

COMPORTEMENT DES TENSIO-ACTIFS
ANIONIQUES (LAS) ET NON-IONIQUES (APE)
DANS LES EFFLUENTS URBAINS,
LES EAUX DOUCES ET LES EAUX MARINES

Guy THOUMELIN



IFREMER - Centre de BREST
B.P. 70 - 29280 PLOUZANE
Tél. 98.22.40.40 - Télex 940627 F

DRO . EL - 90 . 09

IFREMER
Centre de Brest

Département Environnement Littoral

COMPORTEMENT DES TENSIO-ACTIFS
ANIONIQUES (LAS) ET NON-IONIQUES (APE)
DANS LES EFFLUENTS URBAINS,
LES EAUX DOUCES ET LES EAUX MARINES

par

Guy THOUMELIN

IFREMER, DRO/EL, Laboratoire de Chimie, B.P. 70, 29280 PLOUZANE

IFREMER - Centre de BREST
Service Documentation Publication
B.P. 70
29280 PLOUZANE
Tél. : 98.22.40.40
Télex 940 627

DIRECTION DES RECHERCHES OCEANIQUES
DEPARTEMENT ENVIRONNEMENT LITTORAL

AUTEUR(S) : Guy THOUMELIN	CODE : N° <u>DRO.EL-90.09</u>
TITRE : COMPORTEMENT DES TENSIO-ACTIFS ANIONIQUES (LAS) ET NON-IONIQUES (APE) DANS LES EFFLUENTS URBAINS, LES EAUX DOUCES ET LES EAUX MARINES	Date : Mai 1990 Nb tirages : 25 Nb pages : 113 Nb figures : 19 Nb photos : 0
CONTRAT (intitulé) : N° _____	DIFFUSION : Libre [X] Restreinte [] Confidentielle []

RESUME :

Ce rapport présente les méthodes d'analyse, les niveaux de concentration dans les effluents urbains et dans le milieu aquatique (en particulier le milieu marin), ainsi que les voies de dégradation des alkylbenzènesulfonates linéaires (LAS) et des alkylphénols éthoxylés (APE).

ABSTRACT :

This report presents the methods of determination, the levels of concentration in urban sewage and in aquatic environment (with special reference to marine environment), and the degradation pathways of linear alkylbenzenesulfonates (LAS) and alkylphenol ethoxylates (APE).

Mots-clés : Alkylbenzènesulfonates linéaires, alkylphénols éthoxylés, analyse chimique, effluents urbains, eau douce, eau de mer, dégradation.

Key words : Linear alkylbenzenesulfonates, alkylphenol ethoxylates, determination, urban sewage, river water, seawater, degradation.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	5
1. DETERGENTS ET TENSIO-ACTIFS : NATURE, PROPRIETES, CONSOMMATION....	7
1.1. Détergents et tensio-actifs : définitions.....	7
1.2. Les tensio-actifs.....	8
1.2.1. Propriétés générales.....	8
1.2.2. Les grands groupes de tensio-actifs.....	8
1.3. La consommation des tensio-actifs.....	9
1.3.1. Consommation des produits détergents et cosmétiques...	9
1.3.2. Consommation des tensio-actifs.....	11
2. DEUX FAMILLES DE TENSIO-ACTIFS IMPORTANTES : LES LAS (ANIONIQUES) ET LES APE (NON-IONIQUES).....	19
2.1. Les alkylbenzènesulfonates linéaires (LAS).....	19
2.2. Les alkylphénols éthoxylés (APE).....	21
3. LES METHODES D'ANALYSE DES TENSIO-ACTIFS ANIONIQUES ET NON-IONIQUES DANS LE MILIEU AQUATIQUE.....	27
3.1. Introduction.....	27
3.2. Les tensio-actifs anioniques.....	27
3.2.1. Analyse globale.....	27
3.2.2. Analyse spécifique.....	33
3.3. Les tensio-actifs non-ioniques.....	39
3.3.1. Analyse globale.....	39
3.3.2. Analyse spécifique.....	43
3.4. Conclusion.....	49
4. LES TENSIO-ACTIFS ANIONIQUES (LAS) et NON-IONIQUES (APE) DANS LES EFFLUENTS URBAINS ET LE MILIEU AQUATIQUE.....	51
4.1. Introduction.....	51
4.2. Les LAS.....	51
4.2.1. Les LAS dans les effluents urbains.....	51
4.2.2. Les LAS dans le milieu aquatique naturel.....	59
4.2.3. Des hydrocarbures apparentés aux LAS : les alkylbenzènes linéaires (LAB).....	63
4.2.4. Les LAS dans les aérosols marins.....	67

4.3. Les APE.....	69
4.3.1. Les APE dans les effluents urbains.....	69
4.3.2. Les APE dans le milieu aquatique naturel.....	77
4.4. Conclusion.....	78
5. LA BIODEGRADATION DES LAS ET DES APE.....	81
5.1. Les tests de biodégradation.....	83
5.1.1. Principes des tests ; applications réglementaires.....	83
5.1.2. Les taux de biodégradation des anioniques et des non-ioniques ; critiques des tests.....	85
5.2. Les bactéries responsables de la dégradation des LAS.....	90
5.3. Influence de la structure chimique sur la dégradation primaire.....	90
5.3.1. Généralités.....	90
5.3.2. Remarques particulières concernant les LAS.....	91
5.4. Les voies métaboliques de la biodégradation totale.....	92
5.4.1. Les LAS.....	92
5.4.2. Les APE.....	95
5.5. Conclusion.....	98
CONCLUSION.....	99
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	103

INTRODUCTION

Les agents de surface ou tensio-actifs sont utilisés depuis longtemps par l'homme. L'usage du savon remonte ainsi aux civilisations sumérienne et égyptienne. Pendant plusieurs siècles le savon 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.

Ce rapport abordera en premier lieu les différentes sources des tensio-actifs. Les principaux types d'agents de surface, de même que l'importance de leur consommation, seront notamment présentés. La place prise par deux familles importantes de tensio-actifs, les alkylbenzène-sulfonates linéaires et les alkylphénols éthoxylés, sera plus précisément examinée.

Les préparations détergentes (lessives commerciales) sont habituellement utilisées diluées dans l'eau. Après usage, le mélange eau-détergent est évacué dans les égouts. De ce fait, les tensio-actifs par l'intermédiaire des effluents urbains sont susceptibles d'aboutir dans le milieu aquatique, en particulier dans le milieu marin. La nécessité de mesurer leur concentration et de suivre leur comportement a entraîné la mise au point de différentes méthodes qui seront présentées ci-après. Puis seront abordés les niveaux de concentration des tensio-actifs dans différents milieux, tels que les effluents et les boues de station d'épuration, les eaux douces, les eaux de mer et les sédiments.

La biodégradation est le processus important qui conditionne le devenir des tensio-actifs dans l'environnement. On a commencé à s'y intéresser dans les années 1960 lorsque des problèmes de formation de mousse et toxicité sont apparus. Un chapitre a donc été consacré aux différents aspects de la biodégradation.

1. DETERGENTS ET TENSIO-ACTIFS :
NATURE, PROPRIETES, CONSOMMATION

1.1. DETERGENTS ET TENSIO-ACTIFS : DEFINITIONS

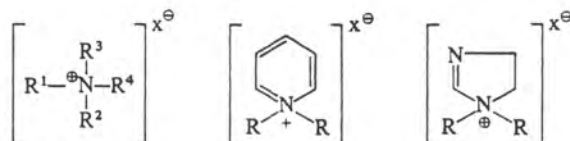
Tout au long de ce rapport, nous ferons une distinction de sens entre les mots tensio-actif (ou agent de surface) et détergent. Bien que ces deux termes soient parfois confondus, leurs significations sont différentes. Selon la définition du Journal Officiel (décret n° 77-1554 du 28 décembre 1977), "on 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 agents de surface, 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 lessive commerciale est donnée dans le tableau I. On notera que les tensio-actifs ne représentent que 14 % environ de la masse totale et qu'ils sont constitués pour moitié d'alkylbenzènesulfonates.

Tableau I :

Composition type d'une lessive
(d'après Rhône-Poulenc, 1987).

<u>Tensio-actifs</u>			
Savon _____	2,5%	Enzymes _____	0,4%
Non ioniques (alcools éthoxylés) _____	4,5%	Azurants optiques _____	0,2%
Alkybenzènesulfonate _____	7 %	Silicate de magnésie _____	1 %
<u>Adjuvants</u>		<u>Charges et additifs</u>	
T.P.P. _____	30 %	Sulfate _____	18,9%
Silicate _____	6 %	Parfum _____	0,3%
<u>Agents de blanchiment</u>		Silicone _____	0,2%
Perborate _____	15 %	Carboxy-méthylcellulose _____	0,5%
Activateur (T.A.E.D.) _____	2 %	Ether de cellulose _____	0,5%
		Eau _____	11 %

Les agents de surface anioniques possèdent une partie hydrophile constituée par un anion. Celui-ci peut être de type carboxyle, sulfate ou sulfonate (tableau II). 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 (tableau III). 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.

1.3. LA CONSOMMATION 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 USA et le Japon, soit les seuls pays d'Europe de l'Ouest, soit encore la France. La plupart d'entre elles proviennent de Richtler et Knaut (1988).

1.3.1. Consommation des 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 IV.

Tableau II :

Les principaux types d'agents de surface anioniques
(d'après Bock et Stache, 1982).

Type	Example	Formula
Soap	Sodium stearate	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^\ominus\text{Na}^\oplus$
Sulfonated aromatic hydrocarbons	Linear alkylbenzenesulfonate	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{—}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^\ominus\text{Na}^\oplus$
Sulfonated aliphatic hydrocarbons	Sec. alkanesulfonate, paraffinsulfonate	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{SO}_3^\ominus\text{Na}^\oplus$
Sulfonated α -olefine	α -Olefinesulfonate	$\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{SO}_3^\ominus\text{Na}^\oplus$
Sulfated fatty alcohol	Sodium laurylsulfate	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^\ominus\text{Na}^\oplus$
Sulfated fatty alcohol ethoxylate	Sodium lauryl polyglycol Ether-sulfate	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OSO}_3^\ominus\text{Na}^\oplus$
Sulfonated fatty acid Methyl ester	Palm-kernel oil sulfo-fatty Acid methyl ester	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{CH—COOCH}_3$ $\text{SO}_3^\ominus\text{Na}^\oplus$
Sulfonated maleic ester	Laurylsulfosuccinate	$\text{ROOC—CH—CH}_2\text{—COOR}$ $\text{SO}_3^\ominus\text{Na}^\oplus$
Carboxymethylated fatty	Lauryl polyglycol ether-acetate	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{COO}^\ominus\text{Na}^\oplus$
Alcohol ethoxylates Phosphated alcohol	Mixture of alkyl phosphate and dialkyl phosphate	$\text{ROPO}_3^\ominus\text{Na}^\oplus / (\text{RO})_2\text{PO}_2^\ominus\text{Na}^\oplus$

Tableau III :

Les principaux types d'agents de surface non ioniques
(d'après Bock et Stache, 1982).

Type	Formula
Fatty alcohol ethoxylate	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$
Alkylphenol ethoxylate	$\text{R—C}_6\text{H}_4\text{—O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$
Fatty acid ethoxylate	$\text{R—COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$
Fatty acid alkanolamide	$\text{R—CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Fatty acid alkanolamide ethoxylate	$\text{R—CON—}\begin{matrix} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H} \\ (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H} \end{matrix}$
Fatty amine ethoxylate	$\text{R—N}\begin{matrix} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H} \\ (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H} \end{matrix}$
Polyalkylene glycol (ethylene oxide/propylene oxide addition products)	$\text{R—}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{—}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH—CHO} \end{matrix}_m\text{H}$

Tableau IV :

**Consommation des produits détergents et cosmétiques
en Europe de l'Ouest pour 1987**
(d'après Richtler et Knaut, 1988).

Type de produit	Consommation du produit (x 10 ³ t)	Consommation en tensio-actifs correspondante (x 10 ³ t)
Lessives en poudre	2 846	336
Lessives liquides	282	97
Liquides pour vaisselle	1 151	285
Shampoings	253	38
<ul style="list-style-type: none"> Gels pour la douche Bains moussants Savons liquides 	288	46
Savons de toilette	348	348
Total	5 168	1 150

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 % (tableau I), ceci revient à une consommation en tensio-actifs de 84 000 t, soit environ 1,5 kg par habitant.

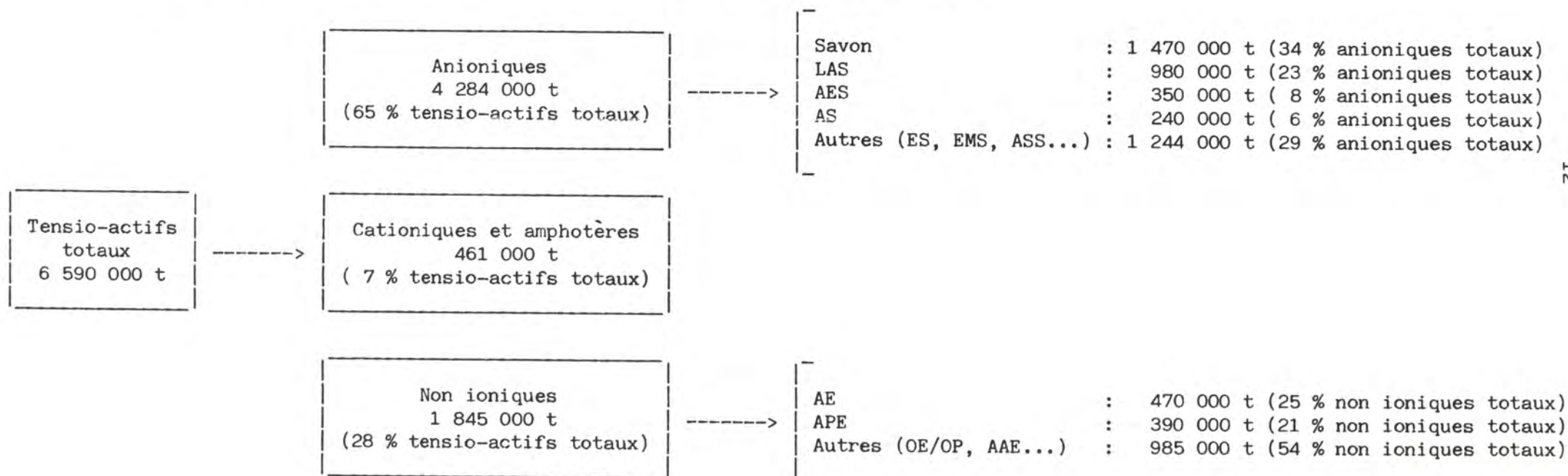
1.3.2. Consommation des tensio-actifs

La consommation de tous les tensio-actifs, y compris les savons, pour l'Europe de l'Ouest, les USA et le Japon s'est élevée à 6,6 millions

Tableau V :

Consommation des différents 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 : alkylamide éthoxylée.



de tonnes en 1987. Ceci représente pour la seule Europe de l'Ouest (CEE, Autriche, Norvège, Suède, Suisse et Turquie) 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 sont consommés par les industries et les collectivités, l'autre moitié étant utilisée d'une part pour les besoins ménagers, d'autre part pour la toilette corporelle et ceci dans la proportion 2/3-1/3.

