés dans le milieu naturel est critiquable à deux titres. En premier lieu se pose le problème de l'étalonnage puisque la nature exacte des composés analysés est inconnue. L'utilisation d'un standard, arbitrairement choisi, conduit obligatoirement à une imprécision sur la mesure. Ceci est d'autant plus vrai que pour les non-ioniques, au sein d'une même famille, l'intensité de la réponse peut varier d'une façon importante d'un homologue à un autre. En second lieu, et c'est la critique majeure qu'on puisse faire, les méthodes d'analyse globale sont sensibles aux interférences dues à des produits autres que les tensio-actifs lessiviels. Le cas extrême est constitué par les méthodes polarographiques qui ne sont pas du tout sélectives. L'importance des interférences a aussi été constatée pour la méthode de dosage des anioniques par le bleu de méthylène ; c'est ainsi que dans les eaux faiblement polluées, la plus grande partie du signal est due aux composés organiques naturels qui interfèrent. Il est très probable, bien que ceci n'ait pas été étudié de manière exhaustive, qu'il en soit de même pour les autres méthodes d'analyse globale, notamment celles qui concernent les non-ioniques. Les méthodes d'analyse globale, très utiles pour des expériences en laboratoire sur des composés connus, ne peuvent être recommandées pour l'analyse d'échantillons issus du milieu naturel, particulièrement dans le cas des eaux de surface faiblement polluées.

Les méthodes d'analyse spécifique permettent de se focaliser sur une seule famille de tensio-actifs (LAS, APE) à la fois. Elles sont susceptibles de donner des informations sur la distribution des différents isomères et homologues. La CLHP a un pouvoir séparateur moins important que la CG. Les méthodes par CLHP sont néanmoins rapides et relativement simples à mettre en oeuvre. Elles conviennent bien à une utilisation de routine pour l'analyse de nombreux échantillons. Les méthodes par CG sont plus complexes en raison de phases supplémentaires de séparation, de dérivation éventuelle (LAS) avant injection. Elles conviennent bien pour l'analyse détaillée d'un petit nombre d'échantillons.

Enfin, la spectrométrie de masse utilisée seule permet d'identifier les différents composés d'un mélange de tensio-actifs, et ceci au moyen de plusieurs techniques d'ionisation récemment mises au point. Cependant, la quantification précise des homologues et isomères de tensio-actifs ne semble pour l'instant pas possible par ce type de méthode.

Dans les effluents bruts, les concentrations en LAS totaux varient entre environ 1000 et 10 000 $\mu\text{g.l}^{-1}$ et celles de NPE entre 800 et 2 500 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Dans les effluents épurés par traitement biologique, elles varient entre 10 et 1 000 $\mu\text{g.l}^{-1}$ pour les LAS et entre 10 et 400 $\mu\text{g.l}^{-1}$ pour les NPE. Le traitement biologique par boues activées permet, dans de bonnes conditions de fonctionnement, d'obtenir un taux d'élimination des LAS et des NPE totaux supérieur ou égal à 95 %. Dans le cas des NPE, si l'on prend en compte les produits de dégradation intermédiaires, la valeur de ce taux ne dépasse cependant pas 80 %. L'efficacité du traitement physico-chimique semble assez faible (45 % sur les anioniques totaux), mais elle n'a pas, à notre connaissance, été étudiée jusqu'à présent de manière approfondie.

Les comportements respectifs des LAS et des NPE lors du traitement par boues activées sont relativement différents. Pour ce qui est des LAS, 80 % (en moles) sont biodégradés, les 20 % restant

étant transférés dans les boues. Les LAS présents dans les boues ne sont pas dégradés lorsque celles-ci sont stabilisées anaérobiquement. Par ailleurs, la biodégradation des LAS entraîne une modification de leur distribution. Les homologues à chaîne longue et les isomères externes sont dégradés plus rapidement que les homologues à chaîne courte et les isomères internes. Les intermédiaires de dégradation des LAS que sont les acides sulfophénylcarboxyliques n'ont pas fait l'objet d'études quantitatives. Le transfert des NPE dans les boues est important puisqu'on estime qu'il contribue à l'élimination, sous forme de NP, de 50 % (en moles) des NPE présents dans les effluents bruts. La biodégradation des NPE_n (3 < n < 20) a pour conséquence la formation, d'une part, de NPE₁ et de NPE₂ et, d'autre part, de NPE₁C et de NPE₂C (acides nonylphényléthoxycarboxyliques). Le NPE₁C et le NPE₂C sont uniquement formés dans des conditions aérobies. Ils sont en concentrations plus importantes dans les effluents épurés que dans les effluents bruts. Par ailleurs, la biodégradation anaérobie du NPE₁ et du NPE₂ a pour résultat la formation de NP.

Les LAS et les différentes espèces nonylphénoliques (NP, NPE₁, NPE₂, NPE₁C et NPE₂C) ont été détectés dans les eaux douces recevant un apport d'effluents urbains. Les concentrations des LAS et des espèces nonylphénoliques prises collectivement sont du même ordre de grandeur (1-100 µg.l⁻¹). Dans les cas de pollution importante (apports d'effluents bruts), des concentrations de LAS, pouvant aller jusqu'à 900 µg.l⁻¹, ont néanmoins été mesurées.

Dans les eaux marines et les sédiments, les concentrations en LAS totaux se situent dans la gamme 0-100 µg.l⁻¹ et 0-500 µg.g⁻¹ (poids sec). Les quelques mesures de NPE en milieu marin recevant une pollution d'origine urbaine et industrielle, mettent en évidence des concentrations en NPE_n (0 ≤ n ≤ 16) inférieurs à 10 µg.l⁻¹.

Les LAS totaux sont ainsi éliminés de façon importante lors de leur transfert dans l'estuaire de la Tamagawa au Japon : 100 % du flux entrant en été, 80 % en hiver (Takada et Ogura, 1992). La biodégradation en est le principal processus responsable. Les concentrations en LAS sédimentaires diminuent également de l'amont vers l'aval (Takada et Ishiwatari, 1992). Le pourcentage d'élimination des NPE_n lors de leur transfert dans l'estuaire de la Krka (Croatie) n'a pas été déterminé, mais la biodégradation semble avoir un rôle relativement limité (Kvestak *et al.*, 1994). Par ailleurs, les NPE ont tendance à s'accumuler aux interfaces et notamment dans la microcouche de surface (Kvestak *et al.*, 1994). Il est cependant difficile de comparer les résultats des deux références précédentes, les sites d'étude étant différents. Pour mieux comprendre le comportement des LAS et des APE (NPE) en milieu estuarien et côtier, d'autres études seront nécessaires.

Les LAS et les espèces nonylphénoliques (NP, NPE₁, NPE₂, NPE₁C et NPE₂C) peuvent être utilisés comme traceurs de pollution urbaine. Les LAB (akylbenzènes linéaires), présents à l'état de traces dans les détergents commerciaux contenant des LAS, peuvent aussi être employés dans ce but puisqu'ils sont détectés dans les effluents de station d'épuration et les milieux aquatiques qui les reçoivent. Cependant, outre la dilution, les concentrations des différents produits cités ci-dessus sont affectées par la biodégradation. En raison de la toxicité potentielle des LAS et des NPE (APE) vis-à-vis de la faune et de la flore aquatique, de nombreux travaux ont été spécifiquement consacrés à cette question ; ils font l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE II

BIODÉGRADATION

SOMMAIRE

La biodégradation primaire, ou fonctionnelle, et la biodégradation totale, ou ultime, des tensio-actifs ont été étudiées au moyen de tests de laboratoire. Au niveau réglementaire, un taux de biodégradation primaire supérieur à 90 % est recommandé ; les composés ayant un taux inférieur à 80 % sont interdits. Aucun taux minimum de biodégradation totale n'est pour l'instant exigé. D'un point de vue expérimental, les tests les plus récents tendent à simuler le comportement des tensio-actifs dans un compartiment particulier du milieu aquatique. Ils sont encore largement à mettre au point.

Des taux de biodégradation primaire supérieurs à 90 % ont été en général obtenus pour les LAS et les APE, à l'aide des tests classiques. Par contre, les taux de biodégradation totale sont plus faibles : 65 à 95 % pour les LAS, 48 à 76 % pour les APE. Les mauvais résultats concernant la dégradation ultime des LAS ont été beaucoup discutés. Ils ont notamment été obtenus pour des concentrations initiales élevées, et avec les LAS comme seule source de carbone dans le milieu de culture. Ceci ne correspond pas aux conditions observées dans le milieu naturel. Aux faibles concentrations, les taux de biodégradation totale sont satisfaisants (> 90 %). Les APE semblent aussi pouvoir être dégradés totalement. Cependant, pour ces composés, on trouve un pourcentage plus important de métabolites peu biodégradables, ainsi qu'une adsorption plus importante sur les boues.

Des constantes de premier ordre ont été calculées pour la dégradation de faibles concentrations initiales en LAS. Les valeurs les plus élevées, 0,8 à 1,1 j⁻¹, ont été obtenues pour des eaux ou des sédiments possédant une microflore adaptée à la dégradation de la matière organique issue d'effluents.

La structure du groupement hydrophobe a une grande influence sur la biodégradation primaire des LAS et des APE. Plus ce groupement est linéaire, plus la biodégradation est aisée. La structure du groupement hydrophile a une moindre importance. La dégradation des LAS tend à suivre le "principe de la distance" (Swisher, 1963) : plus la longueur de la chaîne d'un homologue augmente, plus la dégradation tend à être rapide ; de même pour un même homologue, les isomères "externes" (dont le groupement hydrophile est proche d'une des extrémités de la chaîne alkyle) tendent à être dégradés plus rapidement que les isomères "internes". Cependant, ceci n'est pas toujours observé, notamment dans le cas de la biodégradation totale et aux faibles concentrations.

Les voies métaboliques de la dégradation totale des LAS sont connues dans leurs grandes lignes : oxydation d'un CH₃ terminal en groupement COOH, raccourcissement de la chaîne alkyle puis ouverture du cycle benzénique. Le groupement SO₃⁻ est transformé en SO₄²⁻ et relargué dans le milieu. On ignore si cette transformation se produit avant ou après l'ouverture du cycle benzénique.

La dégradation des APE n'est pas aussi connue que celle des LAS. Il est très probable qu'elle débute par l'attaque de la chaîne hydrophile. Ceci peut expliquer la prédominance des NPE₁ et des NPE₂ dans les effluents traités. Il apparaît que la dégradation totale des LAS et des APE requiert des capacités métaboliques variées et donc l'intervention d'une succession d'espèces bactériennes.

SUMMARY

Primary, or functional, biodegradation and total, or ultimate, biodegradation have been studied by means of laboratory tests. By law, a minimum primary biodegradation rate of 90 % is recommended ; compounds with a rate lower than 80 % are forbidden. Lower limit for total biodegradation is not yet required. From an experimental point of view, the most recent tests tend towards simulation of surfactant fate in a particular compartment of the natural environment. They are still largely perfectible.

Primary degradation rates higher than 90 % have been generally obtained for LAS and APE by means of classical tests. However, the total biodegradation rates are lower : 65 - 95 % for LAS, 48 - 76 % for APE. The bad results obtained for the ultimate degradation of LAS have been extensively discussed. They have been obtained with high initial concentrations and with LAS as the sole source of carbon in the culture medium. These conditions do not closely represent those in the environment. APE may also be totally biodegraded. A higher percentage of resistant metabolites and a more important adsorption on sludges are observed for these compounds.

First order constants have been calculated for degradation of low initial concentrations of LAS. High values ($0.8 - 1.1 \text{ d}^{-1}$) have been obtained in water and sediment which have a bacterial flora adapted to the degradation of sewage organic matter.

The structure of the hydrophobe group has a large influence on primary biodegradation of LAS and APE. The more this group is linear, the more the biodegradation is easy. The structure of the hydrophile group has little influence. Biodegradation of LAS obeys the "distance principle" (Swisher, 1963, 1987) : for homologues, the longer the alkyl chain is, the faster the degradation tends to be ; for isomers of the same homologue, "external" isomers (sulfophenyl group branched near one of the terminal CH_3 group) are more rapidly degraded than "internal" isomer. However, this is not always observed, especially for total biodegradation and at trace concentrations.

Metabolic pathways implicated in total biodegradation of LAS are generally understood : oxidation of one of the terminal CH_3 group into a COOH group, shortening of the alkyl chain and finally opening of the benzene ring. The SO_3^- group is transformed in ion SO_4^{2-} and released in the environment. It is not known whether this latter procedure takes place before or after opening of the benzene ring.

Biodegradation of APE is not known as well as that of LAS. Probably, this process begins by the shortening of the hydrophilic chain. This could explain the predominance of NPE_1 and NPE_2 in treated effluents. It appears that total biodegradation of LAS and APE necessitates varied metabolic capacities and then is brought about by a succession of bacterial species.

La biodégradation peut être définie comme la transformation par les organismes vivants de composés chimiques en produits plus simples. Dans le milieu naturel, la biodégradation est principalement l'oeuvre des micro-organismes et notamment des bactéries. Celles-ci peuvent utiliser, et donc dégrader, un nombre très important de composés organiques, d'une part pour la synthèse de leurs constituants cellulaires et, d'autre part, comme source d'énergie. Elles peuvent aussi transformer certains composés tout en utilisant d'autres produits pour assurer leurs besoins métaboliques. Ce processus est généralement désigné sous le nom de cométabolisme (Alexander, 1981). La faculté qu'ont les bactéries de dégrader des composés organiques variés résulte de leur structure relativement simple qui leur permet de faire évoluer leur capacité métabolique jusqu'à un point que ne peuvent atteindre les organismes supérieurs. Du point de vue chimique, la biodégradation se traduit principalement par un processus d'oxydation. Dans les études menées sur les tensio-actifs, différents termes couramment utilisés méritent d'être explicités. Ainsi, **la biodégradation primaire (ou fonctionnelle)** représente une oxydation ou une altération de la molécule de tensio-actif suffisante pour faire disparaître les caractéristiques spécifiques (propriétés tensio-actives, formation de mousse), ou pour supprimer la réponse à toute méthode analytique ne permettant de détecter que le tensio-actif non dégradé (Swisher, 1987). **La biodégradation ultime (ou totale)** correspond à la conversion complète de la molécule de tensio-actif en CO_2 , H_2O , sels inorganiques et composés issus des processus métaboliques bactériens (Swisher, 1987). La transformation de la matière organique en espèces inorganiques est appelée **minéralisation**. Swisher (1987) fait une distinction de sens entre la biodégradation ultime et la minéralisation totale car ce dernier terme implique une conversion complète des constituants de la molécule en espèces inorganiques y compris ceux que les organismes ont utilisés pour la synthèse de leur propre substance cellulaire. Enfin, la biodégradabilité est l'aptitude d'une substance à être biodégradée.

De nombreuses expériences ont été menées en laboratoire pour déterminer le taux et la vitesse de biodégradation des tensio-actifs, et notamment des LAS et des APE. La première partie du chapitre est une synthèse critique des résultats. On discute ensuite l'influence de la structure chimique sur la biodégradation primaire. Puis, les voies métaboliques de la biodégradation totale seront présentées.

1. TAUX ET VITESSES DE BIODÉGRADATION

1.1. Les tests de biodégradation ; principe et applications réglementaires

De nombreux tests ont été mis au point pour étudier en laboratoire la biodégradation des tensio-actifs ou des produits chimiques en général. Globalement, ils peuvent être divisés en deux catégories : les tests statiques et les tests dynamiques, (Sigoillot, 1987). Les seconds sont effectués en milieu renouvelé ce qui n'est pas le cas des premiers. Ces tests peuvent permettre d'étudier la biodégradation primaire ou totale. Dans le premier cas, on utilise une méthode d'analyse qui ne détecte que les molécules de tensio-actifs non dégradées (méthode au bleu de méthylène...) et, dans le second cas, une méthode permettant de mettre en évidence la minéralisation de la matière organique (mesure du carbone organique dissous (COD), du CO_2 , des cycles aromatiques...). La description détaillée des tests de biodégradation n'entrant pas dans le cadre de cette synthèse, on pourra se référer à Swisher (1987) pour plus de renseignements.

L'adoption de procédures d'étude normalisées de la dégradation des tensio-actifs a permis de fixer un taux de biodégradation primaire minimum des produits mis sur le marché. L'OCDE a été la première organisation internationale à mettre au point une telle procédure (OCDE, 1971). Celle-ci fait appel à deux types de tests : le **test de triage**, qui est un test statique, et le **test de confirmation**, qui est un test dynamique simulant la biodégradation dans une station d'épuration et

qui requiert l'utilisation d'une maquette de laboratoire (fig. 17). Le tensio-actif à tester est d'abord soumis au test de triage. Si le taux de dégradation atteint le niveau requis, il est accepté. Dans le cas contraire, il est soumis au test de confirmation et seuls les résultats de ce second test sont pris en considération pour le refus ou l'acceptation du produit concerné. L'OCDE a ainsi recommandé un taux de biodégradation primaire minimum de 80 %. La procédure décrite ci-dessus a été reprise par les législations nationales des pays industrialisés et au niveau européen. En France, la première réglementation dans ce domaine, qui entre dans le cadre de la loi sur l'eau du 16 décembre 1964, date du 25 septembre 1970 (décret n° 70-872). Elle a été modifiée en 1977 (décret n° 77-154) pour tenir compte des directives européennes. Pour la CEE, la réglementation concernant les agents de surface est basée sur les directives n° 73404 et 73405 du 22 novembre 1973. Ces directives ont été modifiées en 1982 (directives n° 82242 et 82243). D'une manière générale, tous ces textes interdisent la fabrication, la mise en vente et l'emploi de détergents renfermant des agents de surface anioniques et non-ioniques dont le taux de dégradation est inférieur à 90 %. Toutefois, compte tenu du degré de précision obtenu lors des tests, l'interdiction n'entrera en vigueur que si le taux de dégradation mesuré est inférieur à 80 %.

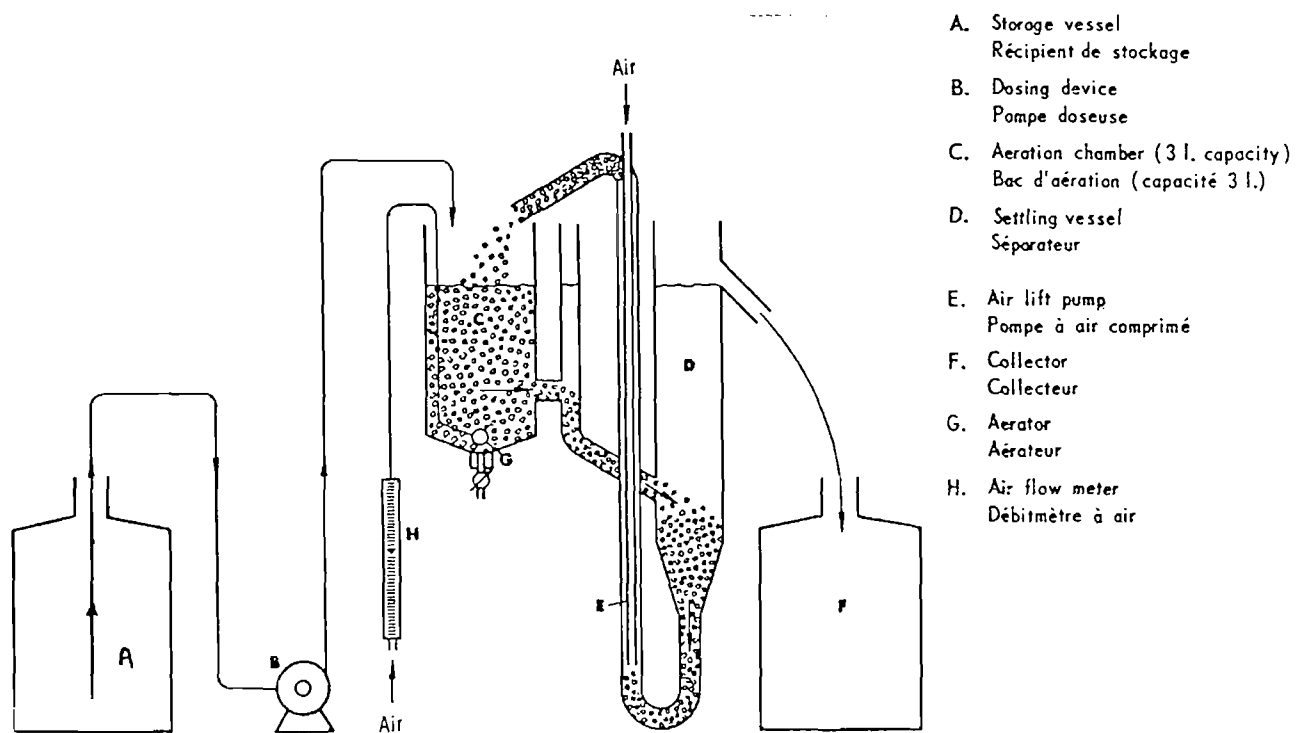


Figure 17 - Maquette de laboratoire utilisée pour le test de confirmation de l'OCDE.

Une procédure d'étude de la biodégradation totale a également été mise au point par l'OCDE (1981). Elle concerne non seulement les tensio-actifs, mais aussi tous les autres produits chimiques. On peut toutefois signaler que la mise au point de cette procédure n'a pas entraîné la promulgation de loi ou de disposition réglementaire concernant un taux de biodégradation total minimum. Brièvement, les tests de dégradation utilisés peuvent être classés en trois catégories.

- **Les essais de biodégradabilité immédiate** dans lesquels la possibilité de biodégradation et d'acclimatation est limitée dans le temps.