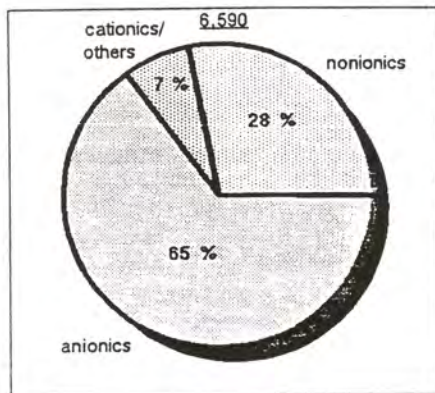


Figure 2 : Pourcentage d'utilisation des différents types de tensio-actifs pour l'Europe de l'Ouest, les USA et le Japon (d'après Richtler et Knaut, 1988).

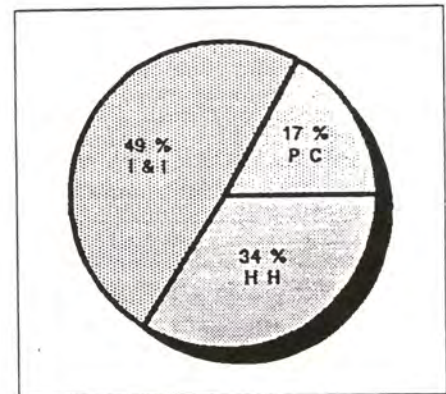


Figure 3 : Pourcentage d'utilisation des tensio-actifs par secteur d'application. I & I : industries et collectivités, PC : toilette corporelle, HH : usage ménager (d'après Richtler et Knaut, 1988).

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

* Nom usuel ayant pour origine le mode de synthèse du tensio-actif.

Tableau VI :

**Composition en tensio-actifs (%)
de divers produits détergents et cosmétiques
aux USA et en Europe de l'Ouest**
(d'après Richtler et Knaut, 1988).

AAE : alkylamides éthoxylés ; AE : alcools éthoxylés ;
 AES : alkyléthoxysulfate ; APE : alkylphénols éthoxylés ;
 AS : alkylsulfate ; ASS : alkylsulfonate secondaire ;
 LAS : alkylbenzènesulfonate linéaire.

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 oxydes d'amine		
Total	30	25	
Shampoings	AS	6	3
	AES	4	9
	AAE	3	2
	Amphotères	2	1
	Total	15	15

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 USA, en Europe de l'Ouest et au Japon (tableau V). Par ailleurs, dans les pays en voie de développement c'est pratiquement le seul tensio-actif utilisé. Trois raisons expliquent la large utilisation du savon : 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 (tableau VI). 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 dégradable. Dans les années à venir, il est probable que la consommation mondiale de savon 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 (tableau VI). 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 minéralisation totale et de la formation éventuelle d'intermédiaires réfractaires lors de la biodégradation continue à susciter un large débat dans le milieu scientifique.

Les alkyléthoxysulfates (AES)

Les AES sont principalement utilisés dans les liquides pour vaisselle et aussi dans les shampoings 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 (shampoings, 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 au niveau du 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 des AS.

Les alcools éthoxylés

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

- Au niveau domestique, la tendance à adopter des températures de lavage de plus en plus basses (et ceci en raison de l'usage croissant des fibres synthétiques) favorise leur emploi dans les lessives.

- Au niveau des applications industrielles, l'utilisation préférentielle de tensio-actifs efficaces à basse température et qui ne moussent pas de façon importante.

- La perte de performance des détergents sans phosphates peut être partiellement compensée avec les AE.

- L'utilisation croissante des lessives liquides qui en contiennent une forte proportion (tableau VI).

- 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 particuliers ; 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 USA et en Europe de l'Ouest beaucoup de fabricants ont 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 USA.

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

Il apparaît (§ 1.3.2) que 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. Il est donc apparu important de décrire, du point de vue chimique, les composés appartenant à ces deux familles, et ceci en s'appuyant sur leur mode de synthèse.

2.1. LES ALKYL BENZÈNESULFONATES 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). Les -oléfines utilisées 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.

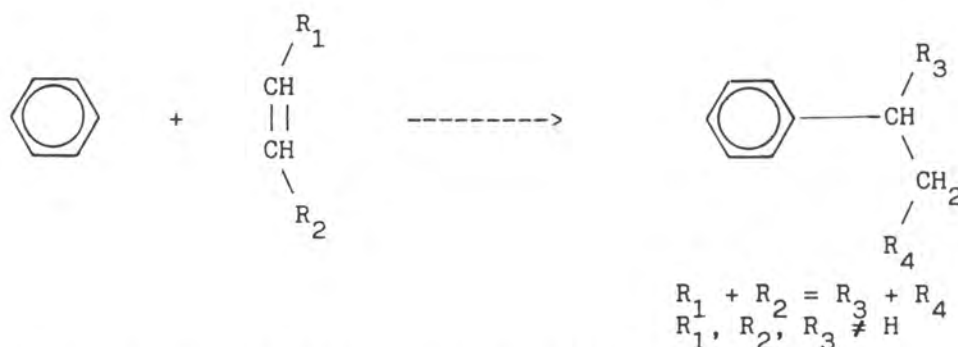


Figure 4 : Réaction de formation des alkylbenzènes linéaires (LAB), d'après Sigoillot (1987).

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).

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.

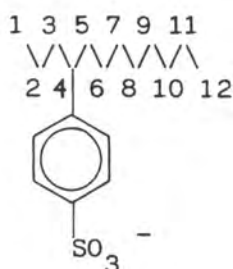


Figure 5 : Exemple d'un alkylbenzènesulfonate linéaire : le 4 C₁₂-LAS.

Un homologue peut être caractérisé par une formule en C_n , n désignant le nombre de carbones de la chaîne alkyle (généralement entre C_{10} et C_{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 ($m = 2, 3, \dots, n/2$ si n pair ; $m = 2, 3, \dots, n/2 + 1$ si n 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.

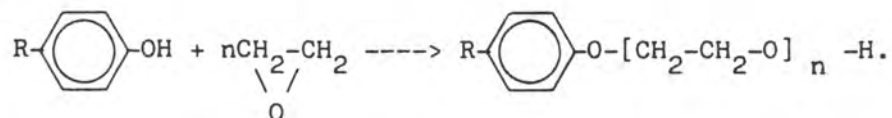
Ce sont essentiellement les homologues du C_{10} au C_{14} qui entrent dans la composition des formulations détergentes commerciales. Ceci résulte d'un choix volontaire issu d'un compromis entre, d'une part, le pouvoir nettoyant et, d'autre part, la biodégradabilité et la toxicité vis-à-vis

des poissons (Hirsch, 1964 ; cité dans Bock et Stache, 1983). Dans des détergents commerciaux, on constate que le C₁₁ et le C₁₂ sont prédominants (tableau VII).


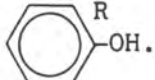
Pour ce qui est des isomères, il apparaît, pour les homologues en C₁₂ et C₁₃ (tableau VIII), une certaine prédominance des isomères internes (5, 6 C₁₂ et 5, 6, 7 C₁₃) par rapport aux isomères externes (2, 3, 4 C₁₂ et C₁₃).

2.2. LES ALKYLPHENOLS ETHOXYLES (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 de phénol, 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*, à plus de 90 %, soit en position ortho*. Par ailleurs, la chaîne alkyle est branchée (ramifiée) d'où l'existence de différents isomères. Le nonylphénol n'est donc pas un produit pur mais 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**. 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

* Position para :  , position ortho : .

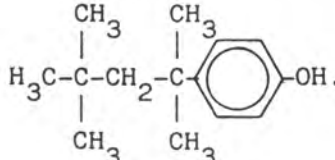
** Octylphénol : .

Tableau VII :

**Distribution moyenne des homologues
dans différentes formulations détergentes commerciales.**

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 VIII :

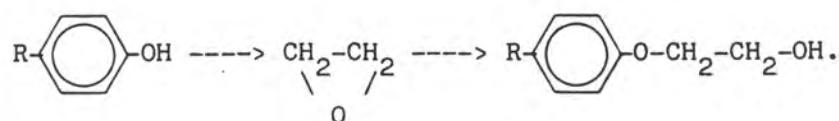
**Distribution moyenne des isomères
pour chaque homologue de LAS dans différentes lessives
(d'après Marcomini et al., 1988).**

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

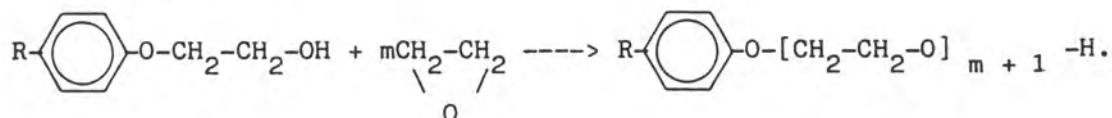
alkylphénols à chaîne alkyle linéaire sont devenus potentiellement disponibles depuis la mise au point de la production industrielle d'oléfines linéaires pour la synthèse des LAS en 1963 (Swischer, 1987).

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 éthoxyles. 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 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 molécule 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 l'équation de Poisson.

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-

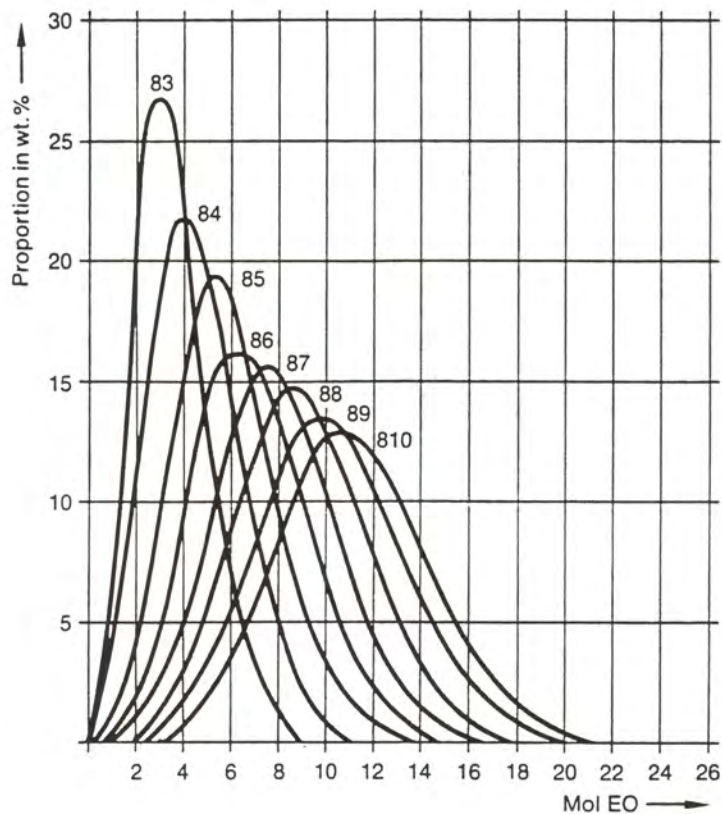


Figure 6 : Distributions théoriques des homologues d'APE dans des mélanges commerciaux de type Marlophen (83 à 810) calculées par l'équation de Poisson (d'après Hüls, 1985).

Les numéros croissants font référence à un nombre croissant de molécules d'oxyde d'éthylène mises en jeu dans la réaction.

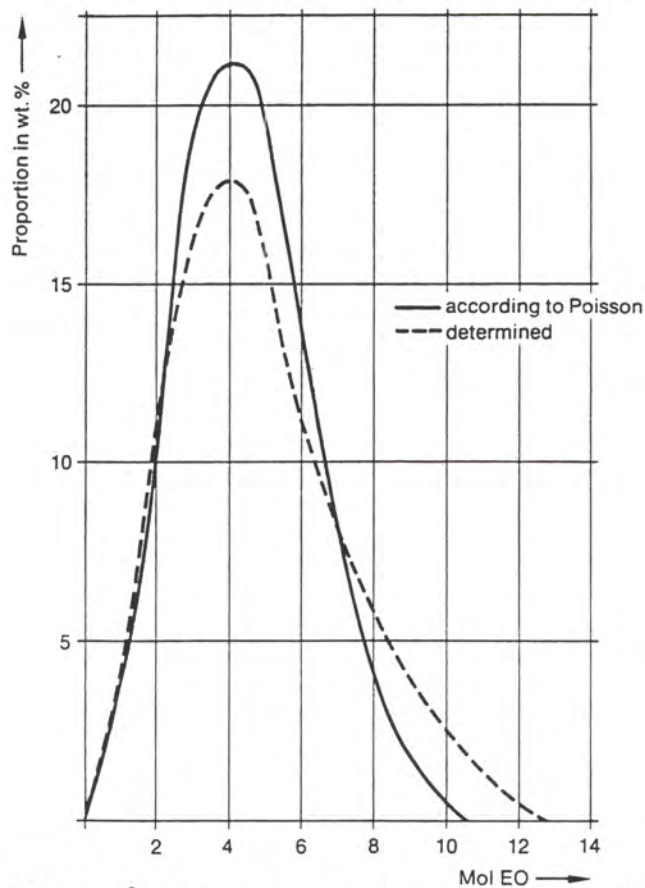


Figure 7 : Distribution réelle et distribution calculée pour le mélange Marlophen 84 (d'après Hüls, 1985).

actives différentes et ils pourront être employés à de multiples applications. C'est par exemple le cas des nonylphénols éthoxylés (fig. 8 et tableau IX).