- **Les essais de biodégradabilité intrinsèque** qui mettent en contact pendant un temps important le composé étudié et les micro-organismes. Des conditions favorisant la biodégradation sont utilisées, comme par exemple une biomasse importante par rapport à la quantité de produit à dégrader.

- **Les essais de simulation** qui fournissent une idée du taux de dégradation, dans quelques conditions d'environnement bien déterminées (traitements biologiques dans les stations d'épuration, eau de rivières...). Ces essais sont encore largement à mettre au point. On peut signaler toutefois **l'essai à unités couplées** simulant le traitement biologique et qui requiert l'utilisation du même système à boues activées que le test de confirmation (fig. 17).

Un produit chimique dont on veut étudier la biodégradation est d'abord soumis à un essai de biodégradabilité immédiate. Un résultat positif (taux de dégradation supérieur à 60-70 % selon la méthode d'analyse utilisée) indique que le produit peut être considéré comme dégradé dans l'environnement. Un résultat négatif implique qu'il doit être soumis à des essais de biodégradabilité intrinsèque. Dans ce dernier cas, un résultat positif indique que le produit étudié ne persistera pas indéfiniment dans l'environnement. Un résultat négatif indique que le produit peut être considéré comme persistant. Par ailleurs, pour tout produit chimique, sur la base des renseignements disponibles sur sa distribution dans le milieu naturel et sur sa toxicité potentielle, on peut identifier le ou les compartiments de l'environnement qui sont les plus exposés. On peut alors réaliser des essais de simulation pour étudier la biodégradation dans le ou les milieux concernés.

1.2. Taux et vitesses de biodégradation des anioniques et des non-ioniques ; critiques des tests

De nombreuses études ont été menées sur la biodégradation des tensio-actifs dans des conditions de laboratoire. Les tableaux 27 et 28 rassemblent les pourcentages de dégradation de différents tensio-actifs anioniques et non-ioniques. Ces pourcentages ont été déterminés à l'aide des tests de l'OCDE simulant le processus de dégradation par les boues activées. On peut préciser que, pour les références citées, les concentrations initiales de tensio-actifs sont, pour la plupart d'entre elles, comprises entre 10 et 40 mg.l⁻¹ et que le temps de résidence de l'effluent dans la cuve contenant les boues activées est de 3 ou 6 heures. Pour ce qui est des anioniques, on constate que le tétrapropylbenzènesulfonate (alkylbenzène à chaîne alkyle ramifiée) présente un taux de biodégradation primaire équivalent à celui de la biodégradation totale (environ 40 %).

Tensio-actif	Pourcentage moyen de biodégradation primaire	Pourcentage moyen de biodégradation totale			Référence
		SDBM ⁽¹⁾	COD ⁽²⁾	DCO ⁽³⁾	
Tétrapropylbenzènesulfonate	36	-	41	-	Fischer et Gerike (1975)
LAS	90-95	-	66-94	-	
Alkylsulfate (C ₁₂)	99	-	96-107	-	
Alkylsulfonate (C ₁₂ -C ₁₄)	98	85-90	-	-	Schöberl et Bock (1980)
LAS (C ₁₀ -C ₁₃)	96	70	65	80	
Alkylsulfonate (C ₁₇)	-	93	-	-	Gerike et Jasiak (1986)
Alkylsulfate (C ₁₂ -C ₁₄)	-	97	-	-	
Alkylpolyéthoxysulfate (C ₁₂ -C ₁₄)	-	89-99	-	-	
LAS	-	73	-	-	

(1) SDBM : substances actives au bleu de méthylène.

(2) COD : carbone organique dissous.

(3) DCO : demande chimique en oxygène.

Tableau 27 - Pourcentages moyens de biodégradation de divers tensio-actifs anioniques déterminés à l'aide du test de confirmation (biodégradation primaire) et du test à unités couplées (biodégradation totale) de l'OCDE.

Une proportion importante de ce composé n'est pas minéralisée et en plus n'est même pas modifiée par l'action bactérienne. Les anioniques de types alkylsulfate, alkylsulfonate, alkylpolyéthoxysulfate, d'une part, et les LAS, d'autre part, sont largement affectés par la biodégradation primaire avec des taux supérieurs à 90 %. Les premiers sont minéralisés (biodégradation totale) généralement à plus de 90 %. Par contre, les LAS le sont en proportions plus variables, de 65 à 95 %. Les non-ioniques de type NPE présentent un taux de biodégradation primaire supérieur à 90 %. Toutefois, leur taux de biodégradation totale est en deçà de 80 % (48 à 76 %, tab. 28).

Tensio-actif	Pourcentage moyen de biodégradation primaire	Pourcentage moyen de biodégradation totale		Référence
		COD ⁽¹⁾	DCO ⁽²⁾	
NPE ₉	97	48	49	Fischer et Gerike (1975)
NPE ₁₀	> 90	-	69-78	
NPE ₉	> 90	76	-	Schöberl et Bock (1980)
NPE ₁₀	-	59	-	Gerike et Jasiak (1986)

⁽¹⁾ COD : carbone organique dissous.

⁽²⁾ DCO : demande chimique en oxygène.

Tableau 28 - Pourcentages moyens de biodégradation des nonylphénols polyéthoxylés déterminés à l'aide du test de confirmation de l'OCDE (biodégradation primaire) et du test à unités couplées (biodégradation totale).

Le problème de la dégradation ultime des LAS a été beaucoup discuté. Pitter et Fluka (1979) citent les taux de dégradation totale des LAS déterminés par différents auteurs qui n'ont pas tous utilisés le type de test ci-dessus mentionné. Ces taux varient amplement : 12 - 94 % en demande chimique en oxygène (DCO), 13 - 97 % en COD. Au cours de leurs propres expériences, Pitter et Fluka (1979) obtiennent, au bout de 12 jours et pour différentes concentrations en LAS (25, 50 et 65 mg.l⁻¹), un pourcentage de dégradation compris entre 53 et 73 % (COD, DCO, mesure de l'absorbance en ultraviolet (UV)). Ils observent que la dégradation est rapide au cours des cinq premiers jours, mais qu'ensuite elle se ralentit et tend à s'arrêter. Ils avancent l'hypothèse de la formation de produits intermédiaires relativement stables et arrivent à la conclusion que la dégradation ultime des LAS est discutable.

Swisher (1981) a repris la discussion amorcée par Pitter et Fluka (1979). Il apporte des arguments en faveur d'une biodégradation ultime et quasi complète des LAS dans le milieu naturel. Les principales raisons à la divergence des résultats donnés dans la littérature se trouvent dans les conditions expérimentales utilisées. Swisher remarque ainsi que lorsqu'une quantité significative des intermédiaires de dégradation n'est pas minéralisée, les expériences correspondantes sont toujours réalisées à l'aide d'un milieu de culture synthétique (les LAS étant la seule source de carbone et d'énergie) ou sous d'autres conditions limitantes quant au développement bactérien. Par contre, lorsqu'une dégradation importante est constatée, les conditions expérimentales se rapprochent plus de celles observées dans le milieu naturel. Ainsi des taux de biodégradation totale des LAS ne dépassant pas 45 à 75 % ont été déterminés lorsqu'un milieu de culture synthétique est utilisé ; par contre des valeurs supérieures à 90 % ont été obtenues dans des eaux de rivière (références citées dans Swisher, 1981). De même, dans les systèmes à flux continu ou semi-continu utilisant les boues activées, les taux de dégradation sont généralement compris entre 75 et 90 % (Swisher, 1981, et références incluses). Ces taux sont similaires à ceux d'autres composés organiques (extraits de viande, peptone) initialement ajoutés dans le milieu à titre de sources supplémentaires de carbone et

d'énergie. Des conditions défavorables telles qu'une concentration en LAS trop importante, un débit d'effluent trop grand, une mauvaise adaptation des boues au produit à dégrader, peuvent diminuer de façon notable le taux de dégradation.

Les LAS peuvent ainsi être dégradés totalement. La recherche d'intermédiaires de dégradation résistants ("recalcitrant metabolites") a cependant mis en évidence que de 4 à 6 % de la quantité initiale de LAS n'est pas dégradée (Gerike et Jasiak, 1986). L'explication avancée est que les composés non dégradés ne sont probablement pas des métabolites résistants mais des impuretés difficilement dégradables initialement présentes dans le mélange technique de LAS utilisé ; ces impuretés peuvent être des indanes, des sulfones substitués (Gerike et Jasiak, 1986). De même, les APE semblent pouvoir subir une dégradation ultime ; cependant, pour le NPE₁₀, les métabolites résistants représentent entre 4 et 9 % de la concentration initiale ; ce pourcentage ne tient pas compte de la fraction qui a pu éventuellement être adsorbée sur les boues activées (Gerike et Jasiak, 1986).

Les tests de biodégradation en laboratoire rendent possible la détermination de la biodégradabilité d'un tensio-actif donné. Cependant, à cause des conditions artificielles utilisées (concentrations élevées du produit à dégrader, inoculums contenant une population bactérienne de diversité métabolique limitée...), ils ne permettent pas de prévoir le comportement de ce tensio-actif dans un milieu particulier tel qu'une eau de rivière, un eau de mer côtière, un sédiment...

Des études récentes ont été menées sur la biodégradation de faibles teneurs en LAS (10-100 $\mu\text{g.l}^{-1}$) comparables à celles habituellement rencontrées dans le milieu naturel (Larson et de Henau, 1988 ; Larson et Meier, 1988). La biodégradation de molécules marquées au ^{14}C au niveau du cycle benzénique, a ainsi été étudiée dans des eaux et des sédiments de rivière et d'estuaire. Outre le taux, la vitesse de biodégradation a aussi été déterminée. Celle-ci est en effet le paramètre principal qui contrôle le niveau de concentration du tensio-actif dans le milieu étudié. La biodégradation des LAS a pu être décrite par des cinétiques de premier ordre et des constantes de vitesse ont été déterminées (tab. 29). Les valeurs obtenues indiquent que les LAS sont aisément dégradables notamment en eau douce ($k = 0,83 \text{ j}^{-1}$) ou dans les sédiments fluviaux ($k = 1,11 \text{ j}^{-1}$). Les prélèvements ont toutefois été réalisés en aval d'un rejet d'effluent. Pour des eaux et des sédiments prélevés en amont, la biodégradation est beaucoup plus lente. Ceci est très probablement dû à l'absence d'une flore bactérienne adaptée à la dégradation des LAS. Peut-être ceci explique-t-il aussi les plus faibles valeurs obtenues en milieu estuarien. Enfin, toujours pour les LAS, on peut rappeler la valeur élevée du taux d'élimination qui a été calculé par Takada et Ogura (1992) lors de leur transfert dans l'estuaire de la Tamagawa au Japon : 100 % en été et 80 % en hiver.

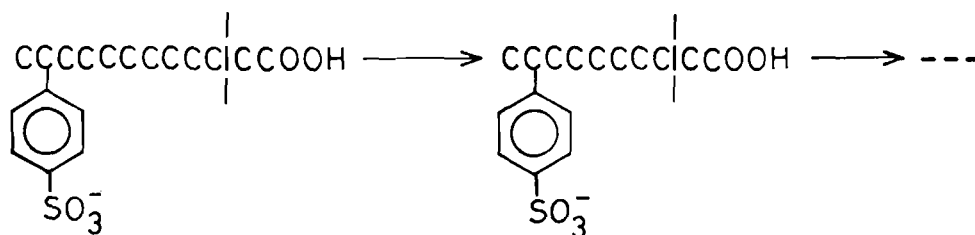
Site de prélèvement	Nature de l'échantillon	Constante k (j^{-1})
Rivière Rapid Creek, Dakota du Sud, USA	Eau	0,83
	Sédiment	1,11
Estuaire de la rivière Newport, Caroline du Nord, USA	Eau	0,10
	Sédiment	0,11

Tableau 29 - Constantes moyennes de vitesse de biodégradation d'un mélange de LAS (C10 - C14) dans des eaux naturelles et des sédiments.

D'après Larson et De Henau (1988).

La vitesse de biodégradation des APE n'a pas, à notre connaissance, été étudiée par ce type d'expérience. On peut néanmoins citer quelques valeurs déterminées pour des molécules de type AE

Par la suite, la chaîne alkyle est raccourcie par β -oxydation, deux atomes de carbone étant éliminés à chaque fois :



La diminution de la chaîne alkyle peut aussi s'effectuer par α -oxydation, un atome de carbone étant alors éliminé à chaque fois. Ce processus semble beaucoup plus rare. Lors de certaines études en laboratoire, un certain délai a pu être mis en évidence entre la disparition de la réponse au bleu de méthylène et l'attaque du cycle benzénique. Ce délai est dû à l'accumulation dans le milieu de différents acides sulfophénylcarboxyliques à chaîne courte, issus de la dégradation des isomères de LAS. Ces produits sont appelés par Swisher (1987) des "intermédiaires-clefs". La gamme de bactéries habituellement présente dans le milieu non pollué n'a pas la capacité de dégrader ces composés. Une certaine période d'adaptation est nécessaire avant que la dégradation ne se poursuive (Painter et Zabel, 1988). Par ailleurs, l'autre carbone terminal de la chaîne alkyle peut aussi être oxydé. Ceci conduit à la formation d'acides sulfophényldicarboxyliques. Sur la figure 18 est représenté le schéma de la dégradation des isomères de LAS en C_{11} et C_{12} proposé par Heyman et Molof (1968). Ce schéma est très probablement la voie métabolique principale. D'autres voies de dégradation ne sont cependant pas à exclure.

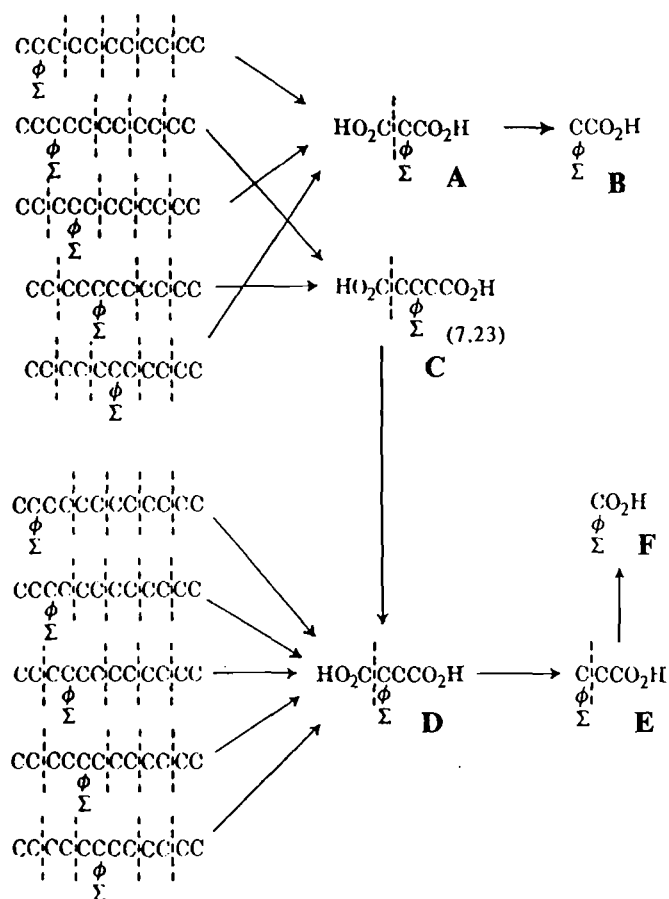


Figure 18 - Dégradation de la chaîne alkyle

des homologues de LAS en C_{11} et C_{12} .

A : acide sulfophénylmalonique.

B : acide sulfophénylacétique.

C : acide sulfophénylglutarique.

D : acide sulfophénylsuccinique.

E : acide -sulfophénylpropionique.

F : acide sulfobenzoïque.

ϕ : cycle benzénique ; Σ : groupement SO_3^-

D'après Swisher (1987), selon Heyman et Molof (1968).

Une fois la chaîne alkyle métabolisée, le cycle benzénique est ouvert et dégradé tandis que le groupement sulfonate est relargué dans le milieu sous forme de sulfate inorganique. Il n'y a actuellement aucune indication permettant de savoir lequel de ces deux processus se produit le premier (Painter et Zabel, 1988). Différentes observations expérimentales indiquent cependant que la désulfonation est peu probable, ou du moins très rare, en début de dégradation, c'est-à-dire avant ou simultanément à l'oxydation de la chaîne alkyle (Swisher, 1987). La dégradation du cycle aromatique débute par la formation de dérivés du catéchol. Un exemple de voie de dégradation est donné figure 19. Pour l'exemple donné, on suppose que la désulfonation se produit avant l'ouverture du cycle.

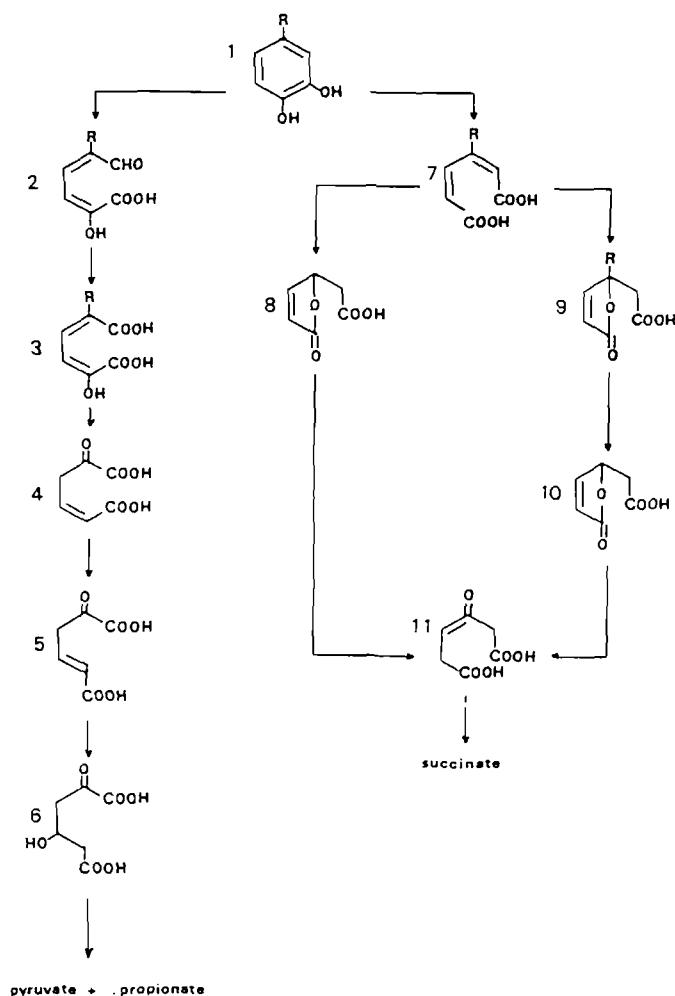


Figure 19 - Ouverture du cycle aromatique selon les voies ortho et méta.

- 1** : 3,4 dihydroxyphényl carboxylate (homologue du catéchol).
2 : semialdéhyde 2-Hydroxy, 5-carboxy muconique.
3 : acide 2-hydroxy, 5-carboxy cis, cis muconique.
4 : acide céto-1, ène-4 adipique cis.
5 : acide céto-1, ène-4 adipique trans.
6 : acide céto-1, hydroxy-4 adipique.
7 : acide 3-carboxy-cis, cis muconique.
8 : muconolactone.
9 : 4-carboxy muconolactone.
10 : 3-oxoadipique éno-lactone.
11 : acide β -céto adipique.

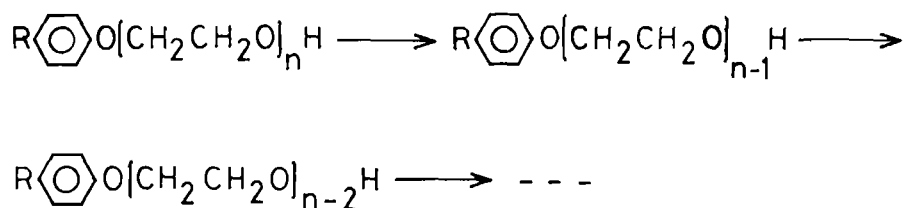
D'après Sigoillot (1987).

3.2. Les APE

La dégradation totale des non-ioniques éthoxylés, et en particulier des APE, n'est pas aussi bien connue que celle des LAS. Seul le début de ce processus a été décrit précisément. La dégradation bactérienne peut débiter de trois manières différentes (Swisher, 1987) :

- par fission centrale. Le groupement hydrophile et le groupement hydrophobe sont alors séparés et dégradés indépendamment l'un de l'autre.
- par attaque de l'extrémité libre de la chaîne hydrophobe. La biodégradation se traduit dans un premier temps par un raccourcissement de cette chaîne.
- par attaque de l'extrémité libre de la chaîne hydrophile. Celle-ci est alors dégradée en premier.

La fission centrale a été observée notamment lors de la dégradation des alcools primaires éthoxylés à chaîne hydrophobe linéaire. L'attaque de la chaîne hydrophobe a été notamment mise en évidence pour les composés précédents, ainsi que pour les autres catégories d'alcools éthoxylés (alcools secondaires, à chaîne ramifiée ou non). Enfin l'attaque de la chaîne hydrophile a été le plus souvent observée dans le cas des APE à chaîne hydrophobe ramifiée, ce qui est le cas des APE commerciaux. Dans ce dernier cas, la réaction est du type :



Un groupement éthoxyle est éliminé à chaque fois. Les homologues à chaîne courte sont plus résistants que ceux à chaîne longue. Aussi, dans les premiers temps de la dégradation, ils peuvent s'accumuler dans le milieu. Pour les NPE, l'accumulation de NPE₂ lors de la dégradation d'homologues à chaîne longue a été mise en évidence (Rudling, 1972, 1974 ; Geiser, 1980 ; cités dans Swisher, 1987). Des concentrations importantes en NPE₂, mais aussi en NPE₁, ont été déterminées dans les effluents d'égout (Ahel *et al.*, 1987). Au cours des expériences menées en laboratoire, aucune formation notable de NP (nonylphénol) n'a été observée. Cependant, de fortes concentrations de ce produit ont été observées dans les boues de station stabilisées aérobiquement et surtout anaérobiquement (Giger *et al.*, 1984). Il a été suggéré que la formation de NP à partir de NPE₁ et de NPE₂ est favorisée par des conditions anaérobies mésophiles (Giger *et al.*, 1984 b).

Le mécanisme responsable de la diminution de la chaîne éthoxyle n'a pas été identifié avec précision. Il se peut qu'il soit uniquement hydrolytique ou qu'il soit en plus oxydatif. Dans ce dernier cas, des intermédiaires de type carboxyliques sont susceptibles d'être formés. Dans le cas des NPE, la formation de NPE₂C (C₉H₁₉OCH₂CH₂OCH₂COOH), intermédiaire probable de la dégradation de NPE₂ en NPE₁, a été mise en évidence (Brüschweiler, 1982, 1983 ; cité dans Swisher, 1987). Par ailleurs, le NPE₁C et le NPE₂C ont été identifiés dans les effluents urbains ayant subi un traitement biologique (Ahel *et al.*, 1987). Par contre, les NPE_nC avec n supérieur à 3 n'ont pas été mis en évidence, probablement à cause de leur dégradation plus rapide.

Les étapes suivantes de la dégradation semblent moins bien connues. On peut supposer que les produits de type NPE₁C, NPE₂C, NP, se dégradent de la même façon que les composés de type alkylbenzène : oxydation de la chaîne alkyle dans un premier temps, puis ouverture du cycle benzénique.

De nombreuses études ont été réalisées dans le but d'isoler et d'identifier les espèces bactériennes responsables de la dégradation des tensio-actifs. Swisher (1987), se référant aux résultats publiés dans la littérature, cite environ 90 espèces capables de se développer à partir des tensio-actifs. Beaucoup d'entre elles sont communément trouvées dans le milieu naturel. Elle appartient notamment aux genres *Pseudomonas*, *Aerobacter* et *Alcaligenes*. Les genres *Flavobacterium*, *Micrococcus* et *Bacillus* ont aussi été cités pour la dégradation des LAS (Cabridenc, 1988). Des bactéries capables de dégrader les LAS et appartenant aux genres *Pseudomonas* et *Alcaligenes*, ou apparentées aux genres *Oceanospirillum* et *Altéromonas* ont été isolées dans des eaux littorales méditerranéennes (Sigoillot, 1987).

D'un point de vue général, il apparaît que les cultures mixtes (plurisécifiques) possèdent un potentiel de dégradation supérieur aux cultures pures (monosécifiques). La biodégradation totale d'une molécule de tensio-actif, notamment de type LAS ou APE, nécessite des capacités métabo-

liques variées rarement rencontrées à la fois chez une seule espèce. **Ceci explique que la biodégradation ultime est en réalité l'oeuvre d'une succession d'espèces.** Enfin, il apparaît qu'au voisinage des rejets d'effluents urbains, on peut trouver une microflore adaptée à la dégradation des tensio-actifs ; ceci n'est pas le cas dans les eaux peu ou non polluées (Sigoillot, 1987).

Δ
Δ Δ

Les tests de dégradation habituellement utilisés ont mis en évidence que les molécules de LAS et d'APE peuvent être modifiées par l'action bactérienne puisque leur biodégradation primaire est supérieure à 90 %. Ces molécules sont également susceptibles d'être dégradées de façon ultime. Les taux de dégradation obtenus sont plus faibles et variables selon les conditions expérimentales (45 - 95 %). Les mauvais résultats observés lors de certaines expériences apparaissent dus aux conditions artificielles utilisées (concentrations en tensio-actifs importantes, populations bactériennes à diversité métabolique limitée...). On peut souligner que, pour être menée jusqu'à son terme, la dégradation des LAS, et surtout celle des APE, nécessite une adaptation de la flore bactérienne. Des expériences menées sur la biodégradation ultime des LAS, avec de faibles concentrations, ont montré que ces produits sont dégradables de manière relativement rapide, et ceci par une microflore adaptée à la dégradation de matière organique issue d'effluents urbains. C'est aussi le cas de composés non-ioniques de type alcools éthoxylés (AE).

La structure du groupement hydrophobe a une grande influence sur la biodégradation primaire. Plus ce groupement est ramifié et plus la biodégradation est difficile. La biodégradation primaire des LAS obéit au principe de la distance (biodégradation supérieure pour les homologues à longue chaîne alkyle et pour les isomères "externes"). Ce ne semble pas être le cas pour la biodégradation totale de ces produits, du moins lorsque ceux-ci sont en faible concentration ; ce dernier point reste encore à élucider.

Les voies métaboliques de la dégradation totale des LAS sont à peu près entièrement connues. Il a été mis en évidence que les acides sulfophénylcarboxyliques sont des composés intermédiaires de la dégradation des LAS. Ces composés ne semblent pas de nature persistante.

La dégradation des APE est moins bien connue. Seule la première partie de la dégradation (oxydation de la chaîne hydrophile) a été décrite précisément dans la littérature. Les intermédiaires de dégradation des APE (APE₁, APE₂, et leurs dérivés carboxyliques) sont par contre relativement résistants à la dégradation. A l'inverse des intermédiaires de dégradation des LAS, ils sont également plus toxiques que les composés de départ. Leur vitesse de dégradation dans le milieu naturel n'a semble-t-il pas encore été étudiée de manière exhaustive.

CHAPITRE III

ÉCOTOXICOLOGIE

SOMMAIRE

Ce chapitre traite des données relatives à la toxicité aiguë et chronique des LAS et des APE vis-à-vis des organismes aquatiques. La toxicité aiguë est mesurée par le biais de la concentration létale 50 % (CL50) ou de la concentration efficace 50 % (CE50). La toxicité chronique est étudiée au moyen de différentes réponses physiologiques ou comportementales. Dans ce cas, le seuil de concentration frontière entre l'apparition et la non apparition des effets est important à déterminer. Aussi, une expression utile de la toxicité chronique est la concentration à effet non observé (CENO) ou la concentration minimale à effet observé (CMEO).

Pour les organismes d'eau douce (tels que les algues, les invertébrés et les poissons) la CL50 des LAS varie entre environ 0,5 et 500 mg.l⁻¹. Les daphnies et les poissons apparaissent comme les organismes les plus sensibles (0,5 - 30 mg.l⁻¹). Les résultats concernant chaque catégorie d'organismes sont brièvement discutés. Pour les homologues de LAS, la toxicité augmente avec le nombre de carbones de la chaîne alkyle, c'est-à-dire avec le caractère hydrophobe de la molécule.

Pour les organismes marins, peu de travaux ont été réalisés sur les bactéries. Les algues marines ne semblent pas plus sensibles que les algues d'eau douce aux LAS ; une exception toutefois : *Gymnodinium breve*, *Cerastoderma edule* et *Pecten maximus* sont les bivalves les plus sensibles aux LAS. Leur CL50 est respectivement de 15 et < 5 mg.l⁻¹. Par contre, *Mytilus edulis* et certains crustacés comme *Carcinus maenas*, *Hyas araneus* sont plus résistants (CL50 > 100 mg.l⁻¹). Les poissons semblent, dans ce cas encore, les organismes les plus sensibles aux LAS. Pour trois espèces, *Gadus morrhua*, *Platichthys flesus* et *Pleuronectes platessa*, la CL50 varie entre 1 et 5 mg.l⁻¹.

La CL50 des APE vis-à-vis des organismes d'eau douce varie entre 1 et 100 mg.l⁻¹. Les poissons sont les organismes les plus sensibles ($4 \leq \text{CL50} \leq 12 \text{ mg.l}^{-1}$). De même que pour les LAS, la toxicité augmente avec le caractère hydrophobe des APE. En d'autres termes, elle augmente quand le nombre de groupements d'oxyde éthoxyles diminue.

La toxicité des APE a été étudiée chez quelques bivalves et crustacés marins. De même que pour les LAS, les bivalves sont les plus sensibles ($5 < \text{CL50} < 18 \text{ mg.l}^{-1}$). Certains crustacés sont relativement résistants (CL50 > 100 mg.l⁻¹). Toutefois, il y a des exceptions : *Balanus balanoides* et *Mysidopsis bahia*. Le NP est plus toxique que le NPE₁₀. Enfin, les données concernant les poissons sont très limitées : pour deux espèces, *Gadus morrhua* et *Gasterosteus aculeatus*, la CL50 à 96 h est respectivement de 6 et 5 mg.l⁻¹.

La toxicité chronique des LAS a été peu étudiée chez les algues d'eau douce. Des données plus nombreuses sont disponibles pour les invertébrés, en particulier les daphnies, et les poissons. Pour ces organismes, la CENO ou la CMEO varient entre 0,05 et > 10 mg.l⁻¹ suivant l'espèce et l'effet étudié. Les oeufs et les larves sont les plus sensibles aux LAS. Le facteur de bioconcentration (FBC) des LAS a été déterminé chez quelques espèces de poissons. Une accumulation durable de ces com-

posés est cependant peu probable puisqu'ils sont métabolisés au niveau de la vésicule biliaire puis éliminés.

Par ailleurs, les CMEO ont été déterminées pour quelques espèces de bivalves et de crustacés marins (0,05 à 3 mg.l⁻¹). Elles concernent principalement le développement des oeufs et des larves. Il n'y a pas, à notre connaissance, de données disponibles pour les poissons. Différentes phases comportementales de *Gadus morrhua* en présence de concentrations croissantes en LAS ont été observées : comportement normal, augmentation de l'activité natatoire, activité natatoire et respiration perturbées, immobilisation. Les deux dernières sont irréversibles et entraînent la mort. Pour une concentration de 0,5 mg.l⁻¹, toutes les phases sont observées.

La toxicité chronique des APE a été très peu recherchée chez les organismes d'eau douce. Pour ce qui est des organismes marins, les effets sublétaux de différentes concentrations en NPE₁₀ ont été étudiés chez les bivalves et les crustacés. La CENO et la CMEO n'ont cependant pas été déterminées. Le FBC du NP a été déterminé pour *Mytilus edulis* et *Crangon crangon*. De même que pour les LAS, le comportement de *Gadus morrhua* en présence de concentrations croissantes en NPE₁₀ a été étudié. Pour une concentration supérieures ou égale à 5 mg.l⁻¹ toutes les phases sont observées. Par contre, en dessous de 1 mg.l⁻¹, le comportement normal est observé pendant plusieurs mois.

SUMMARY

This chapter contains data about the acute toxicity of LAS and APE on the one hand, and about their chronic toxicity on the other, and this for aquatic organisms. The acute toxicity is determined by the LC50 (lethal concentration at 50 % level) or the EC50 (efficient concentration at 50 % level). Chronic toxicity is studied by means of different physiological and behavioral responses. In this latter case, the concentration threshold between observation and non-observation of the effect is important to be determined. Therefore, a useful expression of chronic toxicity is the no observed effect concentration (NOEC) or the lowest observed effect concentration (LOEC).

For some freshwater organisms (such as algae, invertebrates and fishes) the LC50 of LAS varies between 0.5 and 500 mg.l⁻¹. Daphnids and fishes are the most sensitive organisms (0.5 - 30 mg.l⁻¹). Results concerning each category of organisms are briefly discussed. For the homologues of LAS, toxicity increases simultaneously with the number of carbon atoms of the alkyl chain, that is to say with the hydrophobe character of the molecule.

*Concerning the marine organisms, few experiments have been made on bacteria. Marine algae do not seem to be more sensitive than freshwater algae to LAS ; however, there is one exception : *Gymnodinium breve*. *Cerastoderma edule* and *Pecten maximus* are the most sensitive bivalves to LAS. Their LC50 is 15 and < 5 mg.l⁻¹ respectively. On the other hand, *Mytilus edulis* and some crustaceans such as *Carcinus maenas*, *Hyas araneus* are the most resistant (LC50 > 100 mg.l⁻¹). In this case also, fishes seem to be the most sensitive organisms to LAS. For three species, *Gadus morrhua*, *Platichthys flesus* and *Pleuronectes platessa*, the LC50 varies between 1 and 5 mg.l⁻¹.*

The LC50 of APE for freshwater organisms varies between 1 and 100 mg.l⁻¹. Fishes are the most sensitive organisms (4 ≤ LC50 ≤ 12 mg.l⁻¹). Just as for LAS, the toxicity increases with the

hydrophobicity of the molecule. For the homologues of APE, it augments when the number of ethylene groups decreases.

The toxicity of APE on some marine bivalves and crustaceans has been studied. As for LAS, the bivalves are the most sensitive ($5 < CL_{50} < 18 \text{ mg.l}^{-1}$). Some crustaceans are relatively resistant ($LC_{50} > 100 \text{ mg.l}^{-1}$). However, there are some exceptions : *Balanus balanoides* and *Mysidopsis bahia*. NP is more toxic than NPE_{10} . Datas concerning fishes are very limited : for two species, *Gadus morrhua* and *Gasterosteus aculeatus*, the value of the LC_{50} is respectively 6 and 5 mg.l^{-1} .

Chronic toxicity of LAS has been poorly studied for freshwater algae. More numerous datas are available for invertebrates, especially daphnids, and fishes. For these organisms the NOEC and LOEC vary between 0.05 and 10 mg.l^{-1} , according to each species and to the effect studied. Eggs and larvae are the most sensitive to LAS. The bioconcentration factor (BCF) has been determined for a few fish species. However, durable accumulation is not likely to occur for LAS because they are metabolized in the gall bladder and then eliminated.

LOEC have been determined for some species of marine bivalves and crustaceans (0.05 to 3 mg.l^{-1}). They principally concern the development of eggs and larvae. To our knowledge, there is no data available for marine fishes. Different behavioral sequences have been studied for *Gadus morrhua* when brought in contact with increasing concentrations of LAS : normal behaviour, increased swimming activity, impaired swimming and breathing rate, immobilization. The two latter are irreversible and give rise to death. For a concentration of 0.5 mg.l^{-1} or more, all the sequences are observed

Chronic toxicity of APE has been relatively poorly studied for freshwater organisms. For marine organisms, different sublethal effects for some concentrations of NPE_{10} have been determined. The BCF of NP has been determined for *Mytilus edulis* and *Crangon crangon*. As for LAS, the comportment of *Gadus morrhua* in contact with increasing concentrations of NPE_{10} has been studied. For concentrations of 5 mg.l^{-1} or more, all the sequences are observed. Below 1 mg.l^{-1} , *Gadus morrhua* maintains normal behaviour for several months.

La toxicité des alkylbenzènesulfonates linéaires (LAS) et des alkylphénols éthoxylés (APE) vis-à-vis des organismes végétaux et animaux est importante à connaître pour mieux cerner leur incidence sur le milieu naturel. Cette toxicité peut être étudiée à deux niveaux. On peut tout d'abord déterminer les concentrations qui entraînent un effet toxique important, en particulier un taux de mortalité élevé sur une courte période (24 à 120 h). Dans ce cas on s'intéresse à la **toxicité aiguë**. On peut aussi mesurer les concentrations ayant une incidence à plus long terme sur le développement des organismes (diminution de la vitesse de croissance, du taux d'éclosion des oeufs, du pourcentage de survie des larves, etc.). Cette incidence est habituellement étudiée sur des temps beaucoup plus longs, de 10 à 30 jours suivant les organismes ; il s'agit alors de la **toxicité chronique**.

Différentes grandeurs sont déterminées lors des essais de toxicité. C'est le cas de la **concentration létale 50 % (CL50)** qui entraîne un taux de mortalité de 50 %. Elle est généralement déterminée pour les essais de toxicité aiguë. Parallèlement, on peut définir une **concentration efficace 50 % (CE 50)** ; l'effet en question peut être une diminution de croissance, de la quantité de biomasse produite, et ceci par rapport à une population témoin. La CE 50 sur une courte période (24 - 120 h) peut être considérée comme indicatrice de toxicité aiguë (Kimerle, 1989). Sur une période plus longue elle est aussi considérée comme indicatrice de toxicité chronique (Lewis, 1990). Lors des études de toxicité chronique, d'autres paramètres sont très fréquemment déterminés. Il s'agit de la **concentration à effet non observé, CENO** (en anglais NOEC, no observed effect concentration). La CENO est donc la concentration maximale pour laquelle aucun effet toxique n'est observé. La **CMEO, ou concentration minimale à effet observé** peut être aussi déterminée (en anglais FOEC : *first observed effect concentration*, ou LOEC : *lowest observed effect concentration*). La détermination de la CMEO et/ou de la CENO est importante puisqu'elle permet de préciser les niveaux maximums de concentration pour lesquels aucun effet nocif ne sera constaté. La comparaison ultérieure avec les concentrations mesurées dans le milieu naturel permet de déterminer si l'on dispose d'une marge de sécurité quant à l'innocuité du composé étudié. Cette démarche est généralement nommée processus d'évaluation du risque.

D'un point de vue expérimental, il faut souligner que la plupart des expériences sur la toxicité sont menées en laboratoire. Aussi ne peuvent-elles fournir qu'un ordre de grandeur de la toxicité du produit étudié. En effet, elles ne rendent compte qu'imparfaitement des processus se déroulant en milieu naturel. Les variations saisonnières de différents paramètres comme la température peuvent modifier de façon importante la toxicité d'un composé chimique (Chapman, 1983, cité par Lewis et Hamm, 1986). Par ailleurs, du point de vue méthodologique, dans les expériences menées sur les tensio-actifs peu d'auteurs stipulent s'ils ont mesuré la concentration des tensio-actifs dans le milieu d'étude ou s'ils ont travaillé à partir de concentrations nominales, c'est-à-dire à partir de dilutions dans le milieu d'étude de solutions mères concentrées (Painter et Zabel, 1988). La première méthode est hautement préférable. Elle permet de déterminer la toxicité du produit étudié en se basant sur la quantité réellement en solution, et de s'affranchir, par exemple, des problèmes d'adsorption sur les parois de l'aquarium. Par ailleurs, lors des tests de longue durée, la biodégradation du produit peut interférer. Si les produits de dégradation sont moins toxiques que le composé de départ (c'est le cas des LAS), la toxicité globale va diminuer en fonction du temps et le composé apparaîtra moins toxique qu'il ne l'est en réalité. L'inverse peut aussi être vrai si les produits de dégradation sont plus toxiques que le composé initial.

Ce chapitre est composé de deux parties. La première traite des effets létaux, c'est-à-dire de la toxicité aiguë, des LAS et des APE. La seconde traite des effets sublétaux (toxicité chronique). Il sera essentiellement fait mention ici des niveaux de concentration induisant ces effets. La plupart des expériences ont été menées sur des organismes d'eau douce ; nous en présenterons une brève synthèse. Les résultats concernant les organismes marins seront davantage détaillés. Différentes synthèses bibliographiques sur la toxicité des tensio-actifs sont récemment parues. Certaines

d'entre elles concernent les différents types de tensio-actifs (Lewis, 1990 ; 1991). D'autres ne traitent que des LAS (Painter et Zabel, 1988 ; Kimerle, 1989). Des références plus anciennes peuvent aussi être consultées (Margaritis et Creese, 1978 ; Sivak *et al.* 1982 ; Lewis et Suprenant, 1983).

1. TOXICITÉ AIGUË

1.1. Toxicité aiguë des LAS

1.1.1. Les organismes d'eau douce

La toxicité des LAS vis-à-vis de différents types d'organismes est représentée dans le tableau 30. D'une manière générale, on peut remarquer que pour les algues et les invertébrés autres que les daphnies la CL50 (CE50) varie d'un facteur supérieur à 100. Diverses raisons peuvent expliquer cette variabilité : l'étude d'espèces différentes, des conditions expérimentales variées, l'étude d'effets différents (CE50). La gamme de variation est plus restreinte pour les daphnies et pour les poissons. Ces organismes sont en moyenne les plus sensibles vis-à-vis des LAS.

Type d'organisme	Gamme de variation de la CL50 ou CE50 à 48 ou 96 h (mg.l ⁻¹)
Algues	0,9 - 500
Daphnies	0,6 - 30
Autres invertébrés	1,3 - 400
Poissons	0,7 - 18

Tableau 30 - Niveau de toxicité des LAS commerciaux pour différentes catégories d'organismes d'eau douce. D'après Painter et Zabel (1988).

1.1.1.1. Les bactéries

Peu de travaux ont été menés sur les bactéries. La toxicité aiguë des isomères de LAS en C₁₃, c'est-à-dire possédant 13 atomes de carbone dans la chaîne alkyle, a été néanmoins étudiée par Larson et Ventullo (1987, cités dans Painter et Zabel, 1988) et ceci pour deux types de sites, en amont et en aval d'un rejet d'effluent en rivière. Les concentrations varient de 0 à 100 mg.l⁻¹. Les LAS ont peu d'effet sur la biomasse totale. L'activité microbienne, mesurée par l'assimilation de glucose marqué au ¹⁴C, n'est pas affectée jusqu'à des concentrations de 0,1 mg.l⁻¹. Cette activité est fortement inhibée à partir de 1 mg.l⁻¹. Par contre, au bout de 21 jours, elle a retrouvé un niveau égal ou parfois supérieur à celui de la population témoin. Des résultats similaires ont été trouvés dans un écosystème lacustre : une inhibition de l'assimilation du glucose est observée pour des concentrations en LAS supérieures à 0,5 mg.l⁻¹ (Ventullo *et al.*, 1988, cités dans Painter et Zabel, 1988). De même que précédemment, au bout de 21 jours, l'activité microbienne a retrouvé un niveau normal. Les LAS ne semblent pas avoir d'effets toxiques à long terme sur l'activité bactérienne.