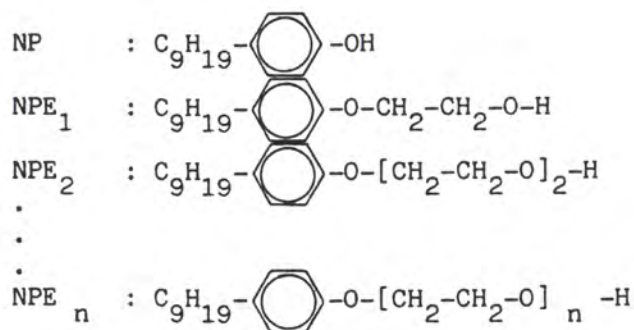


Figure 8 : Représentation du nonylphénol et des homologues de nonylphénols éthoxylés dont la chaîne alkyle est en position para par rapport à la fonction OH ou au groupement éthoxyle.
 n : degré d'éthoxylation de la molécule = nombre d'unités éthoxyle dans la molécule.

Tableau IX :

Applications des nonylphénols éthoxylés en fonction du degré d'éthoxylation moyen n
 (d'après Sigoillot, 1987).

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

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

3.1. INTRODUCTION

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 la matrice organique. Leur dosage nécessite donc des méthodes sensibles et suffisamment sélectives pour éviter les interférences potentielles d'autres produits. Deux catégories de méthodes peuvent être distinguées :

- la première regroupe les techniques analytiques qui permettent un dosage global d'un type 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).

3.2. LES TENSIO-ACTIFS ANIONIQUES

3.2.1. Analyse globale

Les trois principaux types de méthodes sont :

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

3.2.1.1. Les 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 rivière par Longwell et Maniece (1955).

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 reporter à Rodier (1978). La précision de la méthode est de 5 à 10 % pour des concentrations supérieures à 100 µg/l, de l'ordre de 20 % pour des concentrations comprises entre 50 et 100 µg.l⁻¹. Le seuil de détection est de 10 µg.l⁻¹ (Cossa, 1973). L'automatisation du dosage a été réalisée par Södergren (1966).

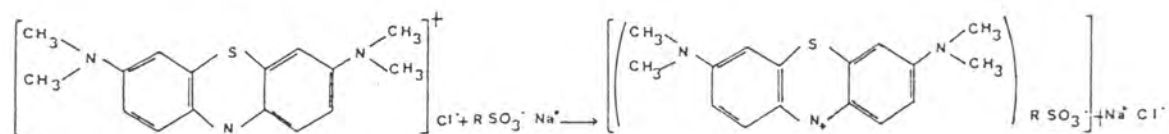


Figure 9 : Réaction de formation d'une paire d'ions entre le bleu de méthylène et un tensio-actif anionique.

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 C₈ réagit encore très faiblement alors qu'une chaîne en C₆ 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.

Les teneurs en "substances actives au bleu de méthylène" (SABM) ont été souvent assimilées aux concentrations en LAS. Ces derniers sont les tensio-actifs 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 plus ou moins importante des SABM (tableau X). 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 de 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

Tableau X :

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

Nature de l'eau	Pays	Sites	Gamme SABM ₋₁ mg.l ⁻¹	LAS/SABM moy. (min.-max.) %		Référence
Rivières	G.B.	Tean, Trent, Avon, Willow ; Brook	0,02-0,47	26	(6-50)	Waters et Garrigan (1983)
Rivières	R.F.A.	Neckar, Main, Moselle, Ruhr, Rhin 11 rivières	0,05-0,31 0,03-0,25	46 30	(15-70) (11-50)	Fischer (1980) Matthijs et De Henau (1987)
Rivières	G.B. et P.-B.	Divers : amont Londres et Amsterdam	0-0,22	25	(0-33)	Waters (1976)
Rivières	Japon	Tama, No, Ohkuri	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	R.F.A.	10 stations d'épuration : effluent brut, effluent épuré	1,00-13,30 0,09-0,28	75 38	(55-93) (18-53)	Matthijs et De Henau (1987) "

méthylène. Cependant, les interférences n'ont pas été étudiées de manière extensive. 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.

3.2.1.2. Les 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 donc actuellement préconisée pour la surveillance des eaux marines.

La méthode de Gagnon développée à partir des travaux de Crisp et al. (1975) est basée 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 des deux méthodes décrites ci-dessus, 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.

3.2.1.3. Les 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, 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, 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. D'une part, ces méthodes ne permettent pas de différencier les différents types de tensio-actifs (anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères). D'autre part, 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, Vojvodic, 1987).

3.2.2. Analyse spécifique

La plupart des méthodes d'analyse spécifique ont été mises au point pour le dosage des homologues et des isomères des LAS. Elles peuvent être classées 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 présenterons successivement les méthodes appartenant à chacun de ces trois groupes.

3.2.2.1. Les méthodes par CLHP

Les méthodes de détermination des anioniques par CLHP sont toutes du type chromatographie de partage à polarité de phase inversée (CLHP en "phase inverse"). Elles se caractérisent en effet par l'utilisation de silice greffée avec un groupement apolaire (groupement alkyle en C₈ ou C₁₈) comme phase stationnaire. Ce type de phase apolaire permet de séparer les composés présentant un caractère polaire, y compris les formes ionisées. La phase mobile est constituée généralement d'un mélange eau-solvant organique comme le méthanol ou l'acétonitrile. Dans certains cas, l'élution est réalisée en mode isocratique (les proportions du mélange restent constantes pendant l'analyse). Cependant, l'utilisation d'un gradient d'élution permet d'améliorer la séparation des différents produits à analyser. L'injection directe peut être réalisée pour des échantillons d'eau de rivière, après centrifugation ou filtration. Néanmoins, dans la plupart des cas, une étape de préconcentration-récupération sélective des anioniques est réalisée au moyen de microcolonnes de résine ou de silice greffée. La détection est réalisée soit en UV, soit en fluorescence.

Tableau XI a :

Analyse des LAS par CLHP avec formation de paires d'ions.

Référence	Injection	Contre-ion	Elution	Température colonne	Détection	Sensibilité, limite de détection des LAS totaux	Reproductibilité (%)
Gloor et Johnson (1977)	D	TMA	I	A	UV (224 nm)	100 µg.l ⁻¹ (ER)	-
Taylor et Nickless (1979)	P	CTMA	I	A	UV (224 nm)	-	-
Linder et Allen (1982)	D	TBA	I	A	F (ex : 232 nm) (em : 290 nm)	50 ppb	-
Sigoillot (1987)	P	CTMA	I	A	UV (230 nm)	-	-

Abréviations :

Injection : D : directe, P : préconcentration.

Contre-ion : TMA : tétraméthylammonium, CTMA : cetyltriméthylammonium, TBA : tétrabutylamine.

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

Température colonne : A : température ambiante.

Détection : UV : ultraviolet, 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 : sédiments, SO : sols, * concentrations exprimées par rapport au poids sec.

Les méthodes d'analyse par CLHP peuvent être classées en deux groupes suivant qu'il y a ou non formation de paires d'ions dans la phase mobile entre le tensio-actif anionique et un cation faisant office de "contre-ion" (tableaux XI a et b).

La formation de paires d'ions permet de réaliser la séparation des tensio-actifs 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, la formation de paires d'ions n'est pas nécessaire. Pour éviter qu'ils ne soient élués avec le front de solvant, il faut cependant rajouter 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 et les concentrations utilisées sont relativement fortes : 0,1 M 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.

3.2.2.2. Les méthodes par CG

Les méthodes récentes de détermination des LAS basées sur l'utilisation de la CG sont répertoriées dans le tableau XII. Elles nécessitent une phase de préconcentration des LAS, par exemple au moyen de la complexation au bleu de méthylène (extraction de la paire d'ions BM-LAS

Tableau XI b :

Analyse des LAS par CLHP sans formation de paires d'ions.

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

Tableau XII :
Analyse des LAS par CG.

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	CSG*	Méthylsulfonates	3 µg.l ⁻¹ (ER)	-
Waters et Garrigan (1983)	CBM	HYD + EXT	Alkylbenzènes (désulfonation)	10 µg.l ⁻¹ (ER) [< 1 µg.l ⁻¹]	-
Mac Evoy et Giger (1985 b, 1986)	CBM	CCM	Chlorosulfonates	-	+ 15 (BS)
Osburn (1986)	1) Echantillons aqueux RES 2) Boues de station HYD 3) Sédiments SOX	RES (A)	Alkylbenzènes (désulfonation)	-	+ 6 (ER, BS)

Abréviations :

CBM : complexation au bleu de méthylène, RES : résine, HYD : hydrolyse, SOX : soxhlet, CSG : colonne de silica-gel, EXT : extraction, CCM : chromatographie sur couches minces, RES (A) : résine échangeuse d'anions, ER : eau de rivière, BS : boues de stations.

* phase de purification réalisée après la dérivatisation.

par un solvant organique ; récupération sélective des LAS par passage sur une résine échangeuse de cations pour l'élimination du BM). Cette phase de préconcentration est généralement suivie d'une phase d'isolation sélective des LAS. 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 ($R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{CH}_3$), d'alkylbenzène ($R-\text{C}_6\text{H}_5$) ou de chlorure de sulfonyles ($R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{Cl}$). 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). La chromatographie en phase gazeuse associée à la spectrométrie de masse est souvent utilisée pour identifier les différents composés. Elle peut servir également à quantifier ceux qui sont coélués (Mac Evoy et Giger, 1986). Les méthodes citées sont suffisamment sensibles pour l'analyse des faibles concentrations rencontrées dans le milieu aquatique naturel. Par ailleurs, les produits de dégradation des LAS de type acide sulfophényl carboxylique 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).

3.2.2.3. Les 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 citerons 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. 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 non traitée 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 des méthodes de ce type est qu'elles permettent d'identifier directement les différents composés appartenant à un mélange de tensio-actifs. Son inconvénient majeur est qu'elle ne permet pas une quantification précise notamment des tensio-actifs anioniques.

3.3. LES TENSIO-ACTIFS NON-IONIQUES

3.3.1. 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 seront ici présentés. Pour ce qui est des méthodes polarographiques, on pourra se référer au paragraphe 3.2.1.3.

3.3.1.1. Les 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 à la phase organique par les bulles engendrées par un courant gazeux arrivant à la base de l'appareil d'extraction.

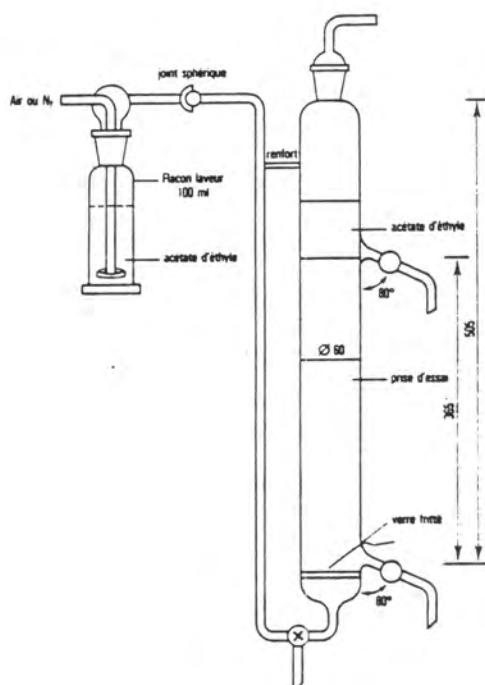


Figure 10 : Appareil d'extraction des tensio-actifs non-ioniques (d'après Rodier, 1978).

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 tétraiodo bismuthate de baryum (réactif de Draggendorf). Après séparation puis dissolution du précipité, la mesure potentiométrique du bismuth présent permet de déterminer la teneur en agents de surface non-ioniques. La gamme

de concentrations mesurables est comprise entre 0,020 et 200 mg/l. 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 d'oxyde d'éthylène (OE). Pour les AE, le précipité contient deux atomes de bismuth pour en moyenne 9,8 atomes d'oxygène présents dans les groupements OE (Wickbold, 1966 ; cité dans Swisher, 1987). Ainsi, pour une molécule de non-ionique donnée, plus le nombre d'OE 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 éthoxylé possédant 10 OE), conduit à une incertitude pouvant atteindre $\pm 30\%$ 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'OE 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".

3.3.1.2. Les 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 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 de groupements OE (n). Ceci a été étudié pour les homologues de nonylphénols éthoxylés (Crabb, 1968 ; cité dans Swisher, 1987). Il a ainsi été 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 OE dans la molécule de nonylphénol. Néanmoins, il faut signaler que plus un composé a un nombre d'OE important, plus il est hydrophile et moins le complexe formé sera extractible dans un solvant organique. Ainsi, quand le nombre d'OE 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, il a été 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 cobaltothiocyanate".

Parmi les autres méthodes colorimétriques utilisées, on peut citer celle au picrate de potassium (Favretto et al., 1976, 1978). Elle est basée sur la propriété des groupements éthoxylés de complexer 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 OE, d'où une augmentation du nombre d'anions picrates 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 iodo-ioduré (Baleux, 1972). Elle est basée sur le fait qu'en solution aqueuse, les non-ioniques forment avec le réactif iodo-ioduré un complexe coloré susceptible d'un dosage spectrophotométrique (500 nm). La sensibilité de cette méthode n'est que de 1 mg/l .

3.3.1.3. Les 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 $10 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$. Crisp et al. (1979) ont décrit une méthode similaire dans laquelle le cobalthiocyanate est remplacé par le zincthiocyanate. La limite de détection est de $30 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$. 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.

3.3.2. Analyse spécifique

Parmi les non-ioniques, ce sont principalement les APE qui ont été analysés de manière spécifique. Les méthodes mises au point peuvent être

Tableau XIII :
Analyse des APE par CLHP.

Référence	Injection	Elution	Type de phase	Détection	Sensibilité, limite de détection des homologues d'APE	Reproductibilité (%)
Otsuki et Shiraishi (1979)	P	G	PI	UV (280 nm)	-	-
Ahel et Giger (1985 a)	P	G	PI	UV (277 nm)	-	-
	P	G	PN	UV (277 nm)	0,5 µg.l ⁻¹	3-4,4 (ER) 4-7 (BS)
Ahel et Giger (1985 b)	P	I	PI	UV (277 nm)	-	-
	P	G	PN	UV (277 nm)	1-3 µg.l ⁻¹	2-10
Porot (1987)	P	G	PN	UV (277 nm)	1-3 µg.l ⁻¹	-

Abréviations :

P : préconcentration, G : gradient, I : isocratique, PI : phase inverse, PN : phase normale, ER : eau de rivière, BS : boues de station.

divisées en trois groupes selon qu'elles sont basées sur l'utilisation :

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

Nous présenterons ici 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.

3.3.2.1. Les méthodes par CLHP

Les caractéristiques des diverses méthodes sont résumées dans le tableau XIII.