1.1.1.2. Les algues

Pour les algues, la toxicité des LAS varie de façon importante selon les espèces. Ainsi, pour l'homologue en C_{13} , qui représente l'ensemble des isomères qui possèdent une chaîne alkyle à 13 atomes de carbone, la CE50 à 96 h relative à la vitesse de croissance est de 1,4, 5 et 116 mg.l^{-1} respectivement pour les diatomées *Navicula pelliculosa*, *Microcystis aeruginosa* et pour *Selenastrum capricornutum* (Lewis et Hamm, 1986).

Pour une même espèce la CL50, ou la CE50, varie également de façon importante : c'est ainsi que pour *Microcystis aeruginosa* et des LAS dont la longueur de chaîne moyenne varie entre 11 et 12 atomes de carbone, la CE50 relative à la vitesse de croissance, varie respectivement entre 32 et 56 mg.l^{-1} pour Canton et Sloof (1982), 10 et 20 mg.l^{-1} pour Yamane (1984), et est égale à 0,9 mg.l^{-1} pour Lewis et Hamm (1986). Les conditions expérimentales semblent influencer de façon importante les résultats relatifs à la toxicité des LAS. Par ailleurs, dans le milieu naturel, les facteurs physico-chimiques agissent sur la toxicité des LAS. La CE50 à 3 h relative à l'inhibition de la photosynthèse a été déterminée pour la population phytoplanctonique du lac Acton (Ohio, E.U.) entre les mois de mai et d'octobre 1982 et 1983 (Lewis et Hamm, 1986). Elle varie respectivement entre 0,5 et 8,0, 0,2 et 8,1 mg.l^{-1} pour les homologues en C_{12} et C_{13} (Lewis et Hamm, 1986). Une relation a pu être mise en évidence entre l'augmentation de la température de l'eau (de 17 à 28 °C) et l'augmentation de la toxicité qui se traduit par la diminution de la CE50 (Lewis et Hamm, 1986).

1.1.1.3. Les invertébrés

a) Les daphnies

La daphnie (*Daphnia magna*) est l'invertébré le plus utilisé dans les études de toxicité. Elle est en effet considérée comme l'un des invertébrés aquatiques les plus sensibles aux produits chimiques. Les différentes valeurs de la CL50 ou de la CE50 varient entre 0,1 et 30 mg.l^{-1} . La plupart d'entre elles sont cependant comprises entre 1 et 10 mg.l^{-1} .

Plusieurs études ont montré que la toxicité croît avec l'augmentation du nombre de carbones de la chaîne alkyle. Kimerle et Swisher (1977) ont par exemple déterminé des CL50 à 48 h respectivement égales à 12,3, 5,7, 3,5, 2,0 et 0,7 mg.l^{-1} pour les homologues en C_{10} , C_{11} , C_{12} , C_{13} et C_{14} . Les LAS commerciaux sont formés d'un mélange des homologues de C_{10} à C_{14} avec une longueur moyenne de chaîne généralement comprise entre 11 et 13. Aussi leur toxicité est intermédiaire entre la toxicité de l'homologue en C_{11} et celle de l'homologue en C_{13} . Par ailleurs, on peut remarquer que, si les homologues à chaîne longue sont les plus toxiques, ce sont aussi, en principe, les plus rapidement biodégradables (Swisher, 1963).

La biodégradation se traduit dans un premier temps par l'oxydation de la chaîne alkyle, puis par son raccourcissement. Ceci donne lieu à la formation d'acides sulfophényl-carboxyliques comme intermédiaires de dégradation, et parallèlement la toxicité diminue de façon importante. C'est ainsi que la CL50 du sulfophénylundécanoate, pris comme modèle des premiers intermédiaires de dégradation, est de 208 mg.l^{-1} ; elle est très supérieure à celle de l'homologue en C_{11} qui est égale à 5,7 mg.l^{-1} . Le sulfophénylvalérate (chaîne alkyle en C_5) et le sulfophénylbutyrate (C_4) ont respectivement une CL50 à 48 h d'environ 5000 et 6000 mg.l^{-1} (Kimerle et Swisher, 1977).

b) Les autres invertébrés

Diverses études ponctuelles ont été menées sur la toxicité des LAS vis-à-vis des invertébrés autres que *Daphnia magna* (tab. 31). Cette toxicité varie de façon importante selon l'espèce consi-

dérée. Les organismes les plus sensibles appartiennent aux genres *Dero* et *Dugesia* ; les plus résistants appartiennent au genre *Asellus* (Lewis et Suprenant, 1983). Par ailleurs la présence de sédiments augmente la valeurs de la CL50, c'est-à-dire diminue la toxicité des LAS (Bressan *et al.*, 1989). L'adsorption sur les sédiments diminue très probablement la "biodisponibilité" des LAS vis-à-vis des organismes aquatiques.

Organisme	Longueur moyenne de chaîne (1)	CL50 en mg.l ⁻¹			Référence
		temps	moyenne	gamme	
<i>Dero</i> (oligochète)	11,8	48 h	1,7	(1,3 - 2,1)	Lewis et Suprenant (1983)
<i>Dugesia</i> (vert plat)	"	"	1,8	(1,4 - 2,1)	
<i>Gammarus</i> (amphipode)	"	"	3,3	(2,8 - 4,0)	
<i>Rhabditis</i> (nématode)	"	"	16	(14 - 19)	
<i>Paratanytarsus- parthenogenica</i> (moucheron)	"	"	23	(18 - 30)	
<i>Asellus</i>	"	"	270	(180 - 400)	
<i>Gammarus pseudolimnaeus</i>	-	96 h	7,0	-	Arthur (1970)
<i>Physa integra</i>	-	"	9,0	-	
<i>Campelona decisum</i>	-	"	27	-	
<i>Isonychia</i>	12	96 h	5,3	-	Dolan et al (1984)
<i>Goniobasis</i>	12	24 h	19,4	-	Hendricks et al. (1974)
<i>Goniobasis</i>	13		92	-	
<i>Branchiura sowerbyi</i> (oligochète)	-	96 h	4,3 (10,8) ⁽²⁾	-	Bressan et al; (1989)
<i>Limnodrilus Hoffmeisteri</i> (oligochète)	-	"	2 (7,8) ⁽²⁾	-	
<i>Anodonta cygnea</i> (bivalve)	-	"	200	-	
<i>Unio elongatulus</i> (bivalve)	-	"	183	-	

(1) Nombre moyen d'atomes de carbone dans la chaîne alkyle. (2) En présence de sédiments.

Tableau 31 - Toxicité aiguë des LAS vis à vis de divers invertébrés dulçaquicoles.

1.1.1.4. Les poissons

La gamme de concentrations de la CL50 (CE50) est similaire à celle des daphnies (tab. 30). L'augmentation de la toxicité en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne alkyle a été vérifiée pour le poisson "tête de boule", *Pimephales promelas* (Kimerle et Swisher, 1977) : la CL50 à 48 h pour le C₁₀, C₁₁, C₁₂, est ainsi respectivement égale à 43, 16, et 4,7 mg.l⁻¹; pour le C₁₃ et le C₁₄ elle est de 0,4 mg.l⁻¹. De même, la toxicité plus faible des intermédiaires de dégradation a été mise en évidence. La CL50 à 48 h du sulfophénylundécanoate (C₁₁) est égale à 77 mg.l⁻¹ et celles du sulphophénylvalérate (C₅) et butyrate (C₄) sont environ égales à 10000 mg.l⁻¹ (Kimerle et Swisher, 1977).

1.1.2. Les organismes marins

1.1.2.1. Les bactéries

L'inhibition par les LAS de l'activité des bactéries marines a été étudiée par le biais de l'incorporation de thymidine (³H) et du glucose (¹⁴C). Les CE50 mesurées au bout de 30 min sont égales à 0,056 mg.l⁻¹ (thymidine) et à 5,1 mg.l⁻¹ (glucose) (Vives-Rego *et al.*, 1986). De faibles concentrations en LAS peuvent donc perturber le métabolisme des bactéries marines. Les auteurs n'expliquent cependant pas pourquoi il y a un facteur 100 entre les deux valeurs citées ci-dessus. Par ailleurs, ces résultats traduisent l'effet immédiat de tensio-actifs sur une population bactérienne, et ne rendent pas compte des possibilités d'adaptation de cette population lors d'un contact prolongé avec les tensio-actifs, comme ce peut être le cas à proximité d'un estuaire ou d'un rejet d'effluent. Les mêmes auteurs, (Vives-Rego *et al.*, 1987), ont mis en évidence une dégradation lente des LAS par les bactéries marines (temps de demi-vie = 6 - 9 j); la concentration initiale utilisée (20 mg.l⁻¹) est cependant bien supérieure à celles déterminées dans le milieu naturel.

1.1.2.2. Les algues

Quelques travaux ont été menés sur la toxicité des LAS vis-à-vis des algues marines. Il a été mis en évidence qu'une concentration en LAS (C₁₃) égale à 25 µg.l⁻¹ entraîne une mortalité de 100 % au bout de 24 h pour des cellules de *Gymnodinium breve*; cet organisme phytoplanctonique qui est responsable des marées rouges apparaît ainsi très sensible aux LAS (Hitchcock et Martin, 1977). A l'inverse, la diatomée *Dunaliella tertiolecta* est relativement résistante puisqu'une mortalité n'est observée que pour des concentrations supérieures à 10 mg.l⁻¹ (Procter et Gamble non publié, cité dans Painter et Zabel, 1988). Par ailleurs, la croissance au bout de 12 à 14 jours de 12 algues marines unicellulaires appartenant aux genres *Chlamydomonas*, *Carteria*, *Platymonas*, *Dunaliella*, *Pyramimonas*, *Chlorella*, *Chlorococcus*, *Stirococcus*, *Protococcus* et *Nannochloris* est affectée par des concentrations en LAS et en AS (alkylsulfate) variant entre 2 et 54 mg.l⁻¹ (Ukeless, 1965, cité par Lewis, 1990). La sensibilité aux LAS est ainsi très variable selon les espèces. A priori, il est probable que, sauf exception comme *Gymnodinium breve*, les espèces marines ne sont pas plus sensibles que les algues d'eau douce. Il serait cependant intéressant de le vérifier expérimentalement.

1.1.2.3. Les invertébrés

Les CL50 (96h) des LAS pour différentes espèces de bivalves et de crustacés sont indiquées dans le tableau 32. Ces valeurs ont été déterminées par Swedmark *et al.* (1971), et il est à noter que c'est l'homologue en C₁₂ qui a été utilisé. A titre de comparaison ont été rajoutées les valeurs obtenues

nues pour deux autres anioniques, les ABS (alkylbenzènesulfonates à chaîne alkyle ramifiée, remplacés au début des années 60 par les LAS) et un composé de type alkyléthoxysulfate (AES).

Organisme	CL50 (96 h) en mg.l ⁻¹ (T = 6 - 8°C)		
	ABS (C ₁₂ ⁽¹⁾)	LAS (C ₁₂ ⁽¹⁾)	AES (C ₁₂ ⁽¹⁾ ; E ₃ ⁽²⁾)
a) Bivalves :			
<i>Mya arenaria</i>	-	70	50
<i>Mytilus edulis</i>	> 100	> 100	> 100
<i>Cerastoderma edule</i>	20	15	50
<i>Pecten maximus</i>	-	< 5	-
b) Crustacés :			
<i>Leander adspersus</i>	> 100	50	> 100
<i>Leander squilla</i>	> 100	> 100	> 100
<i>Eupagurus bernhardus</i>	> 100	> 100	> 100
<i>Hyas araneus</i>			
- adulte	> 100	> 100	> 100
- larve (stade I, <i>Zoea</i>)	-	9	> 1000
<i>Carcinus maenas</i>	> 100	> 100	> 100
<i>Balanus balanoides</i>			
- adulte	-	50	-
- Larve (stade II <i>Nauplius</i>)	-	3	5

(1) Nombre de carbones de la chaîne alkyle.

(2) Nombre de groupements éthoxyle -(CH₂CH₂O)-.

Tableau 32 - Toxicité aiguë des LAS, des ABS et des AES vis à vis de différents bivalves et crustacés marins.
D'après Swedmark et al. (1971).

Pour les bivalves on peut constater une variation importante de la CL50 des LAS puisque celle-ci varie de moins de 5 à plus de 100 mg.l⁻¹. Les organismes les plus sensibles sont la coque *Cerastoderma edule* et surtout la coquille Saint Jacques *Pecten maximus*. Par contre, la mye *Mya arenaria* et la moule *Mytilus edulis* sont beaucoup plus résistantes. La sensibilité aux LAS est très variable selon l'espèce considérée. Les LAS apparaissent comme les plus toxiques des trois types d'anioniques pour *Cerastoderma edule*. Par contre, ils le sont un peu moins que l'AES pour *Mya arenaria*. Enfin, on constate que la toxicité augmente avec la température (tab. 33).

Organisme	CL50 (96 h) en mg.l ⁻¹	
	T = 6 - 8°C	T = 15 - 17°C
<i>Mytilus edulis</i>	70	50
<i>Mya arenaria</i>	> 100	< 25
<i>Cerastoderma edule</i>	15	< 5 ⁽¹⁾

(1) Organismes juvéniles.

Tableau 33 - Variation de la CL50 à 96 h chez des bivalves marins en fonction de la température.
D'après Swedmark et al. (1971).

On notera que la toxicité des tensio-actifs est beaucoup plus élevée vis-à-vis des oeufs et des larves. C'est ainsi que la fertilisation des oeufs est entièrement inhibée pour des concentrations en LAS supérieures à 1 mg.l⁻¹ (Granmo, 1972). Par ailleurs, les CL50 à 6 h des LAS et des ABS vis-à-vis des larves d'huîtres (*Ostrea edulis*) sont respectivement de 1 et 2 mg.l⁻¹ (Renzoni, 1971).

Les crustacés adultes, à l'exception des périodes de mue, ont un degré de tolérance beaucoup plus important que les bivalves (tab. 32). Parmi les organismes adultes choisis, seules la crevette *Leander adpersus* et la balane *Balanus balanoides* présentent une CL50 (96 h) inférieure à 100 mg.l⁻¹ pour les LAS. Le degré de tolérance des organismes est considérablement amoindri au cours des 15 h suivant une mue. Pour *Leander adpersus* la CL50 (96 h) des LAS diminue de 50 à 25 mg.l⁻¹, et ceci pour une température supérieure à 12 °C. Comme dans le cas des bivalves, les organismes juvéniles sont plus sensibles que les adultes. Ceci est notamment le cas pour le crabe araignée *Hyas araneus* et la balane (tab. 32).

1.1.2.4. Les poissons

La gamme de variation de la CL50 vis-à-vis de trois espèces est comprise entre 1 et 5 mg.l⁻¹ (tab. 34) pour les LAS. Les poissons sont en moyenne plus sensibles que les bivalves et surtout que les crustacés. Par ailleurs, la morue, *Gadus morrhua*, qui nage en permanence, est un peu plus sensible que les deux autres espèces qui vivent sur le fond. Enfin, les LAS sont plus toxiques que les deux autres anioniques, et en particulier les ABS. Ceci signifie que, par rapport à une chaîne alkyle ramifiée, une chaîne alkyle linéaire augmente la toxicité (Swedmark *et al.*, 1971).

Organisme	CL50 (96 h) en mg.l ⁻¹ (T = 6 - 8 °C)		
	ABS (C ₁₂ ⁽¹⁾)	LAS (C ₁₂ ⁽¹⁾)	AES (C ₁₂ ⁽¹⁾ , E ₃ ⁽²⁾)
<i>Gadus morrhua</i>	3,5	1,0	< 5
<i>Platichthys flesus</i>	6,5	1,5	< 5
<i>Pleuronectes platessa</i>	-	1 < < 5	-

(1) Nombre de carbones de la chaîne alkyle.

(2) Nombre de groupements d'oxyde d'éthylène.

Tableau 34 - CL50 (96 h) des LAS, des ABS et des AES
pour différentes espèces de poissons marins.
D'après Swedmark *et al.* (1971).

Comme pour les invertébrés, une augmentation de température entraîne une diminution de la CL50 vis-à-vis des poissons. La CL50 (96 h) devient ainsi inférieure à 1,0 mg.l⁻¹ pour la morue et le flet *Platichthys flesus*, et ceci pour une température de 15 à 17 °C (Swedmark *et al.*, 1971). Par ailleurs, les oeufs et les larves sont beaucoup plus sensibles que les adultes (Swedmark *et al.*, 1971).

1.2. TOXICITE AIGUE DES APE

1.2.1. Les organismes d'eau douce

Beaucoup moins d'études ont été menées sur les APE que sur les LAS. Très peu de travaux ont en particulier porté sur les algues. On peut citer les valeurs de la CE50 (96 h) du Triton X-100 (nom commercial d'un mélange d'octylphénols éthoxylés) qui sont égales à 0,21 et 7,24 mg.l⁻¹ respectivement pour *Selenastrum capricornutum* et *Microcystis aeruginosa* (Lewis et Hamm, 1986).

Type d'organisme	CL50 (24 - 96 h) gamme de variation (mg.l ⁻¹)
Invertébrés	1 - 100
Poissons	4 - 12

Tableau 35 - Toxicité des APE vis à vis des organismes dulçaquicoles.

D'après Arthur D. Little (1977) cité dans Sivak et al. (1982).

Dans le tableau 35 sont rapportées les gammes de toxicité des APE pour les invertébrés et les poissons. Ces valeurs sont comparables à celles données pour les alcools éthoxylés (AE) qui varient entre 1 et 100 mg.l⁻¹ pour les invertébrés, 1 et 6 mg.l⁻¹ pour les poissons (Arthur D. Little, 1977, cité par Sivak *et al.*, 1982). Elles sont aussi comparables à celles rapportées pour les LAS (voir chap.1.1).

Type de tensio-actif	Nombre moyen de groupements éthoxyle(E)	CL50 (96 h) en mg.l ⁻¹ moyenne	(gamme ⁽¹⁾)
NPE	4	1,3	(1,0 - 1,8)
NPE	5	2,4 < < 2,8	-
OPE	4,5	2,8 < < 3,2	-
NPE	9	7,6	(6,0 - 9,7)
NPE	9	7,9	(6,4 - 9,8)
OPE	10	12,0	(8,4 - 17,2)
NPE	30	> 1000	-
OPE	30	531	(385 - 730)

⁽¹⁾ Gamme des valeurs dans un intervalle de confiance de 95 % .

Tableau 36 - Toxicité des APE vis à vis de *Lepomis macrochirus*.

D'après Macek et Krzeminsky (1975), cités dans Margaritis et Creese (1978).

La toxicité des NPE (nonylphénols éthoxylés) et des OPE (octylphénols éthoxylés) vis-à-vis du crapet arlequin, *Lepomis macrochirus*, a été étudiée par Macek et Krzeminsky, (1975, cités dans Margaritis et Creese, 1978). Les valeurs de la CL50 (96 h) rapportées dans le tableau 36 indiquent clairement que la toxicité augmente quand le nombre de groupements éthoxyle (E) diminue. Ceci a aussi été mis en évidence par Yoshimura (1986) pour le fondule, *Oryzias latipes*. Par ailleurs, pour un même nombre de groupements éthoxyle, la toxicité des NPE et des OPE est comparable.

Organisme	T (°C)	CL50 (96 h) en mg.l ⁻¹		Référence
		NPE ₁₀	AE ₁₀ ⁽¹⁾	
<u>a) bivalves</u>				
<i>Mya arenaria</i>		18	100	
<i>Mytilus edulis</i>		12	50	
<i>Cerastoderma edule</i>		5	< 5	
<u>b) crustacés</u>				
<i>Leander adspersus</i>	6 - 8	> 100	> 100	Swedmark et al. (1971)
<i>Leander squilla</i>		> 100	> 100	
<i>Eupagurus bernhardus</i>		> 100	> 100	
<i>Hyas araneus</i> :				
- adulte		> 100	> 100	
- larve stade I (Zoea)		10	800	
<i>Carcinus maenas</i>		> 100	> 100	
<i>Balanus balanoides</i> :				
- adulte		< 25	-	
- larve stade II (Nauplius)		1,5	1,2	
<i>Mysidopsis bahia</i>	23 - 25	1,23 ⁽²⁾	5,6 ⁽²⁾	Patocza et Pulliam (1990)

(1) AE₁₀ : alcool éthoxylé possédant 10 groupements éthoxyle (E).

(2) Résultats obtenus pour le NPE₉ et un alcool éthoxylé de type AE₄ au bout de 48 h..

Tableau 37 - Toxicité aiguë des NPE et des AE vis à vis de différentes espèces de bivalves et de crustacés marins.

Organisme	Température (°C)	CL50 (96 h) en mg.l ⁻¹	Référence
<i>Mytilus edulis</i>	17	3	Granmo et al. (1989)
<i>Crangon septemspinosa</i>	10	0,3	Mac Leese et al. (1981)
<i>Crangon crangon</i>	-	0,42	Waldock et Thain (1986)
<i>Crangon crangon</i>	12	0,6	Swedmark et al. (1986) cité par Granmo et al. (1991)
<i>Homarus americanus</i>	12	0,2	Mc Leese et al. (1980) cités par Granmo et al. (1991)

Tableau 38 - Toxicité aiguë du NP vis à vis de divers bivalves et crustacés marins.

Les CL50 (48 h) des intermédiaires de dégradation NPE₁C et NPE₂C⁽⁵⁾ ont été également déterminées par Yoshimura (1986) pour le fondule *Oryzias latipes* : elles sont respectivement égales à 9,6 et 8,9 mg.l⁻¹. Ces valeurs sont approximativement 3 et 6 fois supérieures à celle du NPE₁ (3 mg.l⁻¹) et du NP (1,4 mg.l⁻¹). L'évolution de la toxicité en fonction de la biodégradation des NPE a été étudiée par Yoshimura (1986). L'essai a été mené en eau de rivière ("river die-away test"), et à partir d'une concentration initiale de 18,6 mg.l⁻¹ déterminée par CLHP. La concentration initiale entraîne une mortalité de 100 %. Au bout de 8 et 10 jours, la concentration en APE est respectivement égale à 1,5 mg.l⁻¹ et 0,1 mg.l⁻¹. Le taux de mortalité est cependant toujours égal à 100 % à 8 jours ; il diminue ensuite pour atteindre 50 % à 10 jours, 0 % à 14 jours (Yoshimura, 1986). Le fait que le taux de mortalité reste élevé au bout de 8 et 10 jours, alors que les APE sont dégradés de façon importante, indique que les composés intermédiaires (probablement le NPE₁C et le NPE₂C, le NPE₁ et le NPE₂ étant en quantités négligeables) ont aussi un effet toxique ; la dégradation de ces intermédiaires au bout de 14 jours entraîne une disparition de la toxicité (Yoshimura, 1986).

1.2.2. Les organismes marins

1.2.2.1. Les bactéries

De même que pour les LAS, l'inhibition par les NPE de l'activité des bactéries a été étudiée par Vives-Rego *et al.* (1986). Les CE50 mesurées au bout de 30 min sont respectivement de 0,0003 et 2,9 mg.l⁻¹ pour l'assimilation de la thymidine (³H) et du glucose (¹⁴C). La première concentration est très faible. Ainsi que nous l'avons précédemment souligné pour les LAS, les auteurs n'expliquent pas l'écart important entre la CE50 obtenue pour la thymidine et celle obtenue pour le glucose.

1.2.2.2. Les invertébrés

La toxicité des tensio-actifs non-ioniques a été étudiée par Swedmark *et al.* (1971) pour différents organismes marins. Les valeurs de la CL50 (96 h) relatives au NPE₁₀ sont rapportées dans le tableau 37. A titre de comparaison ont été rajoutées celles obtenues pour un alcool éthoxylé possédant 10 groupements d'oxyde d'éthylène (AE₁₀), et synthétisé à partir de suif (*tallow alcohol*).

a) Les bivalves

Pour les bivalves, la gamme des CL50 (96 h) est relativement étroite : de 5 à 18 mg.l⁻¹. Le NPE₁₀ est plus toxique que l'AE₁₀ du moins pour la mye *Mya arenaria* et la moule *Mytilus edulis* ; ce n'est pas vrai pour la coque *Cerastoderma edule*. Le NPE₁₀ est également plus toxique que les LAS (tab. 32 et 37). La toxicité augmente avec la température : ainsi, pour *Mytilus edulis*, la CL50 qui est de 12 mg.l⁻¹ entre 6 et 8 °C devient inférieure à 10 mg.l⁻¹ entre 15 et 17 °C (Swedmark *et al.*, 1971). Les larves et les oeufs sont plus sensibles que les adultes. Dans une solution à 2 mg.l⁻¹ de NPE₁₀, les embryons de *Mytilus edulis* ne se développent pas au delà du stade blastula, et dans une solution de 1 mg.l⁻¹, ils ne se développent pas au delà du stade véligère (Swedmark *et al.*, 1971). Enfin, on peut constater que les valeurs de la CL50 obtenues pour le NP (tab. 38) sont plus faibles que celles déterminées pour le NPE₁₀ (tab. 37). Le NP est ainsi plus toxique que le NPE₁₀ pour *Mytilus edulis*, et ceci est conforme à l'augmentation de la toxicité quand le nombre de groupements éthoxyle diminue.

⁽⁵⁾ NPE₁C = C₉H₁₉-φ-OCH₂COOH.

NPE₂C = C₉H₁₉-φ-OCH₂CH₂OCH₂COOH

b) *Les crustacés*

De même que pour les LAS, certaines espèces de crustacés, excepté pendant leur période de mue, sont très résistantes aux tensio-actifs. C'est le cas en particulier du crabe vert *Carcinus maenas*, pour lequel 50 % de mortalité ne sont observés dans une solution à 4000 mg.l⁻¹ qu'au bout de 480 h (Swedmark *et al.*, 1971). La balane *Balanus balanoides* et surtout la crevette mysidacée *Mysidopsis bahia* font cependant exception (tab. 37). *Mysidopsis bahia*, en raison de sa sensibilité aux produits chimiques, est d'ailleurs de plus en plus utilisée pour les tests de toxicité en milieu marin (Hall *et al.*, 1989).

Homologue	CL50 (48 h) en mg.l ⁻¹ (T = 25 °C)
NPE _{1,5}	0,11
NPE ₉	0,71 - 2,0
NPE ₁₅	2,57
NPE ₄₀	100
NPE ₅₀	4110

Tableau 39 - Toxicité de différents homologues de NPE vis à vis du crustacé marin *Mysidopsis bahia*.
D'après Hall *et al.* (1989).

La toxicité des NPE vis-à-vis de *Mysidopsis bahia* augmente quand le nombre de groupements d'oxyde d'éthylène diminue (Hall *et al.*, 1989). La CL50 du NPE_{1,5} est inférieure d'environ 40000 fois à celle du NPE50 (tab. 39). La CL50 des NPE augmente de façon exponentielle en fonction du nombre de groupements éthoxyle dans la molécule (Hall *et al.*, 1989). D'après les valeurs de la CL50 à 48 h, Hall *et al.* (1989) concluent que les NPE à chaîne alkyle linéaire ont une toxicité comparable à celle des NPE à chaîne ramifiée. Cependant, leurs résultats font apparaître que l'homologue NPE_{1,5} à chaîne linéaire est moins toxique ($1,66 < \text{CL50} < 3,34 \text{ mg.l}^{-1}$) que le NPE_{1,5} à chaîne ramifiée (CL50 = 0,11 mg.l⁻¹); aucune explication n'est fournie quant à cette différence. D'après les résultats précédents la toxicité augmente de concert avec l'hydrophobicité de la molécule. A l'inverse, quand on augmente le caractère hydrophile en branchant un groupement ionique sur la fonction OH terminale, on diminue la toxicité ; la CL50 à 48 h vis-à-vis de *Mysidopsis bahia* est respectivement de 1,23 , 4,6 et 29,6 mg.l⁻¹ pour le NPE₉, le NPE₉OPO₃²⁻ et le NPE₉OSO₃²⁻ (Patoczka et Pulliam, 1990). Par ailleurs, en comparant avec d'autres non-ioniques, Hall *et al.* (1989) ont conclu que la structure du tensio-actif (aromatique ou aliphatique) n'est pas un facteur important quant à la toxicité.

Les larves de la balane *Balanus balanoides* et du crabe araignée *Hyas araneus* sont beaucoup plus sensibles que les adultes vis-à-vis du NPE₁₀ (tab. 37). Par ailleurs, le degré de résistance des crustacés adultes est notablement réduit sur une période de 15 h après la mue. Pour la crevette *Leander adspersus*, la CL50 (96 h) diminue ainsi d'une valeur supérieure à 100 mg.l⁻¹ à 10 mg.l⁻¹ au cours de cette phase (Swedmark *et al.*, 1971).

1.2.2.3. *Les poissons*

La toxicité aiguë des APE a été étudiée chez quelques espèces de poissons marins (tab. 40). Pour la morue *Gadus morrhua* les NPE apparaissent moins toxiques que les AE ; ils sont aussi moins toxiques que les LAS (tab. 34). Ceci est l'inverse de ce qui est observé chez les invertébrés

(Swedmark *et al.*, 1971). Par ailleurs, la toxicité augmente avec la température ; la CL50 du NPE₁₀ pour *Gadus morrhua* devient ainsi inférieure à 1 mg.l⁻¹ pour une température de 15 à 17 °C. Les oeufs et les larves sont aussi plus sensibles que les adultes. Enfin, pour le NP, une CL50 (96 h) égale à 0,51 mg.l⁻¹ a été obtenue pour la souris de mer *Agonus cataphractus* (Waldock et Thain, 1986).

Organisme	T (°C)	CL50 (96 h) en mg.l ⁻¹			Référence
		NPE ₁₀	AE ₁₀	NP	
<i>Gadus morrhua</i>	6 - 8	6,0	0,5 à 1,0	-	Swedmark et al (1971)
<i>Pleuronectes flesus</i>	6 - 8	-	0,5 à 1,0	-	
<i>Gadus morrhua</i>	17	-	-	3,0	Swedmark (1968) cité par Granmo et al. (1989)
<i>Salmo salar</i> (juvéniles)	10	-	-	0,13 à 0,19	Mac Leese (1981)
<i>Gasterosteus ocleatus</i> (épinoche)	6 - 8	5,0	-	-	Swedmark (1986) cité par Granmo et al. (1990)

Tableau 40 - Toxicité aiguë des NPE et des AE vis à vis de divers poissons marins.

2. TOXICITÉ CHRONIQUE

2.1. Toxicité chronique des LAS

2.1.1. Les organismes d'eau douce

Les paramètres étudiés dans les tests de toxicité chronique sont très divers : effets sur la ponte, survie des oeufs, survie et croissance des larves. La durée des tests est aussi très variable (6 à 90 j). Les gammes de variation de la concentration à effet non observé (CENO) et de la concentration minimale à effet observé (CMEO) sont rapportées dans le tableau 41.

Organisme	CMEO ou CENO (1) (mg.l ⁻¹)	Référence
<i>Daphnia magna</i>	0,1 à > 10	Lewis (1991), Kimerle (1989)
Autres invertébrés	0,2 à > 4,4	Arthur (1970)
Poissons	0,05 à 2,8	Lewis (1991), Painter et Zabel (1988)

(1) CMEO = concentration minimale à effet observé.
CENO = concentration à effet non observé.

Tableau 41 - Toxicité chronique des LAS commerciaux vis à vis des invertébrés aquatiques et des poissons d'eau douce.

2.1.1.1. *Les algues*

Pour ces organismes, peu de travaux ont été consacrés à la détermination spécifique de la CENO ou de la CMEQ. La plupart des résultats portent sur des effets de toxicité aiguë (CE50 de 72 à 96 h). On peut toutefois mentionner les valeurs de la CMEQ qui varient respectivement entre 0,5 - 1,0 mg.l⁻¹ et 0,05 - 0,1 mg.l⁻¹ pour *Selenastrum capricornutum* et *Microcystis aeruginosa*, et qui ont une influence sur la vitesse de croissance ; les concentrations ont été mesurées au début, pendant et à la fin du test (Lewis, 1986).

2.1.1.2. *Les invertébrés*

a) *Les daphnies*

Les différentes valeurs de la CENO, ou de la CMEQ, publiées dans la littérature varient de 0,1 à plus de 10 mg.l⁻¹. Cet écart relativement important peut être expliqué par la diversité des paramètres étudiés et par des conditions expérimentales différentes comme l'utilisation d'un mélange de LAS ou d'un homologue pur. De même que la toxicité aiguë, la CENO varie beaucoup selon l'homologue considéré : elle est ainsi 100 fois plus petite pour le C₁₄ que pour le C₁₀ (Woltering et Ritchie, 1984, cités par Kimerle, 1989). Par ailleurs, lors de 6 tests menés sur 21 jours et réalisés avec un mélange de LAS de longueur moyenne de chaîne égale à 11,8, les CMEQ varient entre 1,7 et 3,4 mg.l⁻¹ (Taylor, 1985).

b) *Les autres invertébrés*

Les concentrations produisant un premier effet varient entre 0,2 et 0,4 mg.l⁻¹ pour *Gammarus pseudolimnaeus*, 0,4 et 1,0 mg.l⁻¹ pour *Campelona decisum*, et elles sont supérieures à 4,4 mg.l⁻¹ pour *Physa integra* (tab. 41; Arthur, 1970). Ces quelques valeurs sont comparables à celles obtenues pour *Daphnia magna*. Néanmoins, il est à noter que peu d'espèces ont été étudiées.

L'adsorption des LAS sur les sédiments peut diminuer leur effet toxique dans le milieu naturel. En absence de sédiments la CE50, relative au développement larvaire, d'un mélange de LAS (C_{11,8}) est comprise entre 2,4 mg.l⁻¹ (pas d'effet) et 3,7 mg.l⁻¹ (100 % d'inhibition), et ceci pour des larves de moucheron (*Chironomus riparius*) (Pittinger *et al.*, 1989). En présence de sédiments aucun effet n'est observé pour une concentration en LAS de 319 mg.kg⁻¹ de sédiment sec; le premier effet est constaté pour une concentration de 993 mg.kg⁻¹ (Pittinger *et al.*, 1989).

2.1.1.3. *Les poissons*

La plupart des résultats ont été obtenus à partir d'études menées sur le poisson "tête de boule" *Pimephales promelas*. La CENO mesurée pour les homologues purs C₁₀, C₁₁, C₁₂, C₁₃ et C₁₄ varie respectivement entre 14 et 28, 7,2 et 14,5, 1,08 et 2,45, 0,12 et 0,28, 0,05 et 2,45 mg.l⁻¹ (Macek et Sleight, 1977, cités par Lewis, 1991). Pour des mélanges commerciaux dont la longueur moyenne de la chaîne alkyle est 11,2, 11,7 et 13,3, la CENO varie respectivement entre 5,1 et 8,4, 0,48 et 0,49, 0,11 et 0,25 mg.l⁻¹ (Holman et Macek, 1980). Une valeur nettement plus faible (0,12 mg.l⁻¹) a été déterminée pour les oeufs de truite arc-en-ciel (*Salmo gairdneri*), et pour des LAS de longueur moyenne de chaîne égale à 12 (Vailati *et al.*, 1975). D'une manière générale, la survie du frai est apparue comme le stade de développement le plus sensible à la toxicité des LAS (Painter et Zabel, 1988).

Les effets des LAS à des concentrations sublétales sur différents processus, tels que par exemple l'olfaction, la vasodilatation, la physiologie des branchies, ont été également étudiés chez les poissons. Les concentrations produisant un effet sont comprises entre 0,1 et 3,5 mg.l⁻¹ (Lewis, 1991). La respiration du crapet arlequin, *Lepomis macrochirus*, est ainsi affectée pour une concentration en LAS (C_{11,8}) égale à 2,2 mg.l⁻¹ (Maki, 1979, cité par Lewis, 1991). Par ailleurs, une vasodilatation des branchies chez le saumon du Pacifique est observée pour des concentrations comprises entre 0,3 et 0,6 mg.l⁻¹ (Bolis et Rankin, 1978). Enfin, une dégénération de la peau a été observée pour une concentration égale à 1 mg.l⁻¹ chez la truite arc-en-ciel (Pohla-Gubo et Adam, 1982). Pour une revue des différents travaux publiés, on pourra se référer à Lewis (1991).

Quelques travaux ont aussi porté sur les "réponses comportementales", dues à la présence des LAS, telles que les réactions de fuite, la perturbation de l'activité locomotrice ou de l'odorat... Des réactions de fuite, ainsi que la perturbation de la chemo-attraction, ont été mises en évidence pour des concentrations variant entre 0,001 et 0,02 mg.l⁻¹ (Lewis, 1991, et références citées). D'autres comportements, comme l'activité locomotrice ou l'alimentation, ne sont affectés qu'à des concentrations plus élevées ; les effets des LAS pour la truite, le poisson rouge (*Carassus auratus*) et la carpe (*Cyprinus carpio*) sont observés pour des teneurs comprises entre 0,2 et 5 mg.l⁻¹ (Lewis, 1991 et références citées).

Le degré d'accumulation des LAS dans les poissons par rapport au milieu ambiant, habituellement exprimé par le biais du facteur de bioconcentration (FBC), a été déterminé pour différentes espèces de poissons : la carpe, le crapet arlequin, *Lepomis macrochirus*, et le poisson "tête de boule", *Pimephales promelas* (Painter et Zabel, 1988, et références citées). Le FBC par rapport à l'organisme varie entre 16 et 1200. Les LAS sont accumulés et métabolisés au niveau de la vésicule biliaire, et le FBC exprimé relativement à celle-ci atteint des valeurs comprises entre 100 et 70000 (Painter et Zabel, 1988) ; les temps d'exposition varient entre 24 et 120 h. Cependant, dans le milieu naturel, il est peu probable que les LAS soient concentrés le long de la chaîne alimentaire puisqu'ils sont métabolisés (Kimerle, 1989).

2.1.2. Les organismes marins

2.1.2.1. Les invertébrés

Le tableau 42 rassemble les CMEO (concentrations minimales à effet observé), relatives à différents paramètres, et pour différents organismes. La plupart des valeurs concernent le développement des oeufs ou des larves ; elles varient entre 0,05 et 3 mg.l⁻¹. La valeur obtenue pour la moule *Mytilus edulis* (0,05 mg.l⁻¹) est relativement faible. Cependant, les organismes adultes de cette espèce ne sont affectés qu'à des concentrations beaucoup plus fortes. La CMEO relative à la formation du byssus est 100 fois supérieure à la valeur précédente (Swedmark *et al.*, 1971). Elle est elle-même plus de 20 fois inférieure à la valeur de la CL50 à 96 h (Swedmark *et al.*, 1971).

Très peu de données sont disponibles pour les crustacés. On peut citer pour la crevette mysidacée, *Mysidopsis bahia*, une CENO respectivement égale à 0,4 et 0,04 mg.l⁻¹ pour des LAS de longueur moyenne égale à 11,4 et 13,1 (Kimerle, 1989). Par ailleurs, des concentrations en LAS (C₁₂) supérieures à 1 mg.l⁻¹ affectent l'activité natatoire des larves de *Balanus balanoides* et *Hyas araneus* (Swedmark *et al.*, 1971).

Enfin, chez les échinodermes, une concentration en LAS comprise entre 0,30 et 0,45 mg.l⁻¹ réduit significativement la croissance du squelette des embryons d'oursins (*Paracentrotus lividus*) ; une concentration supérieure ou égale à 0,45 mg.l⁻¹ provoque une altération de cette croissance chez 100 % des individus (Bressan *et al.*, 1989).

Organisme	Durée du test (j)	CME0 (mg.l ⁻¹)		Effet étudié	Référence
		moyenne	(gamme)		
<i>Crassostrea virginica</i>	10	-	(0,05 - 0,1)	développement des oeufs, croissance des larves	Calabrese et Davis (1967)
<i>Crassostrea virginica</i>	14	0,76	(0,14 - 1,5) ⁽¹⁾	croissance et survie des larves	Hidu (1965)
<i>Mercenaria mercenaria</i>	12	1,55	(0,55 - 3,00) ⁽¹⁾	idem	Hidu (1965)
<i>Mytilus edulis</i>	10	0,05	-	fertilisation des oeufs, croissance des larves	Granmo (1972)
<i>Mytilus edulis</i>	13	5	-	formation du byssus	Swedmark et al. (1971)

(1) Expérience à partir d'ABS (alkylbenzène sulfonate à chaîne alkyle ramifiée).

Tableau 42 - Concentrations minimales à effet observé (CME0) des LAS pour différents bivalves marins.

Concentration en LAS (mg.l ⁻¹)	Comportement normal (h)	Activité natatoire intense (h)	Activité natatoire et vitesse de respiration perturbées (h)	Immobilisation (h)
10	0,25	0,25	0,2	0,13
5	0,5	1	1	2
1	24	7	11	6
0,5	90	340	24	24

Tableau 43 - Durée moyenne des différentes phases comportementales de *Gadus morrhua* en fonction de la concentration en LAS pour une température de 6 à 8 °C.

D'après Swedmark et al. (1971).

2.1.2.2. Les poissons

En présence de LAS, la morue (*Gadus morrhua*) présente, en fonction du temps, différentes phases comportementales (Swedmark *et al.*, 1971). La durée de ces phases, pour diverses concentrations de LAS, est rapportée dans le tableau 43.

Après une période de comportement normal, on constate une phase d'augmentation de l'activité natatoire qui peut être interprétée comme une réaction de fuite (Swedmark *et al.*, 1971). Une immersion prolongée se traduit par une diminution de l'activité natatoire et respiratoire. Ceci est suivi d'une phase d'immobilisation conduisant à la paralysie totale puis à la mort. Les LAS sont plus toxiques que les ABS : pour une concentration de 1 mg.l⁻¹, la phase de comportement normal dure 21 j pour les ABS et 24 h pour les LAS (Swedmark *et al.*, 1971). Le flet *Platichthys flesus* qui vit sur le fond est moins sensible que la morue qui nage en permanence (Swedmark *et al.*, 1971). Par ailleurs, les poissons parvenus dans la phase d'augmentation de l'activité natatoire peuvent récupérer si on cesse de les mettre en présence des LAS. Ce n'est plus le cas pour ceux qui ont dépassé ce stade (Swedmark *et al.*, 1971).

La toxicité des tensio-actifs peut être expliquée par le fait qu'ils ont tendance à s'accumuler aux interfaces et que, chez les organismes aquatiques, ils affectent l'épithélium des branchies où se produisent les échanges gazeux et ioniques et où se déroule en partie le métabolisme de l'urée (Swedmark *et al.*, 1971). Les tensio-actifs, et en particulier les anioniques, provoquent un gonflement de l'épithélium branchial et une augmentation de la sécrétion de mucus chez les poissons ; ceci diminue très probablement la diffusion gazeuse et affecte ainsi la fonction respiratoire (Swedmark *et al.*, 1971). Il a été aussi suggéré que la toxicité des tensio-actifs est due à la réduction de la tension de surface qu'ils induisent (Bock, 1966; Gloxhuber et Fischer, 1968). Les LAS à chaîne alkyle linéaire ont un pouvoir de diminution de la tension superficielle plus important que les ABS à chaîne alkyle ramifiée (Kölbél et Kurzendorfer, 1969). Ceci pourrait expliquer pourquoi les LAS tendent à être plus toxiques que les ABS (Swedmark *et al.*, 1971).