Une des premières méthodes d'analyse des APE par CLHP, applicable à des échantillons d'eaux polluées, a été celle d'Otsuki et Shiraischi (1979). Cette méthode est du type CLHP en phase inverse, la phase stationnaire utilisée étant de la silice greffée avec des groupements alkyle de type C_8 et C_{18} . Elle permet de séparer les APE suivant le nombre de carbone de la chaîne alkyle. Les octylphénols, les nonylphénols et dodécylphénols sortent ainsi sous forme de trois pics. Le nombre de groupement OE dans la molécule n'a aucune influence. C'est ainsi que tous les homologues de type nonylphénol éthoxylés, y compris le nonylphénol lui-même, sortent en un seul pic. La spectrométrie de masse par FD ("field desorption") a été utilisée pour confirmer l'identification et estimer les proportions relatives des différents homologues pour chaque type d'APE. Cependant, le mode de préconcentration utilisé (adsorption des tensio-actifs sur la colonne CLHP par pompage direct de l'échantillon) ne permet pas une récupération complète aux faibles concentrations. Le pourcentage de récupération moyen est d'environ 72 % pour une concentration en APE de $50 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Ahel et Giger (1985 a, 1985 b) ont mis au point des méthodes de séparation CLHP en phase inverse et en phase normale pour l'analyse des APE. Les tensio-actifs sont tout d'abord extraits des échantillons aqueux. Deux techniques d'extraction ont été utilisées : la première combine l'entraînement par la vapeur ("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), (voir fig. 10).

L'entraînement à la vapeur est réalisé grâce à 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 OE). Pour un nombre d'OE 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'OE).

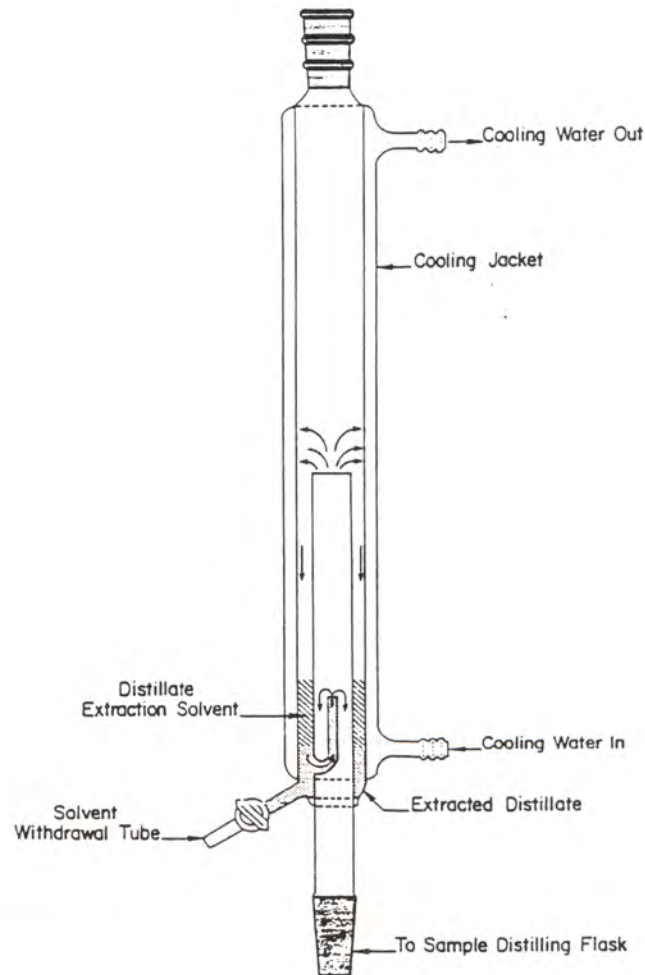


Figure 11 : Appareil d'extraction (entraînement à la vapeur/extraction par solvant organique) des non-ioniques (d'après Veith et Kiwus, 1977).

L'entraînement gazeux, à l'inverse de l'entraînement à la vapeur, permet de récupérer avec un bon rendement les APE possédant un nombre de groupements $OE \geq 3$. Pour les NPE possédant de 3 à 11 groupements OE, le rendement d'extraction est d'environ 100 %. De NPE_{12} à NPE_{17} , il diminue de 100 à 70 %. Cette diminution peut être expliquée par une hydrophilie croissante de composés correspondants. Le NPE_2 et le NPE_1 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.

Alors que la CLHP en phase inverse sépare les APE suivant le nombre de carbone de la chaîne alkyle, la CLHP en phase normale sépare les APE suivant le nombre de groupements d'oxyde d'éthylène. 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 sont un mélange d'OPE et de NPE (composés principalement utilisés dans les détergents commerciaux, notamment les NPE). Cette mesure s'avère 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*), produits intermédiaires de dégradation des APE (Ahel et al., 1987).

3.3.2.2. Les méthodes par CG

La détection des APE par CG dans des échantillons d'eaux de rivière a été réalisée la première fois par Sheldon et Hites (1978). Par la suite, différents protocoles ont été mis au point pour leur quantification (tableau XIV). Les APE sont extraits, soit par un solvant organique

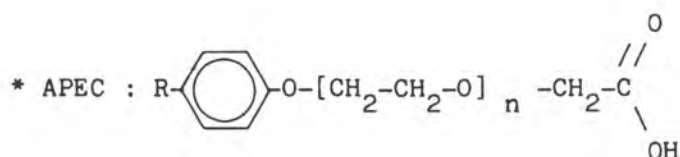


Tableau XIV :

Analyse des APE par CG.

Référence	Extraction	Préséparation	Dérivatisation avant injection	Détection	Sensibilité, limite de détection des homologues d'APE	Précision (%)
Giger et al. (1981) Stephanou et Giger (1982) Giger et al. (1984)	EV/EX, L-L	CSi, CLHP	-	IF, SM	10 $\mu\text{g.l}^{-1}$	-
Ball et Reinhard (1985)	L-L	-	méthylation*	IF, SM	0,5 $\mu\text{g.l}^{-1}$	-
Ahel et al. (1987)	L-L	CSi	méthylation*	IF, SM	1 $\mu\text{g.l}^{-1}$	6 (ER)

* méthylation des APEC (acides alkylphénoxy-carboxyliques).

Abréviations :

EV/EX : entraînement à la vapeur/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.

(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. 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. Elle peut aussi être utilisée pour la quantification. 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 p. ex. : Ball et Reinhard, 1985 ; Ventura et al., 1988).

3.4. CONCLUSION

Les méthodes d'analyse globale des tensio-actifs sont généralement faciles et rapides à mettre en oeuvre et se prêtent bien à une utilisation en routine. Cependant, leur utilisation pour le dosage d'échantillons prélevés dans le milieu naturel est critiquable et ceci pour deux raisons. 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 pour les non-ioniques pour lesquels, 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 des 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 constaté 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 qui interfèrent. Il est très probable, bien que ceci n'ait pas été étudié de manière extensive, 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 spécifiques 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. La première permet surtout de déterminer la distribution des homologues au sein d'une même famille, tandis que la seconde permet d'obtenir des informations supplémentaires sur la distribution des isomères. 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 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 pas possible par ce type de méthode.

4. LES TENSIO-ACTIFS ANIONIQUES (LAS) ET NON-IONIQUES (APE) DANS LES EFFLUENTS URBAINS ET LE MILIEU AQUATIQUE

4.1. INTRODUCTION

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 par Swisher (1987). 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 chapitre précédent). Aussi, il sera principalement fait mention dans ce chapitre 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, et d'autre part les concentrations dans le milieu naturel.

4.2. LES LAS

4.2.1. Les LAS dans les effluents urbains

4.2.1.1. Variations et concentrations des LAS totaux

Les concentrations en LAS, ou en tensio-actifs totaux, des effluents et des boues de station sont regroupées dans les tableaux XV et XVI. Excepté Romana et Arnoux (1988) et Marchand et al. (1989) qui ont analysé les 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).

Tableau XV :

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

Pays Traitement	Nombre stations	Nombre échantillons	Concentration (mg.l ⁻¹) Moyenne et gamme			Abattement moyen (%)	Référence		
			Effluent brut		Effluent épuré				
<u>Allemagne</u>									
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	"
<u>Suisse</u>									
Boues activées	8	8 (1)	2,29	(0,95-3,9)		0,09	(0,01-0,33)	96	Brunner et al. (1988)
<u>France</u>									
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 XVI :

Concentrations des LAS totaux dans les boues de station.

Type de boue	Nombre échantillons	Concentration (g.kg ⁻¹ , 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)	"

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 $\geq 90\%$. 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 sans problème ; 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 bassin de sédimentation primaire. Dans le cas où un traitement biologique n'est pas appliqué, 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.

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 bassin de décantation primaire. Par contre, les teneurs des boues aérobies issues du bassin de décantation secondaire sont nettement plus faibles (< 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). Les LAS 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).

4.2.1.2. 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).

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 C_{11} (tableau XVII). Cet enrichissement en homologue à chaîne alkyle courte est simultané à une proportion plus faible en isomères externes $2 C_{11}$, $2 C_{12}$ et $2 C_{13}$. Ceci est dû à une dégradation plus rapide des homologues à chaînes longues et des isomères externes. Par ailleurs, comparativement aux effluents bruts, les boues activées sont plus riches en homologues à chaîne carbonée longue (C_{12} , C_{13} et C_{14}). 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 (tableau XVII). 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 $> 99 \%$; 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 aussi en évidence une distribution d'homologues dans l'effluent épuré similaire à celle observée dans l'effluent brut.

Tableau XVII :

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

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

* non déterminé.

4.2.1.3. 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 utilise un traitement biologique, qui traite un volume journalier d'effluent de 55 à 60 x 10³ m³ et a une capacité de 240 000 équivalents-habitants. Ainsi, en sortie de station, on retrouve un flux de 1,2 kg.j⁻¹ de LAS. Celui-ci représente 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). Le transfert dans les boues récupérées dans le décanteur primaire n'est cependant pas négligeable (16 %).

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 5 000 t de LAS utilisées annuellement en Suisse, 30 t aboutissent dans

le milieu aquatique naturel. Cette valeur est cependant à considérer comme une valeur minimale car les auteurs supposent un bon fonctionnement de toutes les stations. Le calcul implique également que tous les effluents domestiques passent par une station. 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 contenues dans la quantité de boues stabilisées produites annuellement en Suisse. Marchand et al. (1989) donnent de leur côté des valeurs comparativement plus fortes puisque pour les seules stations de Morlaix (22 000 équivalents-habitants) et de Toulon-est (61 000 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. On peut souligner que, contrairement à Brunner et al. (1988), Romana et Arnoux (1988) et Marchand et al. (1989) ont utilisé des méthodes de mesure globales qui donnent des résultats plus élevés que ceux donnés par les méthodes spécifiques. 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).

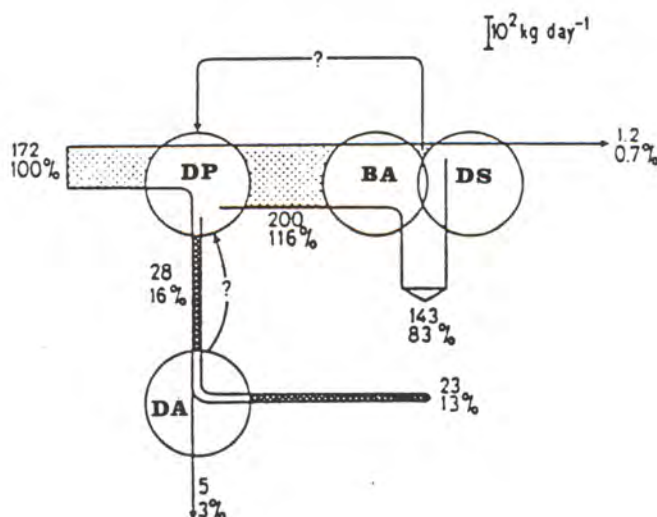


Figure 12 : Flux de masse des LAS (kg.j^{-1}) à travers la décantation primaire (DP), le traitement par les boues activées (BA), la décantation secondaire (DS) et la digestion anaérobie (DA) à la station de Zürich-Glatt (d'après Brunner et al., 1988).

Tableau XVIII :

Concentrations en LAS totaux dans les eaux douces.

Nature de l'eau	Pays	Sites	Nombre échantillons	Concentration ($\mu\text{g.l}^{-1}$) Moyenne et gamme		Référence
Rivières	G.B.	Team, Trent, Avon, Willow Brook :				
		- amont rejet station d'épuration	5	14	(8-19)	Waters et Garrigan (1983)
		- 0,5 à 1 km aval rejet station épuration	5	69	(11-173)	"
		- 5 à 16 km aval rejet station épuration	5	32	(7-95)	"
Rivières	R.F.A.	11 rivières	14	40	(10-90)	Matthijs et De Henau (1987)
Rivières	Japon	Tama, No, Ohkuri	10	357	(108-863)	Hon-Nami et Hanya (1980)
		Tama	1	128	-	Kikuchi et al. (1986)
		Fumida	1	11	-	"

4.2.2. Les LAS dans le milieu aquatique naturel

4.2.2.1. Concentrations et variations des LAS totaux

Les tableaux XVIII, XIX et XX 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 1 000 $\mu\text{g.l}^{-1}$ (tableau XVIII). Elles sont du même ordre de grandeur que celles des effluents urbains épurés par un traitement biologique secondaire. 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 comprises entre 0 et 100 $\mu\text{g.l}^{-1}$ (tableau XIX). 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). Les teneurs en LAS des sédiments fluviaux (tableau XX) 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 $\mu\text{g.g}^{-1}$).

4.2.2.2. 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). Hon-Nami et Hanya (1980) ont observé que par rapport aux détergents commerciaux, les eaux douces et les eaux estuariennes présentent

Tableau XIX :

Concentrations en LAS totaux dans les eaux marines.

Pays	Sites	Nombre 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)	Kihuchi et al. (1986)
Canada	Queensland Beach, Bridgewater estuary	-	-	(0,0-1,0)*	Gagnon (1983)
	Port d'Halifax	-	-	(3-60)*	"
	Proximité d'un effluent brut	14	69	(17-272)*	"

* concentrations en anioniques totaux mesurées par une méthode globale.

Tableau XX :

Concentrations en LAS totaux dans les sédiments fluviaux et marins.

Pays	Sites	Nombre échantillons	Concentration ($\mu\text{g.l}^{-1}$) Moyenne et gamme	Référence
Japon	Rivière Tama	1	141	Kihuchi et al. (1986)
	Baie de Tokyo	4	-	"
	9 rivières de la région de Tokyo	21	107 (1-567)	Takada et Ishiwatari (1987)
R.F.A.	11 rivières	14	16 (1-151)	Matthijs et De Henau (1987)

des proportions plus importantes de composés en C_{10} et C_{11} , tandis que les proportions des C_{12} et C_{13} diminuent. 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 constaté 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.