2.2 Toxicité chronique des APE

2.2.1. Les organismes d'eau douce

La toxicité chronique et les effets sublétaux des APE ont été très peu étudiés. Tout au plus peut-on mentionner que la concentration en NPE produisant un effet sur la croissance de l'algue *Selenastrum capricornutum* au bout de 5 jours est inférieure à 100 mg.l⁻¹ (Nyberg, 1988, cité par Lewis, 1990). La croissance de la diatomée *Nitzschia actinastroides* est affectée pour des concentrations comprises entre 10 et 15 mg.l⁻¹ (Nyberg, 1985, cité dans Lewis, 1990). De même, des teneurs de 9 mg.l⁻¹ (à 15 °C) et 15 mg.l⁻¹ (à 25 °C) affectent la croissance de *Nitzschia holsatica* à 5 jours (Nyberg, 1976, cité par Lewis, 1990). Pour ce qui est des effets sublétaux chez les poissons, on peut citer une modification de l'activité natatoire chez les truites arc-en-ciel pour une concentration en APE de 5 à 6 mg.l⁻¹ (A. D. Little Co., 1977, cité par Lewis, 1991).

Une étude récente dans la rivière Glatt en Suisse a permis de déterminer les facteurs de bioconcentration (FBC) des NP, NPE₁ et NPE₂ dans différents organismes vivants (Ahel *et al.*, 1993). Pour ces trois composés, à des concentrations moyennes dans l'eau de 3,9, 23 et 9,4 mg.l⁻¹ des FBC de 10000, 200 et 500 ont été respectivement calculés pour l'algue *Chladophora Glomerata*. Des FBC plus faibles ont été déterminés chez les plantes aquatiques *Fontinalis antipyretica* (1100, 40 et 60) et *Potamogeton crispus* (600, 50 et 20). Les teneurs dans les algues varient selon le point de prélèvement ; elles diminuent lorsque l'on s'éloigne des rejets. Elles varient aussi selon la saison et sont plus élevées en Août qu'en Octobre. Des poissons appartenant aux trois espèces *Barbus barbus*, *Squalus cephalus* et *Salmo gairdneri* ont aussi été analysés. Les FBC calculés pour différents

Organisme	Paramètre étudié	Concentration en NPE ₁₀ (mg.l ⁻¹)	Effet observé
<i>Mytilus edulis</i>	formation du byssus	5	100 % d'inhibition à 48 h
<i>Mytilus edulis</i>	fermeture de la coquille	a) 5 b) 10 - 20	100 % d'inhibition à 14 j 100 % d'inhibition à 1,5 j
<i>Mytilus edulis</i> (juvéniles)	vitesse des battements cardiaques	0,5	vitesse réduite et irrégulière
<i>Cerastoderma edule</i>	rétraction du siphon	5	100 % d'inhibition à 120 h
<i>Mya arenaria</i>	rétraction du siphon	5	100 % d'inhibition à 190 h
<i>Astarte montagui</i> , <i>Astarte sulcata</i> <i>Cardium edule</i>	enfouissement	a) 1 b) ≥ 4	pas d'effet 100 % d'inhibition
<i>Crangon crangon</i>	enfouissement	5	enfouissement perturbé
<i>Leander squilla</i> <i>Leander adspersus</i>	activité natatoire, locomotion	> 10	activité natatoire et locomotion perturbées
<i>Leander adspersus</i>	réponse à la nourriture	a) 15 b) 50	temps de réponse augmenté aucune réponse
<i>Eupagurus bernhardus</i>	locomotion	20	diminution au bout de 6 J
<i>Hyas araneus</i> ; <i>Carcinus maenas</i>	locomotion	1000 à 4000	diminution au bout de 6 j

Tableau 44 - Effets sublétaux du NPE₁₀ observés chez des bivalves et des crustacés marins. D'après Swedmark et al. (1971).

Organisme	FBC relatif au poids frais	FBC relatif au poids des lipides	Référence
<i>Crangon crangon</i>	1000	6500	Ekelund et al. (1990)
<i>Mytilus edulis</i>	3400	193500	
<i>Mytilus edulis</i> *	340	-	Granmo et al. (1991)

(* expérience menée en milieu naturel (voir texte)).

Tableau 45 - Facteur de bioconcentration (FBC) moyen du NP chez *M. edulis* et *C. crangon*.

tissus (muscles, intestins, foie, branchies) et les oeufs sont inférieurs à ceux déterminés pour les algues. Ils varient pour les trois espèces entre 13 et 408, 3 et 300, 3 et 326, respectivement pour le NP, le NPE₁ et le NPE₂. Ceci indique que la bioaccumulation dans la chaîne alimentaire via les algues ne se réalise pas (Ahel *et al.*, 1993). Le fait d'avoir trouvé ces trois composés dans la chair des poissons indique cependant une contamination possible pour l'homme. Il est à noter qu'ils ont aussi été retrouvés dans les tissus d'un canard sauvage (*Anas bosca*) vivant sur les rives (Ahel *et al.*, 1993).

2.2.2. Les organismes marins

2.2.2.1. Les algues

Des concentrations en Triton X-100 (mélange commercial contenant des octylphénols éthoxylés (OPE)) comprises entre 5 et 10 mg.l⁻¹ inhibent la croissance à 5 jours de l'algue rouge *Porphyridium purpureum* (Nyberg, 1985, cité par Lewis, 1990).

2.2.2.2. Les invertébrés

Dans le tableau 44 sont rapportés les effets sublétaux observés chez différents bivalves et crustacés pour le NPE₁₀. Il est à noter que les valeurs rapportées ne sont pas du type CMEO ou CENO. Pour les bivalves, on constate que ces effets sont généralement observés pour une concentration supérieure à 1 mg.l⁻¹. Les juvéniles sont plus sensibles que les adultes ; c'est ainsi que la vitesse des battements cardiaques chez les juvéniles de la moule *Mytilus edulis* (10 à 15 mm de long) est affectée par une concentration en NPE₁₀ égale à 0,5 mg.l⁻¹ (Swedmark *et al.*, 1971).

Pour ce qui est du NP, on peut citer une CMEO, relative à la capacité de croissance (*Scope For Growth*) et à la force du byssus, chez la moule *Mytilus edulis* égale à 0,056 mg.l⁻¹ (Granmo *et al.*, 1989). Cependant, la fertilisation des oeufs et le développement des larves ne sont pas affectés par des concentrations atteignant 0,2 mg.l⁻¹. Les larves et les oeufs semblent moins sensibles au NP que les adultes ; ceci est en contradiction avec les résultats obtenus pour les NPE.

La gamme de concentration produisant un effet est plus importante chez les crustacés (tab. 44). Certains d'entre eux (*L. squilla*, *L. adspersus* et *E. bernhardus*) sont affectés par des concentrations relativement faibles (5 - 20 mg.l⁻¹), du moins si on les compare aux valeurs de la CL50 à 96 h (> 100 mg.l⁻¹). Si ces organismes peuvent ainsi tolérer pendant une courte période de temps des concentrations très fortes en NPE, ils sont sensibles à des concentrations sublétales nettement plus faibles (Swedmark *et al.*, 1971). On peut néanmoins souligner la résistance remarquable de *Hyas araneus* (crabe araignée) et de *Carcinus maenas* (crabe vert) (tab. 44). La capacité de prédation de ces deux espèces est accrue lorsqu'elles se trouvent en présence d'organismes affaiblis par du NPE₁₀, même en faible concentration (Swedmark *et al.*, 1971).

La bioconcentration du NP (marqué au ¹⁴C) a été étudiée chez la crevette *Crangon crangon* et la moule *Mytilus edulis* (Ekelund *et al.*, 1990 ; Granmo *et al.*, 1991). Les organismes, placés dans des aquariums avec une circulation d'eau en continu, sont mis au contact des NPE pendant 16 jours ; cette période est suivie d'une phase de décontamination de 32 jours. La concentration en NP a été mesurée dans le milieu. Au bout de 16 jours la concentration dans les tissus de *Crangon crangon* a atteint une valeur maximale (observation d'un palier). Ceci n'est pas le cas pour *Mytilus edulis*. (Ekelund *et al.*, 1990).

Les facteurs de bioconcentration à l'état stationnaire (FBC) ont été calculés (tab. 45). Pour *Mytilus edulis* la valeur a été déterminée par extrapolation (Ekelund *et al.* 1990). Le FBC est plus

faible pour *Crangon crangon* que pour *M. edulis*. L'ingestion de NP adsorbé sur les particules par *Mytilus edulis* pourrait expliquer la valeur élevée du FBC pour cette espèce. Par ailleurs, au bout de la période de décontamination, dans l'expérience de Ekelund *et al.* (1990), le NP n'est pas entièrement éliminé dans les moules. Ceci est en contradiction avec les résultats de Mac Leese *et al.* (1981). Par contre, le NP est entièrement éliminé chez les crevettes. Ceci indique que ces organismes ont un taux de transfert et d'excrétion du NP relativement élevé (Ekelund *et al.*, 1990).

Pour *Mytilus edulis* le FBC obtenu en laboratoire (3400) est supérieur à la valeur de 340 déterminée en milieu naturel dans une zone recevant un apport d'effluents urbains (Granmo *et al.*, 1991). Ceci peut être expliqué par le fait que la concentration importante en matière organique dans les effluents réduit la biodisponibilité du NP vis-à-vis des organismes vivants (Granmo *et al.*, 1991). Enfin, les valeurs de FBC déterminées par Ekelund *et al.* (1990) et par Granmo *et al.* (1991) sont nettement supérieures à celle déterminée par Mac Leese *et al.* (1980) qui est d'environ 10.

2.2.2.3. Les poissons

En présence de NPE, de même que pour les LAS, différentes phases de comportement sont observées chez la morue *Gadus morrhua* (tab. 46). Pour des concentrations supérieures ou égales à 5 mg.l⁻¹, la phase finale d'immobilisation est suivie de la mort. Au-dessous de 1 mg.l⁻¹, le comportement normal de la morue est observé pendant plusieurs mois (Swedmark *et al.*, 1971). Le NPE₁₀ apparaît donc moins toxique que les LAS. Pour ceux-ci, une concentration de 0,5 mg.l⁻¹ peut entraîner un effet létal.

Concentration (mg.l ⁻¹)	Comportement normal (h)	Activité natatoire augmentée (h)	Activité natatoire et perte d'équilibre (h)	Immobilisation (h)
10	7	12	13	11
5	32	15	23	3
1	528	-	-	-

Tableau 46 - Temps moyen des différentes phases comportementales de la morue *Gadus morrhua* en fonction de la teneur en NPE₁₀ à une température de 6 - 8 °C.

D'après Swedmark *et al.* (1971).

Le facteur de bioconcentration (FBC) de l'épinoche (*Spinachia spinachia*) a été déterminé par Ekelund *et al.* (1990). Les valeurs obtenues par rapport au poids frais et au poids des lipides sont respectivement égales à 1250 et 17200. Ces valeurs sont intermédiaires entre celles obtenues pour *Mytilus edulis* et *Crangon crangon*. Par ailleurs le FBC par rapport au poids frais (1250) est nettement supérieur à celui obtenu pour des juvéniles de saumon (*Salmo salar*) par Mac Leese *et al.* (1981), et qui est égal à 280.

De même que pour les anioniques, la toxicité des non-ioniques peut-être expliquée par le fait qu'ils réduisent la tension de surface (Glohuber et Fischer, 1968) et/ou parce qu'ils affectent l'épithélium branchial. Dans ce dernier cas, les tensio-actifs interagissent sur l'osmorégulation (Granmo *et al.*, 1991). Si les NPE de type NPE₉, NPE₁₀ sont arrêtés au niveau des branchies, il est probable que les homologues de plus petites masses molaires, et donc plus hydrophobes, comme le NPE₁, le NPE₂, et aussi le NP, les traversent et par conséquent affectent les organes internes (Granmo *et al.*, 1991). Certains alcools éthoxylés (AE) les franchissent aussi. Par ailleurs, le NP interagit avec les composés

hydrophobes de la membrane cellulaire. Ceci peut affecter les processus biologiques qui dépendent du fonctionnement normal de cette membrane, comme c'est le cas au niveau des cellules nerveuses, sensorielles, glandulaires et musculaires (Kilhström, 1982, cité par Granmo *et al.*, 1991).

Δ
Δ Δ

Dans ce chapitre, les données relatives à la toxicité aiguë, et à la toxicité chronique des LAS et des APE ont été examinées. Celles qui concernent les organismes marins ont été plus particulièrement détaillées. Les LAS ont été plus étudiés que les APE. Il est à noter que la majorité des tests de toxicité sont réalisés en laboratoire.

D'un point de vue général, on constate que la toxicité augmente avec la température. Les oeufs et les larves sont plus sensibles que les adultes. Les crustacés sont plus sensibles aux LAS et aux APE pendant leur période de mue. La toxicité tend à augmenter avec le caractère hydrophobe des molécules. Pour les homologues de LAS, la toxicité augmente avec le nombre de carbones de la chaîne alkyle. Pour les homologues d'APE, la toxicité augmente quand le nombre de groupements éthoxyle diminue. Les intermédiaires de dégradation des LAS, les acides sulfophénylcarboxyliques, sont moins toxiques que les composés initiaux. Par contre, les NPE₁ et le NPE₂, ainsi que le NP, le sont plus que les NPE_n commerciaux. Les composés de type NPE₁C et NPE₂C (acides phénoxy-carboxyliques) semblent aussi relativement toxiques. Enfin, l'adsorption des LAS sur les sédiments, et sur les particules en suspension, les rend moins biodisponibles et donc moins diminuent leurs effets toxiques apparents dans le milieu. Probablement en est-il de même pour les APE. Ceci impliquerait un effet toxique moindre de ces composés vis-à-vis des organismes aquatiques que la toxicité déterminée en laboratoire.

La toxicité aiguë a été étudiée chez différents types d'organismes : les bactéries, les algues, les invertébrés et les poissons. Pour la microflore bactérienne, le problème de la toxicité se pose en terme de délai au bout duquel elle se sera adaptée à la dégradation des composés étudiés. Très peu d'études ont porté sur les bactéries marines.

Pour les autres organismes d'eau douce, les daphnies et les poissons sont les plus sensibles aux LAS ; la CL50 est comprise entre 1 et 30 mg.l⁻¹. En l'absence de données concernant les daphnies, les poissons apparaissent aussi les plus sensibles aux APE. (4 < CL50 < 12 mg.l⁻¹). Par contre, on constate une grande variabilité suivant les espèces pour les algues et les invertébrés (1 - 500 mg.l⁻¹). La toxicité des APE est globalement comparable à celle des AE et des LAS.

Dans le milieu marin, les algues, à l'exception notable de *Gymnodinium breve*, ne semblent pas plus sensibles vis-à-vis des LAS que celles vivant dans les eaux douces. Très peu de données existent pour les APE. Pour les invertébrés, on peut noter une variation importante de la sensibilité aux LAS. Les espèces les plus sensibles sont certains bivalves comme *Cerastoderma edule* et *Pecten maximus* (CL50 < 15 mg.l⁻¹). Les plus résistants, outre *Mytilus edulis*, sont les crabes *Carcinus maenas* et *Hyas araneus* (CL50 > 100 mg.l⁻¹). Les bivalves sont aussi les plus sensibles aux APE que les crustacés (CL50 = 5 - 20 mg.l⁻¹ pour les premiers, 100 mg.l⁻¹ pour les seconds). La balane *Balanus balanoides* et surtout la crevette mysidacée *Mysidopsis bahia* sont des exceptions. Pour cette dernière la CL50 n'est que de 1 mg.l⁻¹ et c'est pourquoi elle est de plus en plus utilisée pour les tests de toxicité en milieu marin. Pour les invertébrés, les APE sont plus toxiques que les AE.

Pour les poissons marins la CL50 à 96 h varie entre 1 et 5 mg.l⁻¹. Les LAS apparaissent plus toxiques que les ABS (alkylbenzènesulfonates à chaîne alkyle ramifiée). Les APE sont moins

toxiques que les AE et les LAS (CL50 à 96 h \approx 5 - 6 mg.l⁻¹ pour le NPE₁₀). Le faible nombre d'espèces étudiées ne permet cependant pas d'établir des conclusions définitives.

Divers effets sublétaux ont été étudiés tels que, par exemple, l'activité natatoire, la locomotion, l'alimentation. A ce titre, la détermination du seuil de concentration en deçà duquel aucun effet important n'est observé est essentielle. Il est donc primordial de déterminer la CMEO (concentration minimale à effet observé) ou la CENO (concentration maximale à effet non observé).

Pour les organismes d'eau douce, ces concentrations varient entre 0,05 et plus de 10 mg.l⁻¹. Cette variabilité est due à la diversité des effets étudiés. Les poissons sont les plus sensibles (0,05 à 2,8 mg.l⁻¹) ; des réponses comportementales, et notamment des réactions de fuite, ont été provoquées avec des concentrations plus faibles qui varient entre 0,001 et 0,02 mg.l⁻¹. Elles n'ont cependant été observées qu'en laboratoire. Les effets sublétaux des APE sur les organismes d'eau douce ont été très peu étudiés.

La CENO et la CMEO relatives aux LAS pour les organismes marins varient entre 0,05 et 5 mg.l⁻¹. Elles sont du même ordre de grandeur que celles observées pour les organismes d'eau douce. Les valeurs disponibles pour les APE ne sont pas du type CMEO ou CENO. On peut signaler aussi que les poissons en présence de concentrations de LAS ou d'APE supérieures à 0,5 - 1 mg.l⁻¹ présentent une phase de comportement normal suivie d'une phase où l'activité natatoire est plus intense ; cette dernière peut être interprétée comme une réaction de fuite. Au delà de cette phase, si le contact avec le tensio-actif continue, les organismes ne peuvent plus récupérer et meurent. Quelques valeurs du facteur de bioconcentration (FBC) ont été calculées pour la moule *Mytilus edulis*. Il a été mis en évidence que le FBC pour le NP dans le milieu naturel est inférieur à celui déterminé en laboratoire. L'adsorption du NP sur les particules en suspension réduit sa biodisponibilité. Des études supplémentaires sont cependant nécessaires pour mieux apprécier l'importance de ce processus.

CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Parmi les composés organiques de synthèse, les tensio-actifs sont peut-être ceux que l'on retrouve en plus forte concentration dans les eaux usées, et ceci en raison de leur large utilisation domestique et industrielle. Les deux groupes de tensio-actifs les plus employés sont les anioniques et les non-ioniques. A l'intérieur de ces deux groupes, les LAS et les APE ont plus particulièrement attiré l'attention en raison de leur impact éventuel sur le milieu aquatique. Les LAS sont universellement utilisés, que ce soit pour les usages domestiques ou industriels, tandis que les APE sont plus spécialement réservés actuellement à un usage industriel.

En raison de leur sensibilité aux interférences, les méthodes d'analyse globale, qui permettent de doser un groupe de tensio-actifs (anioniques ou non-ioniques totaux), ne peuvent être recommandées pour l'analyse des tensio-actifs dans les échantillons du milieu naturel. Les méthodes spécifiques généralement mises au point pour les LAS et les APE permettent de s'affranchir de ces difficultés. Celles qui requièrent l'utilisation de la CLHP ou de la CG sont les plus faciles à mettre en oeuvre.

Les LAS et les APE (NPE) peuvent être présents dans les effluents non traités en concentrations de quelques milligrammes par litre. Un pourcentage d'élimination important est obtenu lors du traitement biologique avec des taux supérieurs à 95 %. Cependant pour les NPE, si on prend en compte les intermédiaires de dégradation, ce taux devient inférieur à 80 %. La biodégradation et l'adsorption sur les boues sont les deux processus permettant l'élimination. Si le premier est prépondérant pour les LAS, ces deux processus ont une importance comparable pour les NPE.

Les LAS, les NPE_n commerciaux et leurs intermédiaires de dégradation tels que les acides sulfophénylcarboxyliques, et les différentes espèces nonylphénoliques (NP ; NPE₁, NPE₂, NPE_{1C} et NPE_{2C}) sont présents dans les eaux naturelles recevant des effluents urbains. Il peuvent donc être utilisés en tant que traceurs de la pollution urbaine. C'est aussi le cas des alkylbenzènes linéaires (LAB). **Peu de travaux ont été réalisés en France sur les concentrations des composés précédemment cités dans les eaux naturelles, et en particulier dans les eaux marines. Par ailleurs, le comportement de ces composés dans le milieu est encore relativement peu connu. Les connaissances sont encore très incomplètes notamment en ce qui concerne l'importance de l'adsorption sur la matière particulaire, du transfert dans les sédiments ou de la concentration au niveau de la microcouche de surface.**

Les expériences en laboratoire ont permis de mettre en évidence que les LAS et les NPE sont biodégradables. Cependant, une flore bactérienne dont les capacités métaboliques sont variées est nécessaire pour mener à bien leur dégradation. Les intermédiaires de dégradation des LAS sont moins toxiques que les composés initiaux. Ce n'est pas le cas pour les NPE.

Les problèmes de pollution dus aux tensio-actifs qui étaient observés dans les années 50 - 60 ne le sont plus aujourd'hui. Les tensio-actifs sont cependant incriminés dans les dégâts causés à la flore du littoral méditerranéen pour les aérosols marins, et ceci à proximité des zones urbaines et industrielles. Des études menées à l'aide de méthodes d'analyse spécifique restent à entreprendre pour mieux cerner ce phénomène.

Les travaux en laboratoire et en milieu naturel ont permis de déterminer des seuils de toxicité aiguë à court terme et des seuils de toxicité chronique à long terme. Le processus d'évaluation du risque conduit à comparer les concentrations entraînant un effet toxique avec les concentrations observées dans le milieu naturel. Plus l'écart entre les deux types de valeurs est grand et moins le composé étudié est susceptible d'avoir une incidence néfaste sur l'écosystème. Ci-dessous, quelques remarques sont formulées à partir des données actuellement disponibles.

Milieu	Gamme de concentration en LAS totaux ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)
Effluents primaires	500 - 12000
Effluents secondaires	10 - 900
Fleuves	7 - 900
Sédiments	1 - 600 ⁽¹⁾
Eau de mer	0 - 150
Sédiments marins	0 - 70 ⁽¹⁾

⁽¹⁾ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de poids sec.

Tableau 47 - Gammes de concentrations en LAS dans différents milieux.

Organisme	Concentrations en LAS produisant un effet ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)
a) Organismes d'eau douce :	
<i>Daphnia magna</i>	100 - > 10000
Autres invertébrés	200 - > 4400
Poissons	50 - 2800
b) Organismes marins :	
Bactéries marines	56 ⁽¹⁾
<i>Gymnodinium breve</i>	25 ⁽¹⁾
Oeufs et larves de bivalves	50 - 3000
<i>Mysidopsis bahia</i>	40 - 400
Autres crustacés (larves)	> 1000
Embryons d'oursin	300 - 450
Poissons	\geq 500

⁽¹⁾ Toxicité aiguë.

Tableau 48 - Concentrations en LAS produisant un effet nocif (toxicité chronique) chez différents organismes marins.

Pour les LAS, les gammes de concentration, déterminées à partir de méthodes d'analyse spécifique, dans différents milieux sont rassemblées dans le tableau 47. Le tableau 48 contient les gammes de la CENO (concentration à effet non observé) pour différents organismes aquatiques. Pour les organismes d'eau douce on constate que la CENO est généralement supérieure à $50 - 100 \mu\text{g.l}^{-1}$. Par ailleurs, les effets de toxicité aiguë ne sont observés en laboratoire qu'à partir de $600 \mu\text{g.l}^{-1}$. Dans les fleuves les concentrations sont généralement inférieures à $100 \mu\text{g.l}^{-1}$. Cependant, en cas d'apports importants notamment d'effluents non épurés, cette concentration peut atteindre $900 \mu\text{g.l}^{-1}$. Compte tenu du fait que la toxicité des LAS en milieu naturel est moindre que celle déterminée en laboratoire (à cause de l'adsorption sur les particules et la sédimentation) on peut supposer que ces composés ne sont pas préoccupants dans un milieu recevant des apports modérés en effluents, notamment en effluents épurés. Par contre, des problèmes peuvent a priori se poser dans le cas de rejets importants d'effluents bruts. Dans ce cas cependant, les LAS ne seront sans doute pas les seuls composés présents dans les effluents à avoir un effet toxique.

Les données concernant les organismes marins sont plus incomplètes que celles relatives aux organismes d'eau douce. Les quelques concentrations de LAS déterminées font état d'une concentration moyenne en baie de Tokyo de $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ avec un maximum à $30 \mu\text{g.l}^{-1}$ (Hon Nami et Hanya, 1980 ; Kikuchi *et al.*, 1986). Dans l'estuaire de la Tamagawa la concentration moyenne est de $70 \mu\text{g.l}^{-1}$ et la concentration maximale est égale à $150 \mu\text{g.l}^{-1}$ (Takada et Ogura, 1972). Des concentrations supérieures à $50 \mu\text{g.l}^{-1}$ peuvent théoriquement entraîner 100 % de mortalité chez *Gymnodinium breve*. Elles peuvent aussi perturber le métabolisme des bactéries marines, la fertilisation des oeufs et inhiber la croissance des larves de bivalves. Ceci n'a cependant été démontré qu'en laboratoire.

Les gammes de concentration en NP et en NPE_n dans différents milieux sont rapportées dans le tableau 49. Le tableau 50 contient les concentrations en NP ou NPE_n ayant un effet sublétal chez différents organismes marins. C'est ainsi que dans la lagune de Venise qui est soumise à un apport d'effluents industriels, la concentration en NPE_n ($0 \leq n \leq 13$) est inférieure à $5 \mu\text{g.l}^{-1}$ (Marcomini *et al.*, 1990). Des concentrations entre 1 et $6 \mu\text{g.l}^{-1}$ ont été déterminées dans les eaux saumâtres superficielles de l'estuaire de la Krka en Croatie ; elles augmentent jusqu'à $17 \mu\text{g.l}^{-1}$ dans la microcouche de surface (Kvestak *et al.*, 1994). Seul le métabolisme bactérien peut être dans un premier temps affecté par une concentration aussi faible. Ces concentrations sont inférieures d'au moins un facteur 25 à celles en NPE_{10} provoquant un effet sublétal chez les animaux marins (tab. 50). Il est cependant à noter que des teneurs collectives en NP, NPE_1 et NPE_2 relativement élevées ($0,25 \pm 0,15 \mu\text{g.g}^{-1}$ de poids sec) ont été déterminées dans des algues macrophytes, en majorité des ulves *Ulva rigida*, prélevées dans la lagune de Venise (Marcomini *et al.*, 1990).

Différents auteurs ont conclu qu'après 25 ans d'utilisation, les LAS ne posent pas de problèmes de toxicité importants dans le milieu naturel, et notamment dans le milieu aquatique (Painter et Zabel, 1988 ; Kimerle, 1989 ; Lewis, 1990, 1991). Une meilleure connaissance du comportement de ces composés en milieu littoral et plus spécialement estuarien est cependant souhaitable avant d'accepter pleinement cette conclusion.

En cas de rejets d'effluents contenant des NPE_n dans un site donné, les intermédiaires de dégradation que sont le NP, le NPE_1 et le NPE_2 , ainsi que le NPE_1C et le NPE_2C , sont à rechercher en priorité en raison de leur toxicité égale ou supérieure à celle des composés initiaux. Leur devenir dans le milieu aquatique, et en particulier le milieu marin, est encore très peu connu.

Enfin, ce rapport n'a abordé que le devenir des LAS et des APE. Une meilleure connaissance du comportement dans le milieu naturel d'autres tensio-actifs de plus en plus employés est aussi à recommander ; c'est le cas des alcools éthoxylés et surtout des tensio-actifs cationiques.

Milieu	Composés	Gamme de concentration ($\mu\text{g.l}^{-1}$)
Effluents non traités	NPE_n (0 ≤ n ≤ 20)	400 - 2200
	NPE ₁ + NPE ₂	30 - 200
	NP	20 - 60
Effluents traités (traitement biologique)	NPE_n (0 ≤ n ≤ 20)	30 - 400
	NPE ₁ + NPE ₂	10 - 140
	NP	1 - 14
Eaux douces	NPE ₂	<0,1 - 17
	NPE ₁	<0,1 - 15
	NP	<0,1 - 3
Eaux de mer	NPE (0 ≤ n ≤ 13)	0,5 - 4,5
	NP	<0,025 - 0,314

Tableau 49 - Gammes de concentrations en NP et en NPE dans différents milieux.

Organisme	Composé	Gamme de concentration ($\mu\text{g.l}^{-1}$)
Bactéries marines	NPE	0,3 ⁽¹⁾
Bivalves :	NPE ₁₀	a) 5000 - 20000 b) 500
a) adultes b) juvéniles		
<i>Mytilus edulis</i> adultes	NP	56
Oeufs de <i>M. edulis</i>	NP	200
Crustacés adultes	NPE ₁₀	1000 - 4.10 ⁶
Poissons	NPE ₁₀	> 1000

(1) Toxicité aiguë.

Tableau 50 - Concentrations en NP et en NPE entraînant des effets sublétaux chez les organismes marins.

BIBLIOGRAPHIE

- AHEL M., CONRAD T. et GIGER W., 1987. Persistent organic chemicals in sewage effluents. 3. Determinations of nonylphenoxy carboxylic acids by high-resolution gas chromatography/mass spectrometry and high-performance liquid chromatography. *Env. Sci. Technol.*, **21** (7), 697-703.
- AHEL M. et GIGER W., 1985 a. Determination of alkylphenols and alkylphenol mono- and diethoxylates in environmental samples by high-performance liquid chromatography. *Anal. Chem.*, **57**, 1577-1583.
- AHEL M. et GIGER W., 1985 b. Determination of non ionic surfactants of the alkylphenol polyethoxylate type by high performance liquid chromatography. *Anal. Chem.*, **57**, 2584-2590.
- AHEL M., GIGER W. et KOCH M., 1986. Behaviour of non ionic surfactants in biological waste water treatment. In : *Organic micropollutants in the aquatic environment* (Angeletti G., Bjorseth A., eds). Reidel, Dordrecht, Holland, 414-428.
- AHEL M., GIGER W., MOLNAR-KUBICA E. et SCHAFFNER C., 1984. Organic micropollutants in surface waters of the Glatt-valley, Switzerland. In: *Analysis of micropollutants in water* (Angeletti G., Bjorseth A., eds). Reidel, Dordrecht, Holland, 280-288.
- AHEL M., Mc EVOY J. et GIGER W., 1993. Bioaccumulation of the lipophilic metabolites of nonionic surfactants in freshwater organisms. *Environ. Pollution*, **79**, 243-248.
- ALEXANDER M., 1981. Biodegradation of chemicals of environmental concern. *Science*, **211**, 132-138.
- ARTHUR J.W., 1970. Chronic effects of linear alkylbenzene sulfonate detergent on *Gammarus pseudolimnaeus*, *Campeleona decisum*, and *Physa integra*. *Water Res.*, **4**, 251-257.
- BALEUX B., 1972. Dosage colorimétrique d'agents de surface non-ioniques polyoxyléthylénés à l'aide d'une solution iodo-iodurée. *C.R. Acad. Sci., Paris*, **274**, 1617-1620.
- BALL H.A. et REINHARD M., 1985. Discharge of halogenated octylphenol polyethoxylate residues in a chlorinated secondary effluent. In : *Water chlorination: chemistry, environmental impact and health effects* (Jolley R.L. et al., eds). Lewis Publishers, Chelsea, USA, vol. 5, 1505-1514.
- BAYONA J.M., ALBAIGES J., SOLANAS A.M. et GRIFOLL M., 1986. Selective aerobic degradation of linear alkylbenzenes by pure microbial cultures. *Chemosphere*, **15** (5), 595-598.
- BOCK K.J., 1966. Über die wirkung von Waschrohstoffen auf fische. *Arch. Fisch Wiss.*, **17**, 68-77.
- BOCK K.J. et STACHE H., 1982. Surfactants. In : *The handbook of environmental chemistry, anthropogenic compounds* (Hutzinger O., ed.). Springer-Verlag, Berlin, vol. 3, part B, 163-199.

- BOLIS L. et RANKIN J.C., 1978. Vascular effects of acetylcholine catecholamines and detergents on isolated perfused gills of pink salmon *Oncorhynchus gorbascha*, coho salmon *O. kisutch* and chum salmon *O. keta*. *J. Fish. Biol.*, **13**, 543-547.
- BRESSAN M., BRUNETTI R., CASELLATO S., FAVA G.C., GIRO P., MARIN M., NEGRISOLO P., TALLANDINI L., THOMANN S., TOSONI L. et TURCHETTO M., 1989. Effects of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) on benthic organisms. *Tenside Deterg.*, **26** (2), 148-158.
- BRESSAN M., MARIN M.G. et BRUNETTI R.. Effects of linear alkylbenzene sulphonate (LAS) on skeletal development of sea urchin embryos (*Paracentrotus lividus* LMK). *Water Res.*, **25** (5), 613-616.
- BRUNNER P.H., CAPRI S., MARCOMINI A. et GIGER W., 1988. Occurrence and behaviour of linear alkylbenzenesulphonates, nonylphenol, nonylphenol mono- and nonylphenol diethoxylates in sewage and sewage sludge treatment. *Water Res.*, **22** (12), 1465-1472.
- CABRIDENC R., 1976. La pollution des eaux par les détergents. In : *la pollution des eaux continentales, incidence sur les biocénoses aquatiques* (Besson P., ed.). Gauthier-Villars, Paris, 37-53.
- CABRIDENC R., 1988. La biodégradation, paramètre essentiel pour la prévision de la pollution des eaux par les agents de surface. In : *Compte-rendus du 2^e congrès mondial des agents de surface, Paris 24-27 mai 1988* (Syndicat national des fabricants d'agents de surface et de produits auxiliaires industriels, (ASPA) ed.). Vol. I, 79-99.
- CALABRESE A. et DAVIS H.C., 1967. Effects of «soft» detergents on embryos and larvae of the american oysters (*Crassostrea virginica*). In : *Proceeding national Shellfish Ass.*, **57**, 11-16.
- CANTON J.H. et SLOOF W., 1982. Substitutes for phosphate containing washing products : their toxicity and biodegradability in the aquatic environment. *Chemosphere*, **11**(9), 891-907.
- COSOVIC B. et VOJVODIC V., 1982. The application of ac polarography to the determination of surface-active substances in seawater. *Limnol. Oceanogr.*, **27** (2), 361-369.
- COSOVIC B., et VOJVODIC V., 1987. Direct determination of surface active substances in natural waters. *Mar. Chem.*, **22**, 363-373.
- COSOVIC B., ZUTIC V. et KOZARAC Z., 1977. Surface-active substances in the sea surface microlayer by electrochemical methods. *Croat. Chem. Acta*, **50**-, 229-241.
- COSSA D., 1973. Evaluation de la pollution par les détergents anioniques en cinq zones du littoral français. *Revue Trav. Inst. Pêches marit.*, **37**, 3, 429-469.
- CRISP P.T., ECKERT J.M. et GIBSON N.A., 1975. The determination of anionic detergents with bis(ethylenediamine) copper (II) ion. *Anal. chim. Acta*, **78**, 391-396.
- DE HENAU H., MATTHIJS E. et HOPPING W.D., 1986. LAS in sewage sludges, soils and sediments : analytical determination and environmental safety considerations. *Int. J. env. anal. Chem.*, **26**, 279-293.
- DEGENS P.N., EVANS H.C., KOMMER H.D. et WINSOR P.A., 1953. Determination of sulfate and sulfonate anion active detergents in sewage. *J. appl. Chem., Lond.*, **3**, 54-61.
- DI CORCIA A., MARCHETTI M. et SAMPERI R., 1991. Liquid chromatographic determination of linear alkylbenzenesulfonates in aqueous environmental samples. *Anal. Chem.*, **63**, 1179-1182.
- DOLAN J.M., GREGG B.C., CAIRNS J.JR., DICKSON K.L. et HENDRICKS A.C., 1974. The acute toxicity of three new surfactant mixtures to a mayfly larvae. *Arch. Hydrobiol.*, **74**, 123-132.

- EGANHOUSE R.P., BLUMFIELD D.L. et KAPLAN I.R., 1983. Long chain alkylbenzenes as molecular tracers of domestic wastes in the marine environment. *Env. Sci. Technol.*, **17** (9), 523-530.
- EKELUND R., BERGMAN A., GRANMO A. et BERGGREN M., 1990. Bioaccumulation of 4-nonylphenol in marine animals; a re-evaluation. *Env. Pollution*, **64**, 107-120.
- EVANS K.A., DUBEY S.T., KRAVETZ L., DZIDIC I., GUMULKA J., MUELLER R. et STORK J.R., 1994. Quantitative determination of linear primary alcohol ethoxylate surfactants in environmental samples by thermospray LC/MS, *Anal. Chem.*, **86**, 699-705.
- ENYEART C.R., 1966. Polyoxyethylene alkylphenols. In : *Non-ionic surfactants* (Schick M.J., ed.). Marcel Dekker, New-York, 44-85.
- FAVRETTO L. et TUNIS F., 1976. Determination of polyoxyalkylene ether non-ionic surfactants in waters. *Analyst, Lond.*, **101**, 198-202.
- FAVRETTO L., STANCHER B. et TUNIS F., 1978. Extraction and determination of polyoxyethylene alkyl ether non-ionic surfactants in water at trace-level. *Analyst, Lond.*, **103**, 955-962.
- FISCHER W.K., 1980. Entwicklung der Tensidkonzentrationen in den deutschen Gewässern 1960-1980. *Tenside Deterg.*, **17** (5), 250-261.
- FISCHER W.K. et GERIKE P., 1975. Biodegradability determinations via unspecific analyses (chemical oxygen demand, dissolved organic carbon) in coupled units of the OECD confirmatory test. II. Results. *Water Res.*, **9**, 1137-1141.
- GAGNON M.J., 1979. Note on a rapid and sensitive method for the determination of anionic detergents in natural waters at the ppb level. *Water Res.*, **13**, 53-56.
- GAGNON M.J., 1983. Monitoring anionic surfactants at a sea outfall, Halifax Harbour, Canada. *Water Res.*, **17** (11), 1653-1659.
- GERIKE P. et JASIAK W., 1986. How completely are surfactants biodegraded ? *Tenside Deterg.*, **23** (6), 300-304.
- GIGER W., AHEL M., KUHN E. et SCHAFFNER C., 1984 a. Etude des micropolluants organiques, campagne 83-84. *Rapports sur les études et recherches entreprises dans le bassin lémanique, programme quinquennal 1981-1985, campagne 1984. Commission internationale des eaux du Léman contre la pollution*, 63-74.
- GIGER W., BRUNNER P.H., AHEL M., Mc EVOY J., MARCOMINI A. et SCHAFFNER C., 1987. Organische waschmittelinhaltsstoffe und deren abbauprodukte in abwasser und klärschlamm. *Gas Wasser Abwasser*, **67** (3), 11-121.
- GIGER W., BRUNNER P.H. et SCHAFFNER C., 1984 b. 4-nonylphenol in sewage sludge: accumulation of toxic metabolites from non-ionic surfactants. *Science*, **225**, 623-625.
- GIGER W., STEPHANOU E. et SCHAFFNER C., 1981. Persistent organic chemicals in sewage effluents: I. Identifications of nonylphenols and nonylphenoethoxylates by glass capillary gas chromatography/mass spectrometry. *Chemosphere*, **10** (11/12), 1253-1263.
- GIOVANELLI G., BONASONI P., LOGLIO G., RICCI C., TESEI U. et CINI R., 1988. Evidence of anionic-surfactant enrichment in marine aerosol. *Mar. Poll. Bull.*, **19** (6), 274-277.
- GLOOR R. et JOHNSON E.L., 1977. Practical aspects of reverse phase ion pair chromatography. *J. chromatogr. Sci.*, **15**, 413-423.

- GLOXHUBER C. et FISCHER W.K., 1968. Untersuchungen über die wirkungen von alkylpolyglykoläthern in hohen konzentrationen auf fische. *Food Cosmet. Toxicol.*, **6**, 469-477.
- GRANMO A., 1972. Development and growth of eggs and larvae of *Mytilus edulis* exposed to a linear dodecylbenzenesulphonate LAS. *Mar. Biol.*, **15**, 356-358.
- GRANMO A., EKELUND R., BERGGREN M. et MAGNUSSON K., 1991. Toxicity of 4-nonylphenol to aquatic organisms and potential for bioaccumulation. *Report n° 46 8 989902, The National Environmental Protection Agency, Kristineberg Marine Biological Station, Fischebäckskil, Sweden*, 24 p.
- GRANMO A., EKELUND R., MAGNUSSON K. et BERGGREN M., 1989. Lethal and sublethal toxicity of 4-nonylphenol to the common mussel (*Mytilus edulis* L.). *Env. Pollut.*, **59**, 115-127.
- HALL W.S., PATOCZKA J.B., MIRENDA R.J., PORTER B.A. et MILLER E.L., 1989. Acute toxicity of industrial surfactants to *Mysidopsis bahia*. *Arch. env. Contam. Toxicol.*, **18**, 765-772.
- HENDRICKS A.C., DOLAN M., CALMP F., CAIRNS J.JR et DICKSON K.L., 1974. *Comparative toxicities of intact and biodegraded surfactants to fish, snail and algae. Center for environment studies, Dept of biology, Virginia Polytechnic Institute and State University, USA.*
- HEYMAN J.J. et MOLOF A.H., 1968. Biodegradation of linear alkylated sulfonates. *Env. Sci. Technol.*, **2** (10), 773-778.
- HIDU H., 1965. Effects of synthetic surfactants on the larvae of clams (*M. mercenaria*) and oysters (*C. virginica*). *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, **37** (2), 262-270.
- HITCHCOCK W.S. et MARTIN D.F., 1977. Effects and fate of a surfactant in cultures of the red tide organisms, *Gymnodinium breve*. *Bull. env. Contam. Toxicol.*, **18** (3), 291-296.
- HOLMAN W.F. et MACEK K.J., 1980. An aquatic safety assessment of linear alkylbenzene sulphonate (LAS) ; chronic effects on fathead minnows. *Trans. american Fish. Soc.*, **109** (1), 122-131.
- HOLT M.S., MATTHIJS E. et WATERS J., 1989. The concentrations and fate of linear alkylbenzene sulphonate in sludge amended soils. *Water Res.*, **23** (6), 749-759.
- HON-NAMI H. et HANYA T., 1980. Linear alkylbenzene sulfonates in river, estuary and bay water. *Water Res.*, **14**, 1251-1256.
- HON-NAMI H. et TAKAHISA H., 1978. Gas-liquid chromatographic-mass spectrometric determination of alkylbenzenesulphonates in river water. *J. Chromatogr.*, **161**, 205-212.
- HULS, 1985. Marlophen alkylphenol polyglycol ether. *Technical report, Chemische Werke Hüls AG, Germany*, 35 p.
- HUNTER K.A. et LISS P.S., 1981. Polarographic measurement of surface active material in natural waters. *Water Res.*, **15**, 203-215.
- ISHIWATARI R., TAKADA H., YUN S.J. et MATSUMOTO E., 1983. Alkylbenzene pollution of Tokyo bay sediments. *Nature, Lond.*, **301**, 599-600.
- JANDERA P. et CHURACEK J., 1980. Reversed-phase liquid chromatography of aromatic sulphonic acids and other strongly polar compounds without addition of an ion-pairing counter-ion. *J. Chromatogr.*, **197**, 181-187.