4.2.2.3. 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 notamment 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.

4.2.3. 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'égout 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 synthétisés et utilisés pour la fabrication industrielle des LAS ; ils subissent dans ce but une réaction de sulfonation (voir chap. 1). Cette réaction de sulfonation n'étant pas réalisée à 100 %, les 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 XXI et XXII. Pour ce qui concerne les effluents, on constate que Takada et Ishiwatari (1987) trouvent des concentrations inférieures à 1 et 4 $\mu\text{g.l}^{-1}$ 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 particulaires. Ces auteurs ont déterminé que dans des effluents non traités, le rapport LAB dissous/LAB particulaires varie entre 1 et 3 pour des concentrations en LAB totaux comprises entre 9 et 13 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Par ailleurs, 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 (voir tableau IX). De même que pour les LAS, la biodégradation et l'adsorption sur les particules sont les deux principaux processus qui permettent

Tableau XXI :

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

Pays	Sites	Nombre échantillons	Concentration ($\mu\text{g.l}^{-1}$) Moyenne et gamme	Référence
U.S.A.	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 :			
	- effluent brut	11	1,970 (1,020-3,780)*	Takada et Ishiwatari (1987)
	- effluent épuré	7	0,061 (0,008-0,138)*	"
	Rivières de la région de Tokyo	5	0,249 (0,037-0,721)*	"
Espagne	Effluents de la station de Barcelone	-	74 + 26	Valls et al. (1989)

* LAB particuliers uniquement.

Tableau XXII :

Concentrations en LAB totaux dans des sédiments fluviaux et marins.

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

* N.D. : non détectés.

Tableau XXIII :

**Variation du rapport LAS/LAB dans des détergents synthétiques
et des échantillons prélevés dans le milieu naturel**
(d'après Takada et Ishiwatari, 1987).

Type échantillons	Nombre échantillons	LAS/LAB Moyenne et gamme
Détergents synthétiques	10	1 550 (460-2 930)
Matière particulaire d'effluents bruts	11	550 (120-1 170)
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 -

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). Ceci est le résultat 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). 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 (tableau XXIII). 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. 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.

4.2.4. Les LAS dans les aérosols marins

La présence de tensio-actifs dans les aérosols marins a été étudiée sur le littoral méditerranéen (voir notamment : 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 marins. Ce dépérissement est observé dans des zones urbaines et industrialisées et sur des espèces qui se développent habituellement en bord de mer ; il 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). Il a été 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, située relativement au large ; il est par contre de $3,5 \times 10^{-3}$ 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 SABM/chlorure moyens 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 analysées. Ceci peut sans doute expliquer pourquoi les valeurs obtenues sont environ 10 fois plus fortes que celles déterminées par Sigoillot (1987). Ces valeurs correspondent par ailleurs à une teneur en anioniques totaux d'environ 0,6 g/l de SABM dans les microgouttes des aérosols (Giovanelli et al., 1988).

L'action néfaste des tensio-actifs est due au fait qu'ils dissolvent les 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.

4.3. LES APE

4.3.1. Les APE dans les effluents urbains

4.3.1.1. Concentrations et variations des APE

Les concentrations en APE dans les effluents et les boues de station sont rapportées dans les tableaux XXIV et XXV. 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, composés qui se sont révélés être les APE prédominants.

Les effluents bruts, ou ceux qui ont subi une décantation primaire, ont des concentrations en NPE totaux comprises entre 800 et 2 500 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Le traitement primaire n'entraîne pas de baisse importante de la concentration en NPE (Ahel et Giger, 1985 b). Par ailleurs, ceux-ci 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 approximativement 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).

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_2

Tableau XXIV :

**Concentrations des APE (NPE) et de leurs intermédiaires de dégradation (NPEC)
dans des effluents de stations d'épuration suisses utilisant les boues activées.**

Composés	Sites (nombre)	Effluent brut		Effluent épuré		Référence
		Nombre échantillons (1)	Concentration ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Nombre échantillons (1)	Concentration ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	
ΣNPE_n ($0 \leq n \leq 18$)	divers (5)	5	840-2 250	6	30-370	Ahel et Giger (1985 b)
ΣNPE_n ($3 \leq n \leq 20$)	divers	39 (2)	400-2 200	-	-	Ahel et al. (1986)
$\text{NP} + \text{NPE}_1 + \text{NPE}_2$	Dübendorf, Opfikon et Zürich Bülach, Fällanden et Niederglatt	-	-	14	36-202	Stephanou et Giger (1982)
		-	-	7	N.D. (3)	"
NP	divers (6)	8	21-57	6	1-14	Ahel et al. (1987)
$\text{NPE}_1 + \text{NPE}_2$	"	8	30-197	6	10-144	"
$\text{NPE}_1\text{C} + \text{NPE}_2\text{C}$	"	8	< 1-17	6	71-330	"

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

(2) échantillons moyens sur 2 ou 24 h.

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

Tableau XXV :

Concentrations en NP, NPE₁ et NPE₂ dans les boues stabilisées de stations d'épuration.

Composés	Type de boue	Nombre échantillons	Concentration (g.kg ⁻¹ , poids sec) Moyenne et gamme		Référence
NP	anaérobies	30	1,01	(0,45-2,53)	Giger et al. (1984 b)
	aérobies	8	0,28	(0,08-0,5)	"
NP	anaérobies	6	1,38	(0,05-4)	Waldock et Thain (1986)
NP	anaérobies	24	1,27	(0,64-2,2)	Brunner et al. (1988)
	aérobies	5	0,30	(0,12-0,65)	"
NPE ₁	anaérobies	24	0,18	(0,09-0,68)	Brunner et al. (1988)
	aérobies	5	0,36	(0,06-0,62)	"
NPE ₂	anaérobies	24	0,06	(0,02-0,22)	Brunner et al. (1988)
	aérobies	5	0,13	(0,02-0,28)	"

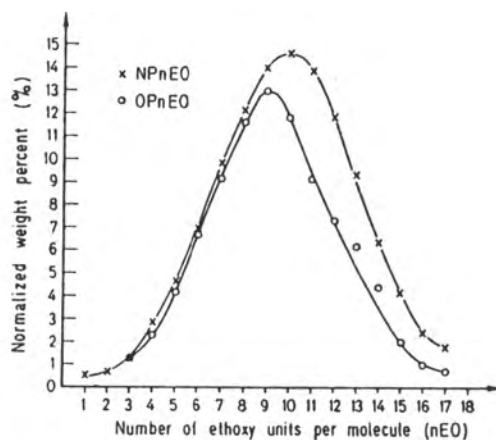


Figure 13 : Distribution pondérale des homologues d'APE dans des tensio-actifs commerciaux (d'après Ahel et al. (1986).
NPE : Marlophen 810 ; OPE : Synperonic OP10.

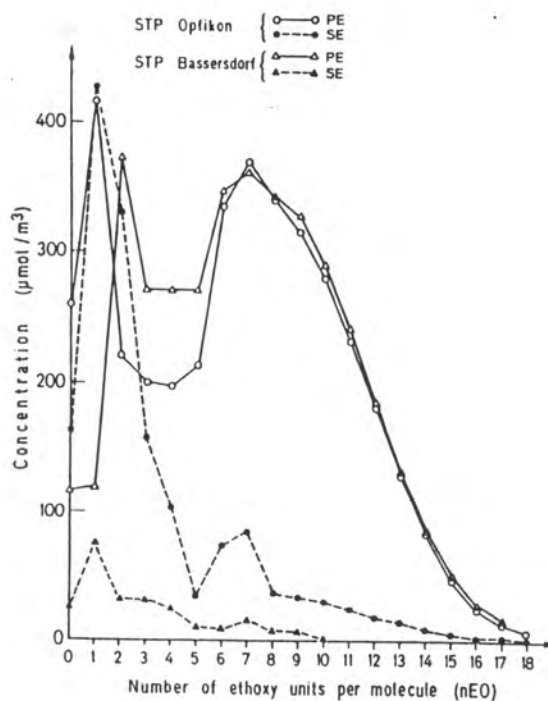


Figure 14 : Concentration des homologues de NPE dans les effluents primaires et secondaires des stations de Bassersdorf et d'Opfikon, Suisse (d'après Ahel et al., 1986).
PE : effluent primaire ; SE : effluent secondaire.

et le NPE_1 sont les homologues majoritaires, les NPE_n ($n \geq 3$) 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 $\text{NP} + \text{NPE}_1 + \text{NPE}_2$ est très faible ($< 10 \mu\text{g.l}^{-1}$) ; ces stations produisent des effluents épurés nitrifiés toute l'année (Stephanou et Giger, 1982). Le NPE_1C et le NPE_2C , 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, à notre connaissance, de données spécifiques 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 (Californie, 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 $\text{Br}(\text{OPE}_2\text{C})$, $0,5-19 \mu\text{g.l}^{-1}$, et le $\text{Cl}(\text{OPE}_2\text{C})$, $< 0,5-8,7 \mu\text{g.l}^{-1}$.

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} (tableau XXV). Par contre, les boues stabilisées aérobiquement contiennent des teneurs moyennes beaucoup plus faibles (environ $0,30 \text{ g.kg}^{-1}$). Des concentrations relativement faibles ont aussi été déterminées dans les boues activées : $0,09-0,15 \text{ g.kg}^{-1}$ (Giger et al., 1984) et dans les mélanges de boues primaires et secondaires : $0,04-0,14 \text{ g.kg}^{-1}$ (Giger et al., 1984), $0,479 \text{ g.kg}^{-1}$ (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 ou les métaux lourds tel que le cadmium (fig. 15). Seules les concentrations en LAS sont environ dix fois supérieures ; 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).

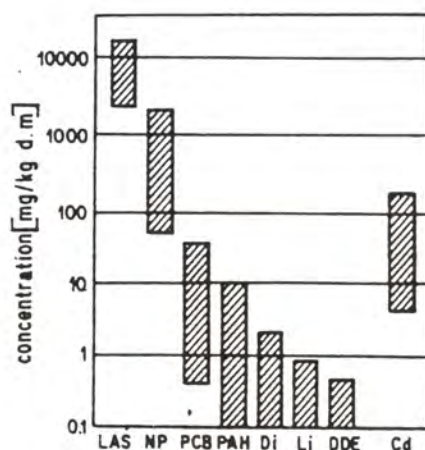


Figure 15 : Concentrations de divers polluants potentiellement toxiques dans les boues stabilisées (d'après Mac Evoy et Giger, 1985 a).
 LAS : alkylbenzènesulfonates linéaires, NP : nonylphénol, PCB : polychlorobiphényles, PAH : hydrocarbures aromatiques, Di : dieldrine, Li : lindane, DDE : bis (chloro-4 phényle) 1,1 dichloro 2,2 éthène, Cd : cadmium.

4.3.1.2. 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 $60\,000\text{ m}^3.\text{j}^{-1}$ et qui a 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 $1,76\text{ kg}.\text{j}^{-1}$ pour le NP et le NPE_1 . Il est relativement faible comparativement à celui des LAS totaux ($172\text{ kg}.\text{j}^{-1}$). Celui des NPE_n polyéthoxylés ($n \geq 3$), 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

a) NP

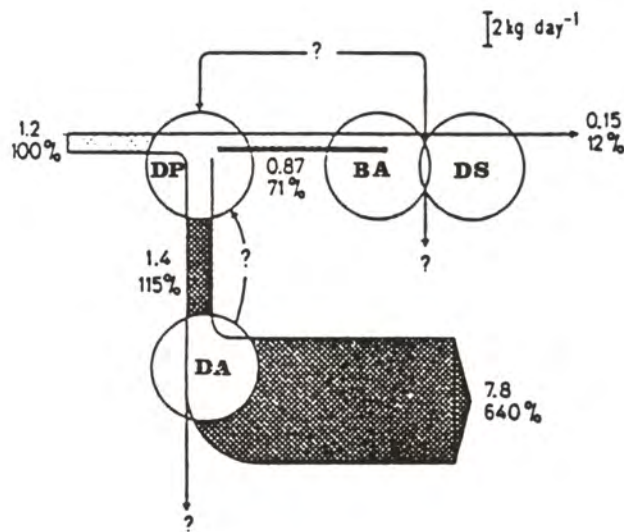
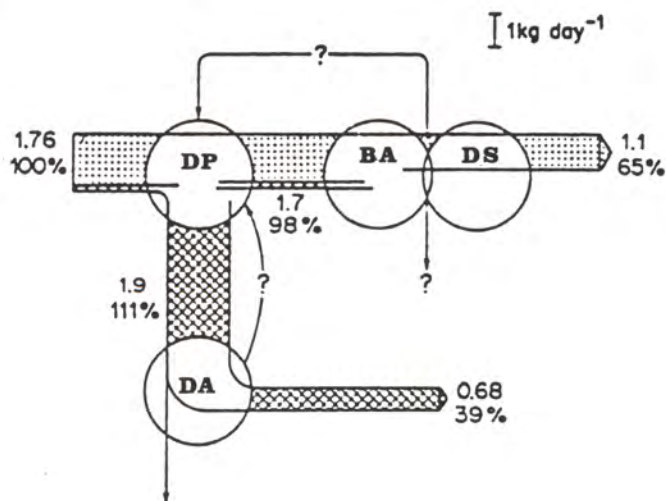
b) NPE_1 

Figure 16 : Flux de masse (kg.j^{-1}) du NP et du NPE_1 à travers la décantation primaire (DP), le traitement₁ 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).

Tableau XXVI :

**Concentrations du nonylphénol, des nonylphénols mono et diéthoxylés
et acides nonylphényléthoxycarboxyliques dans les eaux douces suisses.**

Composés	Sites	Concentration ($\mu\text{g.l}^{-1}$) Moyenne et gamme		Référence
NP	Rivière Glatt	1,8	(1,0-2,8)	Ahel et al. (1984)
NPE ₁	(aval de la station de Zürich)	12,7	(6,8-15,2)	"
NPE ₂	"	15,7	(10,3-16,7)	"
NP	Rivière Glatt	-	(< 0,5-4)	Ahel et al. (1987)
NPE ₁ + NPE ₂	"	-	(< 0,5-20,5)	"
NPE ₁ C + NPE ₂ C	"	-	(2-116)	"
NP, NPE ₁ , NPE ₂	Lac Léman (centre)	-	(< 0,1)	Giger et al. (1984 a)
NP	Lac Léman (baie de Vidy)	-	(< 0,1-5,3)	"
NPE ₁	"	-	(0,1-5,8)	"
NPE ₂	"	-	(0,1-6,7)	"

négligeable par rapport au flux d'entrée. Pour le NPE_1 , il est équivalent à celui des LAS totaux ($\# 1 \text{ kg.j}^{-1}$). La formation du NP et du NPE_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.

4.3.2. Les APE dans le milieu aquatique naturel

Les APE dans le milieu naturel n'ont été jusqu'à présent que relativement peu étudiés. Les valeurs citées dans le tableau XXVI ne concernent que les eaux douces. Les concentrations en NP, NPE_1 et NPE_2 ont été analysées dans la rivière Glatt (Suisse), qui reçoit les effluents d'une dizaine de stations d'épuration, au cours d'un suivi annuel (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 $30 \mu\text{g.l}^{-1}$ (Ahel et al., 1984). 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 (physico-chimique, biologique). 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, voire inférieures à la limite de détection (Giger et al., 1984 a). Dans les eaux de la baie de Vidy (lac Léman), les teneurs maximales en NP, NPE_1 et NPE_2 ont été mises en évidence à 7,5 m de profondeur et ont été prélevées dans le panache de dilution du rejet de la station d'épuration voisine (Giger et al., 1984 a). 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 ($\leq 0,5 \mu\text{g.l}^{-1}$). Le renouvellement important des eaux au niveau du site choisi, qui entraîne une dilution importante et rapide des boues, permet d'expliquer ce résultat.

4.4. CONCLUSION

Dans les effluents bruts, les concentrations en LAS totaux varient entre environ 1 000 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 (traitement biologique), elles varient entre 10 et 1 000 $\mu\text{g.l}^{-1}$ (LAS) et 10-400 $\mu\text{g.l}^{-1}$ (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 d'autres types de traitements, comme par exemple le traitement physico-chimique, 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. Pour ce qui est des NPE, le transfert 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 ($3 \leq n < 20$) a pour conséquence la formation, d'une part, de NPE_1 et de NPE_2 et, d'autre part, de NPE_1C et de NPE_2C (acides nonylphényléthoxycarboxyliques). Le NPE_1C et

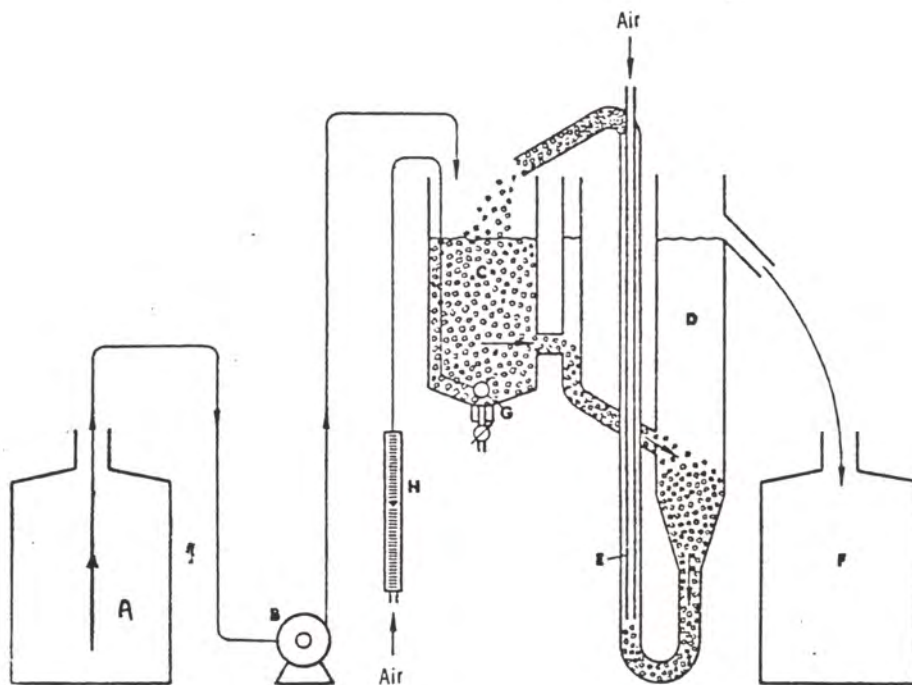
NPE₂C sont uniquement formés dans des conditions aérobies. Ils sont en concentrations plus importantes dans les effluents épurés que dans les effluents bruts. Par ailleurs, la biodégradation anaérobie du NPE₁ et du NPE₂ semble avoir pour résultat la formation de NP.

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 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 mg.kg⁻¹ (poids sec). A notre connaissance, il n'y a pas encore de données concernant les espèces nonylphénoliques dans ces milieux.

Les LAS et les espèces nonylphénoliques (NP, NPE₁, NPE₂, NPE₁C et NPE₂C) peuvent être utilisés en tant que traceurs de pollution urbaine. Les LAB, présents à l'état de traces dans les détergents commerciaux, peuvent aussi être employés dans ce but puisqu'ils sont détectés dans les effluents de station 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 ; ceci fait l'objet du chapitre suivant.

5. LA BIODEGRADATION DES LAS ET DES APE

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 des bactéries de dégrader des composés organiques variés est le résultat de leur structure relativement simple qui leur permet de faire évoluer leur capacité métabolique jusqu'à un point jamais atteint par 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 propriétés caractéristiques (propriétés tensio-actives, formation de mousse), ou pour supprimer la réponse de 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 en 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.



- | | |
|---|--|
| A. Storage vessel
Réceptient de stockage | E. Air lift pump
Pompe à air comprimé |
| B. Dosing device
Pompe doseuse | F. Collector
Collecteur |
| C. Aeration chamber (3 l. capacity)
Bac d'aération (capacité 3 l.) | G. Aerator
Aérateur |
| D. Settling vessel
Séparateur | H. Air flow meter
Débitmètre à air |

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

La première partie de ce chapitre sera consacrée aux tests de biodégradation mis au point en laboratoire et aux types de résultats qu'ils permettent d'obtenir. Ensuite, les espèces bactériennes responsables de la dégradation des tensio-actifs seront brièvement citées. Les deux derniers points abordés seront l'influence de la structure chimique sur la biodégradation primaire, d'une part, et les voies métaboliques de la dégradation des LAS et des APE, d'autre part.

5.1. LES TESTS DE BIODEGRADATION

5.1.1. Principes des tests ; applications réglementaires

Une multitude de tests a été mise au point pour l'étude en laboratoire de la biodégradation, que ce soit des tensio-actifs ou des produits chimiques en général. Globalement, ils peuvent être divisés en deux catégories : les tests statiques, d'une part, et les tests dynamiques, d'autre part (Sigoillot, 1987). Les premiers sont effectués en milieu non renouvelé tandis que les seconds sont réalisés avec un renouvellement continu du milieu. 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 COD, du CO₂, 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'études 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 les résultats obtenus sont alors les seuls à prendre 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. Au niveau de 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 %.

Une procédure d'étude de la biodégradation totale a également été mise au point par l'OCDE (OCDE, 1981). Elle concerne non seulement les tensio-actifs, mais aussi tous les 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 permettent une exposition prolongée du composé étudié aux 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...). Les essais de ce type 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 biodégradabilité est d'abord soumis à un essai de biodégradabilité immédiate. Un résultat positif (taux de dégradation \geq 60-70 % selon la méthode d'analyse utilisée) indique que le produit peut être considéré comme dégradable 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 les conditions expérimentales correspondantes.

5.1.2. Les taux 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 XXVII et XXVIII 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, 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

Tableau XXVII :

**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.**

Tensio-actif	Pourcentage moyen de biodégradation primaire	Pourcentage moyen de biodégradation totale			Référence
	SDBM*	COD	DCO	¹⁴ C	
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	-	-	"

* SDBM : substances détectées au bleu de méthylène.

Tableau XXVIII :

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

Tensio-actif	Pourcentage moyen de biodégradation primaire	Pourcentage moyen de biodégradation totale		Référence
		COD	DCO	
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)

biodégradation totale (environ 40 %). 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 seconds le sont en proportions plus variables puisqu'elles sont comprises entre 65 et 95 %. Les non-ioniques de type NPE présentent un taux de biodégradation primaire supérieur à 90 %. Par contre leur taux de biodégradation totale est en deçà de 80 % puisqu'il varie de 48 à 76 % (tableau XXVIII).

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 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, UV). Ils observent que la dégradation est rapide au cours des cinq premiers jours, mais qu'ensuite elle 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 compris entre 45 et 75 % ont été déterminés lorsqu'un milieu de culture synthétique est utilisé ; par contre des valeurs ≥ 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 rajoutés 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 acclimatation des boues au produit à dégrader, peuvent diminuer de façon notable le taux de dégradation.

Les LAS peuvent ainsi être dégradés totalement. La recherche de métabolites (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 de LAS technique utilisé ; ces impuretés peuvent être des indanes, des sulfones substituées (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 peuvent permettre de déterminer la biodégradabilité d'un tensio-actif donné. A cause des conditions artificielles utilisées (concentrations importantes du produit à dégrader, inoculum contenant une population bactérienne de diversité métabolique limitée...), ils ne peuvent cependant permettre de prévoir le comportement de ce tensio-actif dans un milieu donné tel qu'une eau de rivière, une eau de mer côtière, un sédiment... Des études récentes ont été menées sur la biodégradation de faibles teneurs ($10-100 \mu\text{g.l}^{-1}$) comparables à celles habituellement rencontrées dans le milieu naturel (Larson et de Henau, 1988 ; Larson et Meier, 1988). La biodégradation de molécules de LAS, marquées au ^{14}C au niveau du cycle benzénique, a ainsi été suivie 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 (tableau XXIX). Les valeurs obtenues indiquent que les LAS sont aisément dégradables (on peut insister sur le fait qu'il s'agit de constantes concernant la biodégradation totale des LAS). Les prélèvements ont toutefois été réalisés en aval de points de rejets d'effluent. Dans le cas d'eau ou de sédiment prélevés en amont, la biodégradation est beaucoup plus lente et ceci très probablement en raison de l'absence d'une microflore adaptée à la métabolisation des LAS.

Tableau XXIX :

Constantes moyennes de vitesse de biodégradation d'un mélange de LAS ($\text{C}_{10}-\text{C}_{14}$) dans des échantillons prélevés en aval de rejets de station d'épuration (d'après Larson et de Henau, 1988).

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

5.2. LES BACTERIES RESPONSABLES DE LA DEGRADATION DES LAS

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 couramment rencontrées dans le milieu naturel. Elles appartiennent notamment aux genres *Pseudomonas*, *Aerobacter* et *Alcaligenes*. Les genres *Flavobacterium*, *Micrococcus* et *Bacillus* ont aussi été cités pour ce qui est de 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 (plurispécifiques) possèdent un potentiel de dégradation supérieur aux cultures pures (monospécifiques). La biodégradation totale d'une molécule de tensio-actif, notamment de type LAS ou APE, nécessite des capacités métaboliques 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).

5.3. INFLUENCE DE LA STRUCTURE CHIMIQUE SUR LA DEGRADATION PRIMAIRE

5.3.1. Généralités

La structure chimique de tout composé organique a une influence primordiale sur sa biodégradation. Pour les LAS et les APE, les généralisations suivantes ont été avancées et sont relativement bien vérifiées (Swisher, 1987) :

- La structure du groupement hydrophobe est un déterminant très important de la biodégradabilité. La biodégradation est facilitée par une

augmentation de la linéarité du groupement hydrophobe. Elle est au contraire rendue plus difficile par le branchement de substituants, et notamment par la substitution totale des carbones terminaux.

- La nature du pôle hydrophile a seulement une influence mineure sur la biodégradabilité. Toutefois pour les non-ioniques éthoxylés, et donc pour les APE, l'augmentation du nombre de groupements éthoxylés dans la molécule tend à rendre plus difficile la biodégradation. Ceci est probablement dû à la diminution des propriétés lipophiles, d'une part, et à la taille plus importante des molécules, d'autre part.

5.3.2. Remarques particulières concernant les LAS

De nombreuses expériences en laboratoire ont mis en évidence que la biodégradation est facilitée quand la distance entre le groupement sulfonate et le méthyl terminal de la chaîne alkyle, qui en est le plus éloigné, augmente. Ceci est connu sous le nom de "principe de la distance" (Swisher, 1963). Pour les homologues, ceci se traduit par le fait que plus la longueur de la chaîne alkyle augmente, et plus la dégradation est rapide. Pour les isomères d'un même homologue, plus le groupement sulfophényle est branché près d'un des CH_3 terminaux (et donc par voie de conséquence, plus il est éloigné de l'autre groupement CH_3), plus la dégradation est rapide. En d'autres termes, les isomères externes sont dégradés plus rapidement que les isomères internes.

Pour expliquer les observations expérimentales ci-dessus mentionnées, Swisher a émis l'hypothèse que le groupement sulfonate se lie à l'enzyme responsable de l'oxydation de la chaîne alkyle, et ceci à une certaine distance du site dans lequel est initié cette oxydation (Swisher, 1963). Lorsque la longueur de la chaîne augmente, la liaison entre le groupement sulfonate et l'enzyme est facilitée, et la dégradation est plus aisée (Swisher, 1963). Cependant, il a été mis en évidence que la vitesse de dégradation des isomères externes de LAB (qui ne possèdent pas de groupement SO_3^-) est plus rapide que celle des isomères internes (Bayona et al., 1986 ; Takada et Ishiwatari, 1990). Ceci tend à prouver que, contrairement à l'opinion de Swisher, le groupement sulfonate n'a pas d'influence sur la vitesse de dégradation relative des différents isomères.

Dans beaucoup d'expériences, la biodégradation ne se déroule pas toujours conformément au principe de la distance. Ceci est dû au fait que les vitesses de biodégradation relatives sont très probablement influencées par différents facteurs complexes et interactifs (Painter et Zabel, 1988) comme par exemple :

- la concentration de l'homologue ou de l'isomère étudié,
- la présence simultanée d'autres homologues ou isomères,
- les effets inhibiteurs possibles des LAS,
- l'état d'acclimatation de l'inoculum,
- la concentration en matières en suspension.

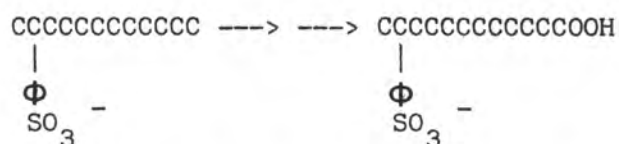
Par ailleurs, le principe de la distance a été mis en évidence pour des expériences menées sur la biodégradation primaire. On peut aussi noter que les concentrations utilisées (1-10 mg/l) sont largement supérieures à celles rencontrées habituellement dans le milieu naturel. Des expériences menées sur la biodégradation totale d'un mélange d'homologues de LAS (C_{10} - C_{14}), avec des teneurs comprises entre 10 et 100 $\mu\text{g.l}^{-1}$ et dans différents milieux (eaux et sédiments de rivière et d'estuaire), n'ont pas mis en évidence une influence significative de la longueur de la chaîne alkyle sur la vitesse de biodégradation (Larson et de Henau, 1988). La différence entre ces résultats et ceux cités précédemment n'est pour l'instant pas expliquée.