- KIKUCHI M., TOKAI A. et YOSHIDA T., 1986. Determination of trace levels of linear alkylbenzene-sulfonates in the marine environment by high-performance liquid chromatography. *Water Res.*, **20** (5), 643-650.
- KIMERLE R.A., 1989. Aquatic and terrestrial ecotoxicology of linear alkylbenzene sulfonate. *Tenside Deterg.*, **26**(2), 169-176.
- KIMERLE R.A. et SWISHER R.D., 1977. Reduction of aquatic toxicity of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) by biodegradation. *Water Res.*, **11**, 31-37.
- KÖLBEL H. et KURZENDÖRFER P., 1969. Konstitution und Eigenschaften von Tensiden. *Fortschr. Chem. Forsch.*, **12** (2), 252-348.
- KVESTAK R., TERZIC S. et AHEL M., 1994. Input and distribution of alkylphenol polyethoxylates in a stratified estuary. *Mar. Chem.*, **46**, 89-100.
- LARSON R.J. et DE HENAU H., 1988. Fate of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in aquatic, benthic and terrestrial environments. In : *Comptes-rendus du 2^e congrès mondial des agents de surface, Paris 24-27 mai 1988 (Syndicat national des fabricants d'agents de surface et de produits auxiliaires industriels (ASPA) ed.)*. Vol. IV, 338-351.
- LARSON R.J. et GAMES L.M., 1981. Biodegradation of linear alcohol ethoxylates in natural waters. *Env. Sci Technol.*, **15** (12), 1488-1493.
- LARSON R.J. et MEIER W.P., 1988. Contemporary approaches for evaluating the biodegradability of surfactants in environmental systems: a review. In : *Comptes-rendus du 2^e congrès mondial des agents de surface, Paris 24-27 mai 1988 (Syndicat national des fabricants d'agents de surface et de produits auxiliaires (ASPA) ed.)*. Vol. IV, 361-374.
- LE BIHAN A. et COURTOT-COUCPEZ J., 1977. Anionic and non-ionic detergent determination by flameless atomic absorption spectrophotometry. *Anal. Letters*, **10** (10), 759-767.
- LE BIHAN A. et COURTOT-COUCPEZ J., 1983. Dosage des tensio-actifs anioniques dans l'eau. In : *Manuel des analyses chimiques en milieu marin (Aminot A., Chaussepied M., eds)*. CNEXO, Brest, 315-320.
- LEIDNER H., GLOOR R., et WUHRMANN K., 1976. Abbaukinetik linearer alkylbenzolsulfonate. *Tenside Deterg.*, **13** (3), 122-130.
- LEVSEN K., SCHNEIDER E., ROLLGEN F.W., DAHLING P., BOERBOOM A.J.H., KISTEMAKER P.G. et Mc LUCKEY S.A., 1984. Mass spectrometric identification of surfactants. In : *Analysis of organic micropollutants in water (Angeletti G., Bjorseth A., eds)*. Reidel, Dordrecht, Holland, 132-140.
- LEWIS M.A., 1986. Comparison of the effects of surfactants on freshwater phytoplankton communities in experimental enclosures and on algal population growth in the laboratory. *Environ. Toxicol. Chem.*, **5**(3), 319-332.
- LEWIS M.A., 1990. Chronic toxicities of surfactants and detergent builders to algae : a review and risk assessment. *Ecotoxicol. envir. Safety*, **20**, 123-140.
- LEWIS M.A., 1991. Chronic and sublethal toxicities of surfactants to aquatic animals : a review and risk assessment. *Water Res.*, **25** (1), 101-113.
- LEWIS M.A. et HAMM B.C., 1986. Environmental modification of the photosynthetic response of lake plankton to surfactants and significance to a laboratory - field comparison. *Water Res.*, **12**, 1575-1582.

- LEWIS M.A. et SUPRENANT D., 1983. Comparative acute toxicities of surfactants to aquatic invertebrates. *Ecotoxicol. envir. Safety*, **7**, 313-322.
- LINDER D.E. et ALLEN M.C., 1982. High performance liquid chromatographic analysis of intact and partially biodegraded linear alkylbenzene sulfonates. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **59** (3), 152-155.
- LIU H. et CANTWELL F.F., 1991. Electrical double-layer model for sorption of ions on octadecylsilyl bonded phases including the role of residual silanol groups. *Anal. Chem.*, **63**, 993-1000.
- LLENADO R.A. et JAMIESON R.A., 1981. Surfactants. *Anal. Chem.*, **53** (5), 174R-182R.
- LLENADO R.A. et NEUBECKER T.A., 1983. Surfactants. *Anal. Chem.*, **55** (5), 93R-102R.
- LOGLIO G., DEGLI INNOCENTI N., GELLINI R., PANTANI F et CINI R., 1989. Detergent as a condition of pollution from coastal marine aerosol. *Mar. Poll. Bull.*, **20** (3), 115-119.
- LONGWELL J. et MANIECE W.D., 1955. Determination of anionic detergents in sewage, sewage effluents and river waters. *Analyst, Lond.*, **80**, 167-171.
- MAC CARTHY P., KLUSMAN R.W. et RICE J.A., 1987. Water analysis. *Anal. Chem.*, **59** (12), 308R-337R.
- MAC CARTHY P., KLUSMAN R.W. et RICE J.A., 1989. Water analysis. *Anal. Chem.*, **61** (12), 269R-304R.
- MAC EVOY J. et GIGER W., 1985 a. Accumulation of linear alkylbenzenesulphonate surfactants in sewage sludges. *Naturwissenschaften*, **72**, 429-431.
- MAC EVOY J. et GIGER W., 1985 b. Identification of linear alkylbenzenesulphonates in stabilised sewage sludge by HRGC/MS. In : *Methodologies for the analysis of organic micropollutants in the aquatic environment. Proceedings of the Workshop «organic micropollutants in the aquatic environment», Gent, Belgium, 27-29 November 1984. Commission of the european communities*, 32-44.
- MAC EVOY J. et GIGER W., 1986. Determination of linear alkylbenzene sulfonates in sewage sludge by high-resolution gas chromatography/mass spectrometry. *Env. Sci. Technol.*, **20** (4), 376-383.
- MAC LEESE D.W., SERGEANT D.B., METCALFE C.D., ZITKO V. et BURRIDGE L.E., 1980. Uptake and excretion of aminocarb, nonylphenol, and pesticide diluent 585 by mussels (*Mytilus edulis*). *Bull. envir. Contam. Toxicol.*, **24**, 575-581.
- MAC LEESE D.W., ZITKO V., SERGEANT D.B., BURRIDGE L. et METCALFE C.D., 1981. Lethality and accumulation of alkylphenols in aquatic fauna. *Chemosphere*, **10** (7), 723-730.
- MACEK K.J. et KRZEMINSKI S.E., 1975. Susceptibility of bluegill sunfish (*Lepomis macrochirus*) to nonionic surfactants. *Bull. env. Contam. Toxicol.*, **13**, 377-384.
- MARCHAND M., CAPRAIS J.C., PIGNET P. et POROT V., 1989. Les polluants organiques dans les effluents urbains et apports polluants dans le milieu marin. Cas du littoral français. *Water Res.*, **23** (4), 461-470.
- MARCOMINI A., CAPRI S. et GIGER W., 1987. Determination of linear alkylbenzenesulphonates, alkylphenol polyethoxylates and monylphenol in waste water by high-performance liquid chromatography after enrichment on octadecylsilica. *J. Chromatogr.*, **403**, 243-252.

- MARCOMINI A. et GIGER W., 1987. Simultaneous determination of linear alkylbenzene sulfonates, alkylphenol polyethoxylates and nonylphenol by high-performance liquid chromatography. *Anal. Chem.*, **59**, 1709-1715.
- MARCOMINI A. et GIGER W., 1988. Behaviour of LAS in sewage treatment. *Tenside Deterg.*, **25** (4), 226-229.
- MARCOMINI A., PAVONI B., SFRISO A. et ORIO A.A., 1990. Persistent metabolites of alkylphenol polyethoxylates in the marine environment. *Mar. Chem.*, **29**, 307-323.
- MARGARITIS A. et CREESE E., 1978. Toxicity of surfactants in the aquatic environment : a review. In : *Waste Treatment and Utilization* , (M Moo-Young and G.J. Farquhar Eds.), Pergamon press, Oxford, 445-462.
- MATTHIJS E. et DE HENAU H., 1987. Determination of LAS in aqueous samples, sediments sludges and soil using HPLC. *Tenside Deterg.*, **24** (4), 193-199.
- MILDWIDSKY B.M., 1969. A rapid method for the production control of the non-ionic component in synthetic detergents. *Analyst, Lond.*, **94**, 377-386.
- MOTOMIZU, S., FUJIWARA S., FUJIWARA A. et TOEL K., 1982. Solvent extraction-spectrophotometric determination of anionic surfactants with Ethyl violet. *Anal. Chem.*, **54** (3), 392-397.
- NAKAE A., TSUJI K. et YAMANAKA M., 1980. Determination of trace amounts of alkylbenzenesulfonates by high performance liquid chromatography with fluorimetric detection. *Anal. Chem.*, **52**, 2275-2277.
- NAKAE A., TSUJI K. et YAMANAKA M., 1981. Determination of alkyl chain distribution of alkylbenzenesulfonates by liquid chromatography. *Anal. Chem.*, **53**, 1818-1821.
- OCDE, 1971. Pollution par les détergents: détermination de la biodégradabilité des agents de surface synthétiques anioniques. *OCDE, Paris*, 53 p.
- OCDE, 1981. Lignes directrices de l'OCDE pour les essais de produits chimiques. OCDE, Paris.
- OSBURN Q.W., 1986. Analytical methodology for linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in waters and wastes. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **63** (2), 257-263.
- OTSUKI A. et SHIRAISHI H., 1979. Determination of poly(oxyethylene) alkylphenyl ether non-ionic surfactants in water at trace levels by reversed phase adsorption liquid chromatography and field desorption mass spectrometry. *Anal. Chem.*, **51** (14), 2329-2332.
- PAINTER H.A. et ZABEL T.F., 1988. Review of the environmental safety of LAS. *Report n° CO 1659-M/1/EV 8658, Water Research Center, Medmenham, Great Britain*, 232 p.
- PATOCZKA J. et PULLIAM G.W., 1990. Biodegradation and secondary effluent toxicity of ethoxylated surfactants. *Wat. Res.*, **24** (8), 965-972.
- PITTER P. et FUKA T., 1979. The problem of ultimate biodegradability of linear alkylbenzene sulphonates. *Tenside-Deterg.*, **16** (6), 298-302.
- POROT V., 1987. Les détergents non-ioniques dans les stations d'épuration. *Rapport DERO-87.29-el, IFREMER, Brest*, 41 p.
- RENZONI A., 1971. The influence of some detergents on the larval life of marine bivalve larvae. *Rev. int. Oceanogr. med.*, **24**, 50-52.
- RHONE-POULENC, 1987. Détergence: une fausse querelle - un véritable enjeu. *Dossier d'information*, 27 p.

- RICHTLER H.J. et KNAUT J., 1988. World prospects for surfactants. In : *Comptes rendus du 2^e congrès mondial des agents de surface, Paris, 24-27 mai 1988 (Syndicat national des fabricants d'agents de surface et de produits auxiliaires (ASPA) eds)*. Vol. I, 3-58.
- RIVERA J., FRAISSE D., VENTURA F., CAIXACH J. et FIGUERAS A., 1987. Identification of non volatile organic compounds in GAC filters and in raw and drinking water extracts by FAB and FAB-CID-MIKE spectrometry. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **328**, 577-582.
- RODIER J., 1978. *L'analyse de l'eau*, 6^{ème} édition, Dunod, Paris, 1136 p.
- ROMANA I.A. et ARNOUX A.; 1988. Les rejets urbains. *Océanis*, **14** (6), 667-680.
- ROSSET R., CAUDE M., et JARDY A., 1982. Manuel pratique de chromatographie en phase liquide, 2^{ème} édition, Masson, Paris, 374p.
- RUBIO-BARROSO S., GOMEZ-RODRIGUEZ M. et POLO-DIEZ L.M., 1988 a. Fluorometric determination of anionic surfactants by extraction as the rhodamine-B ion pair. *Microchem. J.*, **37** (1), 93-98.
- RUBIO-BARROSO S., RODRIGUEZ-GAMONAL V. et POLO-DIEZ L.M., 1988 b. Fluorimetric determination of anionic surfactants by extraction as safranin-T ion-pairs. *Anal. chim. Acta*, **206**, 351-355.
- SCHNEIDER E. et LEVSEN K., 1986. Identification of surfactants and study of their degradation in surface water by mass spectrometry. *Org. Micropollut. Aquat. Environ. (Comm. Eur. Communities)*. EUR 10388, 14-25.
- SCHNEIDER E., LEVSEN K., HENK BOERBOOM A.J., KISTEMAKER P., MAC LUCKEY S.A. et PRZYBYLSKI M., 1984. Identification of cationic and anionic surfactants in surface water by combined field desorption collisionally activated decomposition mass spectrometry. *Anal. Chem.*, **56** (11), 1987-1988.
- SCHOBERL V.P. et BOCK K.J., 1980. Tensidabbau und dessen metaboliten. *Tenside Deterg.*, **17** (5), 262-266.
- SHELDON L.S. et HITES R.A., 1979. Environmental occurrence and MS identification of ethylene glycol derivatives. *Sci. total Environ.*, **11**, 279-286.
- SIGOILLOT J.C., 1987. Dispersion et dégradation bactérienne des tensio-actifs dans les eaux littorales. *Thèse de spécialité, Université d'Aix-Marseille III*, 206 p.
- SIVAK A., GOYER M., PERWAK J. et THAYER P., 1982. Environmental and human health aspects of commercially important surfactants. In : *Solution Behaviour of Surfactants (K. Mittel and E. Fendler eds)*, Plenum Press, New-York, Vol. I, 161-188.
- SMEDES F., KRAAK J.C., WERKHOVEN-GOEWIE C.F., TH. BRINKMAN U.A. et FREI R.W., 1982. High performance liquid chromatographic separation and selective detection of anionic surfactants. Application to commercial formulations and water samples. *J. Chromatogr.*, **247**, 123-132.
- SODERGREN A., 1966. An automatic method for the determination of anionic surface active material in water. *Analyst, Lond.*, **91**, 113-118.
- STEPHANOU E. et GIGER W., 1982. Persistent organic chemicals in sewage effluents. II. Quantitative determination of nonylphenols and nonylphenol ethoxylates by glass capillary gas chromatography. *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 800-805.

- SWEDMARK M., BRAATEN B., EMANUELSSON E. et GRANMO A., 1971. Biological effects of surface active agents on marine animals. *Mar. Biol.*, **9**, 183-201.
- SWISHER R.D., 1963. Biodegradation of ABS in relation to chemical structure. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, **35** (7), 877-892.
- SWISHER R.D., 1981. The problem of ultimate biodegradability of linear alkylbenzene sulfonates: an extension. *Tenside Detergents*, **18** (2), 57-63.
- SWISHER R.D., 1987. Surfactant biodegradation, *2nd Edition, Marcel Dekker, New-York*, 1085 p.
- TAKADA H. et ISHIWATARI R., 1987. Linear alkylbenzenes in urban riverine environments in Tokyo: distribution, source and behavior. *Env. Sci. Technol.*, **21** (9), 875-883.
- TAKADA H. et ISHIWATARI R., 1990. Biodegradation experiments of linear alkylbenzene (LABs): isomeric composition of C₁₂ LABs as an indicator of the degree of LAB degradation in the aquatic environment. *Env. Sci. Technol.*, **24** (1), 86-91.
- TAKADA H., et OGURA N., 1992. Removal of linear alkylbenzenesulfonates (LAS) in the Tamagawa estuary. *Mar Chem.*, **37**, 257-273.
- TAYLOR M.J., 1985. Effect of diet on the sensitivity of *Daphnia magna* to linear alkylbenzenesulfonate. *Aquatic Toxicity and Hazard Assessment 7th symposium, American Society for Testing and Material, Philadelphia, ASTM STP 854*, 53-72.
- TAYLOR P.W. et NICKLESS G., 1979. Paired-ion high-performance liquid chromatography of partially biodegraded linear alkylbenzenesulphonate. *J. Chromatogr.*, **178**, 259-269.
- THOUMELIN G., 1990. Comportement des tensio-actifs anioniques (LAS) et non-ioniques (APE) dans les effluents urbains, les eaux douces et les eaux marines. *Rapport DRO.EL-90.09, IFREMER, Brest, France*, 113 p.
- THOUMELIN G., 1991. Présence et comportement dans le milieu aquatique des alkylbenzènesulfonates linéaires (LAS) et des alkylphénols éthoxylés (APE) ; mise au point. *Environ. Technol.*, **12**, 1037-1045.
- TOKIAI A. et MORIOKA J., 1988. Application of basin wide ecological models (BAWEMS) to the fate of LAS in Tokyo bay. *Wat. Sci. Technol.*, **20** (6/7), 287-294.
- TRANCHANT J., GARDAIS J.F., GORIN PH., PREVOT A., SERPINET J., UNTZ G., 1982. Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse, *Masson Ed, Paris, 3e édition*, 504p.
- TREHY M.L., GLEDHILL W.E., ORTH R.G., 1990. Determination of linear alkylbenzenesulfonates and dialkyltetralinsulfonates in water and sediment by gas chromatography/mass spectrometry. *Anal. Chem.*, **62**, 2581-2586.
- VAILATI G., CALAMARI D. et MARCHETTI R., 1975. Effect of LAS on the development stages of *Salmo gairdneri*. *Nuovi ann. Ig. Microbiol.*, **26** (1), 69-84.
- VASHON R.D. et SCHWAB B.S., 1982. Mineralization of linear alcohol ethoxylates and linear alcohol ethoxy sulfates at trace concentrations in estuarine water. *Environ. Sci. Technol.*, **16** (7), 433-436.
- VENTURA F., FIGUERAS A., CAIXACH J., ESPADALER I., ROMERO J., GUARDIOLA J. et RIVERA J., 1988. Characterization of polyethoxy surfactants and their brominated derivatives formed at the water treatment plant of Barcelona by GC/MS and FAB mass spectrometry. *Water Res.*, **22** (10), 1211-1217.

- VIVES-REGO J., VAQUE D. et MARTINEZ J., 1986. Effect of heavy metals and surfactants on glucose metabolism, thymidine incorporation and exoproteolytic activity in sea water. *Water Res.*, **20** (11), 1411-1415.
- VIVES-REGO J., VAQUE M.D., SANCHEZ LEAL J. et PARRA J., 1987. Surfactants biodegradation in sea water. *Tenside Deterg.*, **24** (1), 20-22.
- WAGENER S. et SCHINK B., 1987. Anaerobic degradation of nonionic and anionic surfactants in enrichment cultures and fixed-bed reactors. *Water Res.*, **21** (5), 615-622.
- WALDOCK M.J., 1991. Preliminary results of surfactant measurement in UK waters. *Report MCWG 1991/7.2.3./4, Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, Fisheries laboratory, Burnham on Crouch, UK*, 7 p.
- WALDOCK M.J. et THAIN J.E., 1986. Environmental concentrations of 4-nonylphenol following dumping of anaerobically digested sewage sludges : a preliminary study of occurrence and acute toxicity. *International Council for the Exploration of the Sea, CM 1986/E:16*, 9 p.
- WALLS M., BAYONA J.M. et ALBAIGES J., 1989. Use of trialkylamines as an indicator of urban sewage in sludges, coastal waters and sediments. *Nature, Lond.*, **337**, 722-724.
- WATERS J., 1976. The contribution of linear alkylbenzenesulphonate to the MBAS level of some UK and Dutch surface waters. *Vom Wasser*, **47**, 131-140.
- WATERS J. et GARRIGAN J.T., 1983. An improved microdesulphonation/gas liquid chromatography procedure for the determination of linear alkylbenzene sulphonates in U.K. rivers. *Water Res.*, **17** (11), 1549-1562.
- WEITH G.D. et KIWUS L.M., 1977. An exhaustive steam-distillation and solvent-extraction unit for pesticides and industrial chemicals. *Bull. environ. Contamin. Toxicol.*, **17** (6), 631-636.
- WICKBOLD R., 1972. On the determination of nonionic surfactants in river and wastewaters. *Tenside Detergents*, **9**, 173-177.
- YAMANE A.N., OKADA M. et SUDO R., 1984. The growth inhibition of planktonic algae due to surfactants used in washing agents. *Water Res.*, **18** (9), 1101-1105.
- YOSHIMURA K., 1986. Biodegradation and fish toxicity of nonionic surfactant. *J. am. Oil Chem. Soc.*, **63** (12), 1590-1591.
- ZHOU D. et PIETRZYK D.J., 1992. Liquid chromatographic separation of alkanesulfonate and alkylsulfate surfactants : effect of ionic strength. *Anal. Chem.*, **64**, 1003-1008.

Imprimé par INSTAPRINT S.A.
1-2-3, levée de la Loire – LA RICHE – B.P. 5927 – 37059 TOURS Cedex
Tél. 47 38 16 04

Dépôt légal 4^{ème} trimestre 1995