5.4. LES VOIES METABOLIQUES DE LA BIODEGRADATION TOTALE

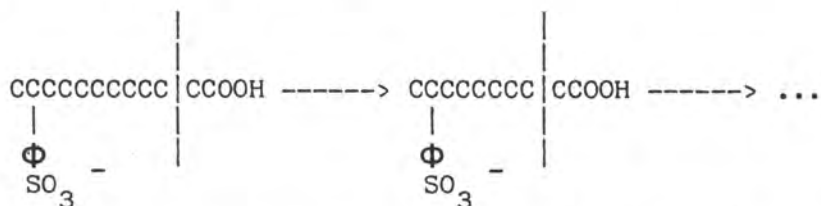
5.4.1. Les LAS

Les voies métaboliques impliquées dans la biodégradation des LAS sont connues dans leurs grandes lignes. Toutefois, certains points restent encore à être précisés. Les chemins proposés sont basés sur l'identification des intermédiaires de dégradation et sur la comparaison avec le métabolisme des hydrocarbures aliphatiques à chaîne linéaire et des hydrocarbures aromatiques. Les connaissances acquises ont été revues par Swisher (1987).

La biodégradation des LAS débute par l'oxydation du carbone terminal de la chaîne alkyle qui est le plus éloigné du groupement sulfophényle. Le groupement CH_3 est transformé en groupement $-\text{COOH}$ probablement via la formation d'hydroperoxyde, d'alcool et d'aldéhyde. Ce processus a été mis en évidence pour les hydrocarbures aliphatiques. Dans le cas des LAS, on a donc la formation d'acides sulfophénylcarboxyliques :



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 n'a pas la capacité de dégrader ces composés. Une certaine période d'acclimatation 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.

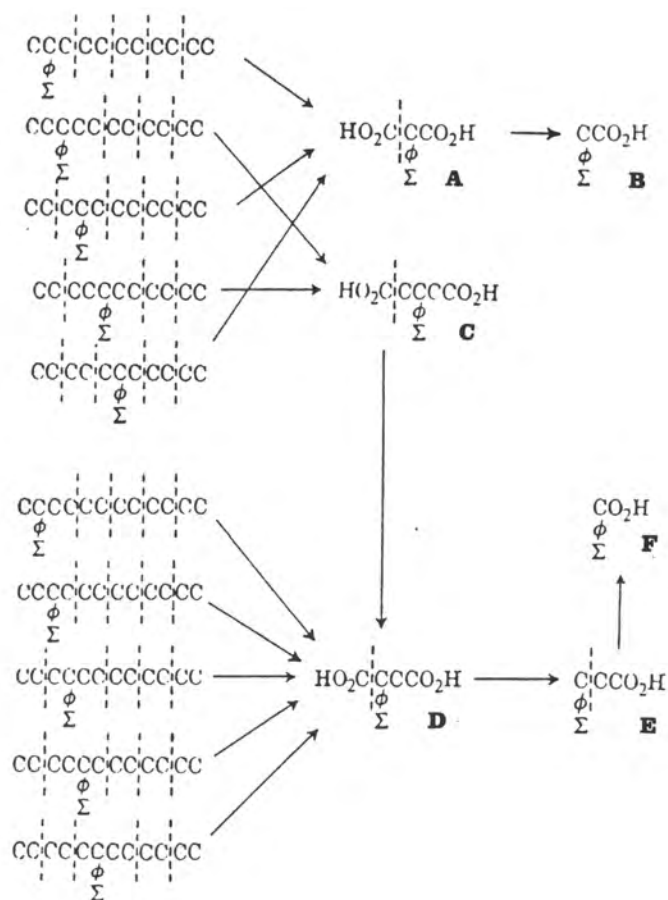


Figure 18 : Dégradation de la chaîne alkyle des homologues de LAS en C₁₁ et C₁₂ (d'après Swisher, 1987 ; selon Heyman et Molof, 1968).
 A : acide sulfophénylmalonique,
 B : acide sulfophénylacétique,
 C : acide sulfophénylglutarique,
 D : acide sulfophénylsuccinique,
 E : acide β sulfophénylpropionique,
 F : acide sulfobenzoiïque.

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 pour savoir lequel de ces deux processus se produit en 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.

5.4.2. Les APE

La dégradation totale des APE ne semble pas aussi bien connue que celle des LAS. Seul le début de ce processus a été décrit précisément (Swisher, 1987).

La dégradation bactérienne des non-ioniques éthoxylés 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

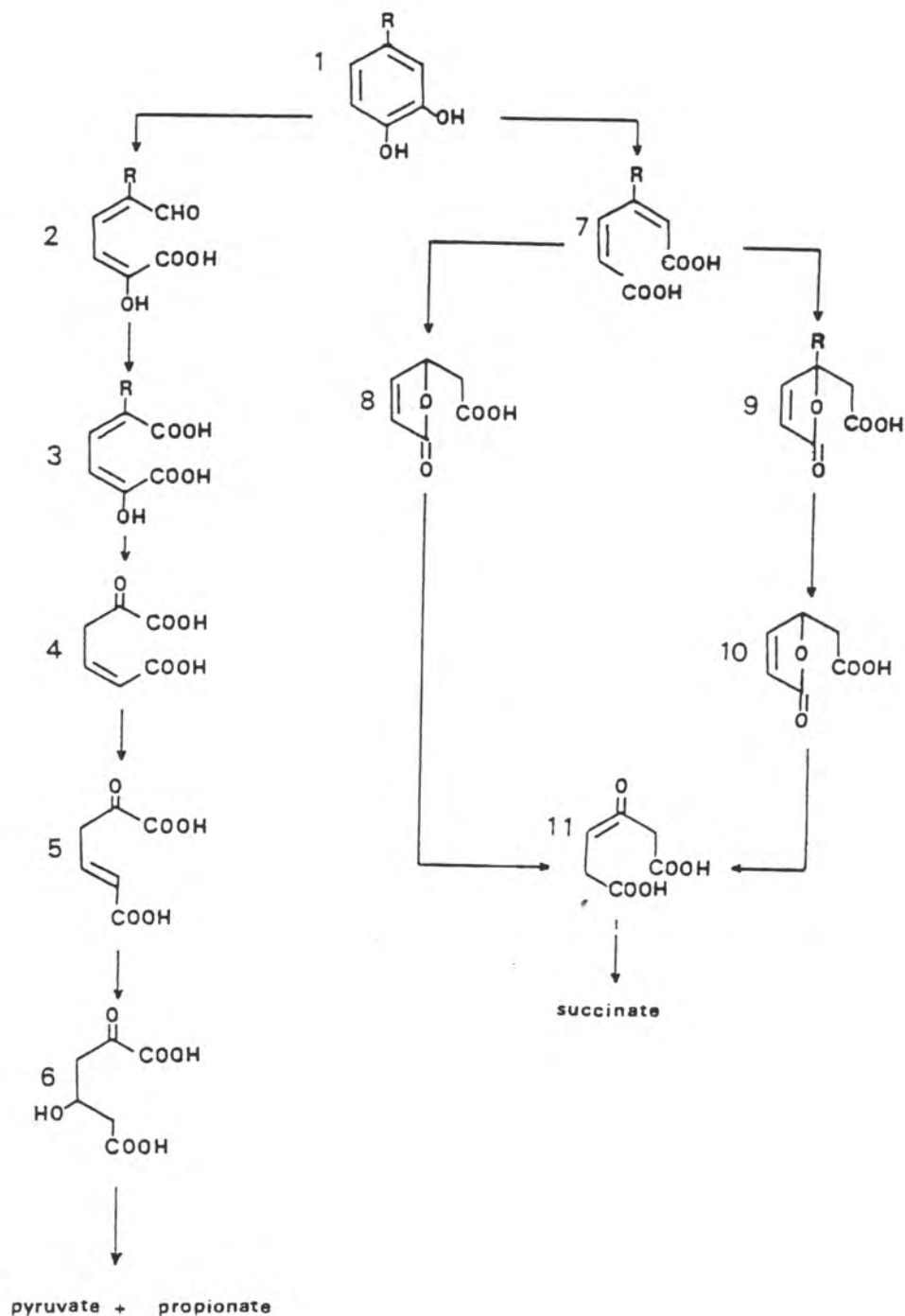
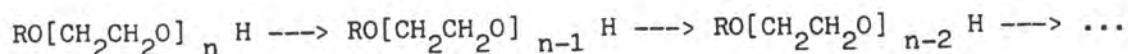


Figure 19 : Ouverture du cycle aromatique selon les voies ortho et méta (d'après Sigoillot, 1987).

- 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 énol-lactone,
- 11 : acide β-céto adipique.

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 (Giger et al.,). 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 anaérobiques 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 (C₉OCCOCCOOH), 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 de station ayant subi un traitement biologique (Ahel et al., 1987). Par contre, les NPE_nC avec n ≥ 3 n'ont pas été mis en évidence, probablement à cause de leur dégradation plus rapide.

La suite de la dégradation semble moins bien connue. 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, ouverture du cycle benzénique dans un second.

5.5. CONCLUSION

Les tests de dégradation 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 mauvais résultats obtenus lors de certaines expériences apparaissent dus aux conditions artificielles utilisées (concentrations en tensio-actifs importantes, populations bactériennes à diversité métabolique limitée...). Néanmoins, 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 au niveau des faibles concentrations, ont montré que ces produits sont dégradables de manière relativement aisée, et ceci par une microflore adaptée à la dégradation de matière organique issue d'effluents urbains.

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 (§ 5.3.2). Ce ne semble pas être le cas pour la biodégradation totale de ces produits ; ce dernier point reste encore à être élucidé.

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 semble 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 de 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 extensive.

CONCLUSION

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 dans la vie quotidienne et aussi dans l'industrie. Les deux groupes de tensio-actifs les plus employés sont les anioniques et les non-ioniques. A l'intérieur de ces deux groupes, deux familles importantes ont plus particulièrement attiré l'attention, et ceci en raison de leur impact éventuel sur le milieu naturel : les alkylbenzènesulfonates linéaires ou LAS (anioniques) et les alkylphénols éthoxylés ou APE (non-ioniques).

Les méthodes d'analyse des tensio-actifs peuvent être divisées en deux catégories selon qu'elles permettent de doser un groupe de tensio-actifs (méthodes globales) ou les composés appartenant à une famille particulière (méthodes spécifiques). Les méthodes globales présentent l'inconvénient majeur d'être sensibles aux interférences. Dans les eaux faiblement polluées, la réponse due aux substances qui interfèrent est loin d'être négligeable puisqu'elle peut être supérieure à celle des tensio-actifs d'origine antropogénique. Les méthodes globales sont ainsi inadéquates pour la mesure des tensio-actifs dans le milieu naturel. Les méthodes spécifiques mises au point pour l'analyse des LAS et des APE requièrent l'utilisation de la chromatographie liquide haute performance ou de la chromatographie en phase gazeuse. D'une manière générale, l'analyse par CLHP se prête bien à une utilisation en routine en raison de sa relative facilité de mise en oeuvre. L'analyse par CG est plus performante car elle permet une meilleure séparation des isomères. Cependant, elle est plus complexe à utiliser. Elle convient bien pour l'analyse détaillée d'un nombre restreint d'échantillons. Enfin, la spectrométrie de masse utilisée seule permet d'identifier les composés d'un mélange de tensio-actifs.

Différents travaux ont été menés dans les stations d'épuration pour déterminer les concentrations en LAS et en APE (NPE) dans les effluents ainsi que le taux d'élimination obtenu lors du traitement d'épuration. A ce titre, on peut souligner que seul le traitement biologique a été étudié. Les performances d'autres types, comme le traitement physico-chimique, restent à être déterminées. Dans les effluents bruts, les concentrations en LAS et en NPE totaux sont comprises respectivement dans les gammes $1\ 000-10\ 000\ \mu\text{g.l}^{-1}$ et $800-2\ 500\ \mu\text{g.l}^{-1}$.

Le traitement biologique permet d'obtenir un taux d'élimination supérieur à 95 % dans de bonnes conditions de fonctionnement. Néanmoins, pour les NPE, la prise en compte des produits de dégradation intermédiaires ramène cette valeur en deçà de 80 %. Lors du traitement biologique, deux processus concourent à l'élimination des LAS et des NPE : la biodégradation d'une part et l'adsorption sur les boues d'autre part. la biodégradation est prépondérante quant à l'élimination des LAS. Pour les NPE, les deux processus ont une importance comparable.

Les LAS et les différentes espèces nonylphénoliques (NPE_1 , NPE_2 , NPE_{1C} , NPE_{2CNP}) sont détectés dans les eaux naturelles recevant des effluents urbains. Leurs concentrations moyennes varient alors généralement entre 10 et 100 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Les LAS et les espèces nonylphénoliques peuvent donc être utilisés comme indicateurs de pollution urbaine. Ceci est également vrai pour les alkylbenzènes linéaires (LAB) qui sont présents à l'état de trace dans les détergents commerciaux contenant les LAS. Relativement peu de travaux ont été menés en France sur les teneurs en LAS et en NPE des eaux naturelles. Par ailleurs, le comportement de ces composés dans le milieu est encore peu connu. Ceci est notamment vrai en ce qui concerne l'importance de leur adsorption sur la matière particulaire, de leur transfert dans le sédiment ou de leur éventuelle concentration au niveau de la couche ultrasuperficielle.

Les expériences en laboratoire ont permis de mettre en évidence que les LAS et les APE (NPE) sont biodégradables. Cependant, une flore bactérienne dont les capacités métaboliques sont variées est nécessaire pour mener à bien leur dégradation. Celle-ci se traduit par une modification du spectre initial des LAS et des NPE. Pour les LAS, on observe une disparition plus rapide des homologues à chaîne alkyle longue par rapport à ceux à chaîne courte d'une part, des isomères externes (groupement phényl en bout de chaîne) par rapport aux isomères internes (groupement phényl au milieu de la chaîne) d'autre part. Pour les NPE, les homologues à chaîne éthoxyle longue disparaissent plus rapidement que ceux à chaîne courte ; les seconds sont les intermédiaires de dégradation des premiers et ils sont aussi plus résistants. Les voies de dégradation des LAS sont élucidées dans leurs grandes lignes, certains points restant cependant à être précisés. La dégradation des NPE semble moins bien connue. Enfin, les intermédiaires de dégradation des LAS que sont les acides sulfophénylcarboxyliques sont moins toxiques que les composés de départ. Ce n'est pas le cas pour les produits de dégradation des NPE (NPE_1 , NPE_2 , NP).

Les problèmes de pollution dus aux tensio-actifs, qui étaient observés dans les années 1950-60, ne le sont plus aujourd'hui. Les tensio-actifs restent cependant incriminés dans les dégâts causés à la flore du littoral méditerranéen par les aérosols marins, et ceci à proximité des zones urbaines et industrialisées. Des études restent à entreprendre pour mieux cerner ce phénomène. Dans les eaux naturelles, les concentrations en tensio-actifs sont généralement inférieures aux concentrations pour lesquelles des effets toxiques visibles ont été constatés. Cependant, il est nécessaire de vérifier que c'est aussi le cas dans les zones où les tensio-actifs sont susceptibles de s'accumuler comme les sédiments (en particulier ceux où prévalent des conditions anaérobies) ou la couche ultrasuperficielle.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AHEL, M., W. GIGER, E. MOLNAR-KUBICA and C. SCHAFFNER, 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. and W. GIGER, 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. and W. GIGER, 1985 b. Determination of non ionic surfactants of the alkylphenol polyethoxylate type by high performance liquid chromatography. Anal. Chem., 57, 2584-2590.
- AHEL, M., W. GIGER and M. KOCH, 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., T. CONRAD and W. GIGER, 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.
- ALEXANDER, M., 1981. Biodegradation of chemicals of environmental concern. Science, 211, 132-138.
- 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. and M. REINHARD, 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., J. ALBAIGES, A.M. SOLANAS et M. GRIFOLL, 1986. Selective aerobic degradation of linear alkylbenzenes by pure microbial cultures. *Chemosphere*, 15 (5), 595-598.
- BOCK, K.J. and H. STACHE, 1982. Surfactants. In : *The handbook of environmental chemistry, anthropogenic compounds* (Hutzinger O., ed.). Springer-Verlag, Berlin, vol. 3, part B, 163-199.
- BRUNNER, P.H., S. CAPRI, A. MARCOMINI and W. GIGER, 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 : *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. I, 79-99.
- COSOVIC, B. and V. VOJVODIC, 1982. The application of ac polarography to the determination of surface-active substances in seawater. *Limnol. Oceanogr.*, 27 (2), 361-369.
- COSOVIC, B. and V. VOJVODIC, 1987. Direct determination of surface active substances in natural waters. *Mar. Chem.*, 22, 363-373.
- COSOVIC, B., V. ZUTIC and Z. KOZARAC, 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., J.M. ECKERT and N.A. GIBSON, 1975. The determination of anionic detergents with bis(ethylenediamine) copper (II) ion. *Anal. chim. Acta*, 78, 391-396.
- DE HENAU, H., E. MATTHIJS and W.D. HOPPING, 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., H.C. EVANS, H.D. KOMMER and P.A. WINSOR, 1953. Determination of sulfate and sulfonate anion active detergents in sewage. *J. appl. Chem., Lond.*, 3, 54-61.
- EGANHOUSE, R.P., D.L. BLUMFIELD and I.R. KAPLAN, 1983. Long chain alkylbenzenes as molecular tracers of domestic wastes in the marine environment. *Env. Sci. Technol.*, 17 (9), 523-530.
- ENYEART, C.R., 1966. Polyoxyethylene alkylphenols. In : *Non-ionic surfactants* (Schick M.J., ed.). Marcel Dekker, New-York, 44-85.
- FAVRETTO, L., B. STANCHER and F. TUNIS, 1978. Extraction and determination of polyoxyethylene alkyl ether non-ionic surfactants in water at trace-level. *Analyst, Lond.*, 103, 955-962.
- FAVRETTO, L. and F. TUNIS, 1976. Determination of polyoxyalkylene ether non-ionic surfactants in waters. *Analyst, Lond.*, 101, 198-202.
- FISCHER, W.K. and P. GERIKE, 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.
- FISCHER, W.K., 1980. Entwicklung der Tensidkonzentrationen in den deutschen Gewässern 1960-1980. *Tenside Detergents*, 17 (5), 250-261.
- 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. and W. JASIAK, 1986. How completely are surfactants biodegraded ? *Tenside Detergents*, 23 (6), 300-304.
- GIGER, W., M. AHEL, E. KUHN et C. SCHAFFNER, 1984 a. Etude des micropolluants organiques, campagnes 83-84. Rapports sur les études et recherches entreprises dans le bassin lémanique, programme quinquennal 1981-1985, campagne 1984. Commission internationale pour la protection des eaux du Léman contre la pollution, 63-74.
- GIGER, W., P.H. BRUNNER and C. SCHAFFNER, 1984 b. 4-nonylphenol in sewage sludge : accumulation of toxic metabolites from non-ionic surfactants. *Science*, 225, 623-625.
- GIGER, W., E. STEPHANOU and C. SCHAFFNER, 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., P. BONASONI, G. LOGLIO, C. RICCI, U. TESEI and R. CINI, 1988. Evidence of anionic-surfactant enrichment in marine aerosol. *Mar. Poll. Bull.*, 19 (6), 274-277.
- GLOOR, R. and E.L. JOHNSON, 1977. Practical aspects of reverse phase ion pair chromatography. *J. chromatogr. Sci.*, 15, 413-423.
- HEYMAN, J.J. and A.H. MOLOF, 1968. Biodegradation of linear alkylated sulfonates. *Env. Sci. Technol.*, 2 (10), 773-778.
- HOLT, M.S., E. MATTHIJS and J. WATERS, 1989. The concentrations and fate of linear alkylbenzene sulphonate in sludge amended soils. *Water Res.*, 23 (6), 749-759.
- HON-NAMI, H. and T. HANYA, 1980. Linear alkylbenzene sulfonates in river, estuary and bay water. *Water Res.*, 14, 1251-1256.
- HON-NAMI, H. and H. TAKAHISA, 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. and P.S. LISS, 1981. Polarographic measurement of surface-active material in natural waters. *Water Res.*, 15, 203-215.
- ISHIWATARI, R., H. TAKADA, S.J. YUN and E. MATSUMOTO, 1983. Alkylbenzene pollution of Tokyo bay sediments. *Nature, Lond.*, 301, 599-600.
- JANDERA, P. and J. CHURACEK, 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., A. TOKAI and T. YOSHIDA, 1986. Determination of trace levels of linear alkylbenzenesulfonates in the marine environment by high-performance liquid chromatography. *Water Res.*, 20 (5), 643-650.
- LARSON, R.J. and H. DE HENAU, 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. and W.P. MEIER, 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. and J. COURTOT-COUCPEZ, 1977. Anionic and non-ionic detergent determination by flameless atomic absorption spectrophotometry. *Anal. Letters*, 10 (10), 759-767.
- LE BIHAN, A. et J. COURTOT-COUCPEZ, 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., R. GLOOR und K. WUHRMANN, 1976. Abbaukinetik linearer alkylbenzolsulfonate. *Tenside Detergents*, 13 (3), 122-130.
- LEVSEN, K., E. SCHNEIDER, F.W. ROLLGEN, P. DAHLING, A.J.H. BOERBOOM, P.G. KISTEMAKER and S.A. Mc LUCKEY, 1984. Mass spectrometric identification of surfactants. In : *Analysis of organic micropollutants in water* (Angeletti G., Bjorseth A., eds). Reidel, Dordrecht, Holland, 132-140.
- LINDER, D.E. and M.C. ALLEN, 1982. High performance liquid chromatographic analysis of intact and partially biodegraded linear alkylbenzene sulfonates. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 59 (3), 152-155.
- LLENADO, R.A. and R.A. JAMIESON, 1981. Surfactants. *Anal. Chem.*, 53 (5), 174R-182R.
- LLENADO, R.A. and T.A. NEUBECKER, 1983. Surfactants. *Anal. Chem.*, 55 (5), 93R-102R.
- LOGLIO, G., N. DEGLI INNOCENTI, R. GELLINI, F. PANTANI and R. CINI, 1989. Detergent as a condition of pollution from coastal marine aerosol. *Mar. Poll. Bull.*, 20 (3), 115-119.
- LONGWELL, J. and W.D. MANIECE, 1955. Determination of anionic detergents in sewage, sewage effluents and river waters. *Analyst, Lond.*, 80, 167-171.
- Mac CARTHY, P., R.W. KLUSMAN and J.A. RICE, 1987. Water analysis. *Anal. Chem.*, 59 (12), 308R-337R.
- Mac CARTHY, P., R.W. KLUSMAN and J.A. RICE, 1989. Water analysis. *Anal. Chem.*, 61 (12), 269R-304R.
- Mac EVOY, J. and W. GIGER, 1985 a. Accumulation of linear alkylbenzene-sulphonate surfactants in sewage sludges. *Naturwissenschaften*, 72, 429-431.

- Mac EVOY, J. and W. GIGER, 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", Ghent, Belgium, 27-29 November 1984. Commission of the european communities, 32-44.
- Mac EVOY, J.M. and W. GIGER, 1986. Determination of linear alkylbenzene sulfonates in sewage sludge by high-resolution gas chromatography/mass spectrometry. *Env. Sci. Technol.*, 20 (4), 376-383.
- MARCHAND, M., J.C. CAPRAIS, P. PIGNET et V. POROT, 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. and W. GIGER, 1987. Simultaneous determination of linear alkylbenzene sulfonates, alkylphenol polyethoxylates and nonylphenol by high-performance liquid chromatography. *Anal. Chem.*, 59, 1709-1715.
- MARCOMINI, A. and W. GIGER, 1988. Behaviour of LAS in sewage treatment. *Tenside Detergents*, 25 (4), 226-229.
- MARCOMINI, A., S. CAPRI and W. GIGER, 1987. Determination of linear alkylbenzenesulphonates, alkylphenol polyethoxylates and nonylphenol in waste water by high-performance liquid chromatography after enrichment on octadecylsilica. *J. Chromatogr.*, 403, 243-252.
- MATTHIJS, E. and H. DE HENAU, 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., S. FUJIWARA, A. FUJIWARA and K. TOEL, 1982. Solvent extraction-spectrophotometric determination of anionic surfactants with Ethyl violet. *Anal. Chem.*, 54 (3), 392-397.

- NAKAE, A., K. TSUJI and M. YAMANAKA, 1980. Determination of trace amounts of alkylbenzenesulfonates by high performance liquid chromatography with fluorimetric detection. *Anal. Chem.*, 52, 2275-2277.
- NAKAE, A., K. TSUJI and M. YAMANAKA, 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. and H. SHIRAISHI, 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. and T.F. ZABEL, 1988. Review of the environmental safety of LAS. Report n° CO 1659-M/1/EV 8658, Water Research Center, Medmenham, Great Britain, 232 p.
- PITTER, P. and T. FUKA, 1979. The problem of ultimate biodegradability of linear alkylbenzene sulphonates. *Tenside-Detergents*, 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.
- RHONE-POULENC, 1987. Détergence : une fausse querelle -un véritable enjeu. Dossier d'information, 27 p.

- RICHTLER, H.J. and J. KNAUT, 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., D. FRAISSE, F. VENTURA, J. CAIXACH and A. FIGUERAS, 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 A. ARNOUX, 1988. Les rejets urbains. Océanis, 14 (6), 667-680.
- RUBIO-BARROSO, S., M. GOMEZ-RODRIGUEZ and L.M. POLO-DIEZ, 1988 a. Fluorometric determination of anionic surfactants by extraction as the rhodamine-B ion pair. Microchem. J., 37 (1), 93-98.
- RUBIO-BARROSO, S., V. RODRIGUEZ-GAMONAL and L.M. POLO-DIEZ, 1988 b. Fluorimetric determination of anionic surfactants by extraction as safranin-T ion-pairs. Anal. chim. Acta, 206, 351-355.
- SCHNEIDER, E. and K. LEVSEN, 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., K. LEVSEN, A.J. HENK BOERBOOM, P. KISTEMAKER, S.A. Mac LUCKEY and M. PRZYBYLSKI, 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. and K.J. BOCK, 1980. Tensidabbau und dessen metaboliten. Tenside Detergents, 17 (5), 262-266.
- SHELDON, L.S. and R.A. HITES, 1979. Environmental occurrence and MS identification of ethylene glycol derivatives. Sci. total Environment, 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.
- SMEDES, F., J.C. KRAAK, C.F. WERKHOVEN-GOEWIE, U.A. Th. BRINKMAN and R.W. FREI, 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. and W. GIGER, 1982. Persistent organic chemicals in sewage effluents. II. Quantitative determinations of nonylphenols and nonylphenol ethoxylates by glass capillary gas chromatography. *Environ. Sci. Technol.*, 16, 800-805.
- 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. and R. ISHIWATARI, 1987. Linear alkylbenzenes in urban riverine environments in Tokyo : distribution, source and behavior. *Env. Sci. Technol.*, 21 (9), 875-883.
- TAKADA, H. and R. ISHIWATARI, 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.
- TAYLOR, P.W. and G. NICKLESS, 1979. Paired-ion high-performance liquid chromatography of partially biodegraded linear alkylbenzenesulphonate. *J. Chromatogr.*, 178, 259-269.

- TOKIAI, A. and J. MORIOKA, 1988. Application of basin wide ecological models (BAWEMS) to the fate of LAS in Tokyo bay. *Wat. Sci. Technol.*, 20 (6/7), 287-294.
- VALLS, M., J.M. BAYONA and J. ALBAIGES, 1989. Use of trialkylamines as an indicator of urban sewage in sludges, coastal waters and sediments. *Nature, Lond.*, 337, 722-724.
- VEITH, G.D. and L.M. KIWUS, 1977. An exhaustive steam-distillation and solvent-extraction unit for pesticides and industrial chemicals. *Bull. environ. Contamin. Toxicol.*, 17 (6), 631-636.
- VENTURA, F., A. FIGUERAS, J. CAIXACH, I. ESPADALER, J. ROMERO, J. GUARDIOLA and J. RIVERA, 1988. Characterization of polyethoxylated 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.
- WALDOCK, M.J. and J.E. THAIN, 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.*
- WAGENER, S. and B. SCHINK, 1987. Anaerobic degradation of nonionic and anionic surfactants in enrichment cultures and fixed-bed reactors. *Water Res.*, 21 (5), 615-622.
- 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. and J.T. GARRIGAN, 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.
- WICKBOLD, R., 1972. On the determination of nonionic surfactants in river and wastewaters. *Tenside Detergents*, 9, 173-177.