

Les sédiments – archives pour détergents

Les produits chimiques difficilement dégradables employés par le passé dans les lessives et les produits d'entretien (les détergents) se retrouvent stockés dans les sédiments des lacs. Ces composés peuvent aujourd'hui servir de traceurs pour décrire l'histoire de leur apport dans l'environnement. Leur étude permet également d'évaluer le succès de mesures visant à la réduction de leur émission. On a ainsi pu établir un lien entre la baisse de concentration dans les sédiments et divers événements comme les changements successifs de composition des produits mis sur le marché ou l'amélioration de leur élimination dans les stations d'épuration.

Les sédiments lacustres renferment des informations sur les produits chimiques libérés dans l'environnement qui s'associent à des particules et sédimentent. Parmi ces composés, on compte, outre les métaux lourds et les polluants organiques lipophiles et persistants, des substances détergentes, les agents tensio-actifs amphiphiles et leurs produits de dégradation lipophiles.

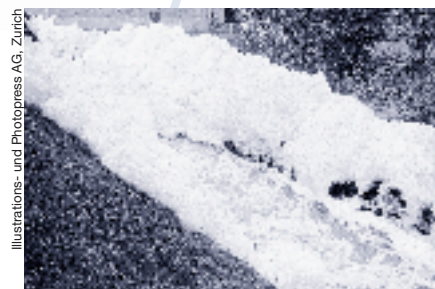
Substances détergentes – Evolution depuis les années 50

Dans les années 50, les savons contenus dans les lessives et les produits d'entretien ont été remplacés par des agents tensio-actifs synthétiques. Les premiers agents tensio-actifs produits en grande quantité par voie pétrochimique étaient les tétrapropylènes benzènesulfonates (TPS, alkylbenzènes sulfonates à chaîne ramifiée, Fig. 1). Ils sont malheureusement difficilement dégradables, que ce soit en conditions aérobies ou anaérobies, et l'apport massif de ces composés dans les eaux de surface s'est suivi de la formation de mousses indésirables. C'est la raison pour laquelle les TPS ont été remplacés au milieu des années 60 par des alkylbenzènes sulfonates à chaîne linéaire (LAS, Fig. 1). Les LAS sont rapidement biodégradables en conditions aérobies et ils forment le groupe d'agents tensio-actifs le plus représenté au monde. Un autre groupe important est formé par les nonylphénolpolyéthoxylés (NPnEO) dont une grande quantité a été employée en Suisse au cours des années 70 et 80 comme agents tensio-actifs non-ioniques dans les

détergents. La biodégradation des NPnEO dans les stations d'épuration communales donne notamment naissance au nonylphénol, un produit de transformation lipophile et persistant (NP, Fig. 1). Le NP est beaucoup plus toxique que le produit de départ et présente de plus une activité endocrine, c'est à dire qu'il perturbe le système hormonal des êtres humains et des animaux. L'agent actif principal des adoucissants était jusqu'au début des années 90 le chlorure de dialkyl (C_{16} - C_{18}) diméthylammonium (DHTDMAC, Fig. 1), un agent tensio-actif cationique. Cette substance est cependant toxique pour les organismes aquatiques et s'accumule dans les boues d'épuration. C'est la raison pour laquelle ils ont été remplacés en Suisse et dans d'autres pays européens par des agents tensio-actifs cationiques mieux dégradables, les esterquats.

Les agents tensio-actifs comme traceurs dans les sédiments

Etant donné que des quantités considérables de composés contenus dans les lessives et les produits d'entretien se retrouvent dans les eaux usées, leur comportement et leur sort méritent toute notre attention. Les études présentées ici avaient donc pour but d'évaluer les quantités de TPS, de LAS, de NP et de DHTDMAC déversées dans les eaux de surface et d'évaluer le succès des mesures entreprises pour réduire leur libération dans l'environnement. Etant donné qu'une part considérable de ces substances particulièrement persis-



Des images comme celles-ci, qui datent du début des années 60, appartiennent heureusement au passé.

tantes en conditions anoxiques a été archivée dans les sédiments sous leur forme d'origine, elles peuvent servir de traceurs pour reconstituer leur histoire et leur cheminement. Les teneurs en TPS, LAS, NP et DHTDMAC ont été déterminées dans les différentes couches d'une carotte de sédiments datée prélevée au fond du lac de Wohlén près de Berne [1–4]. Les coupes-profondeurs de ces composés sont présentés dans la figure 2. La datation de 1963 et 1986 dans la carotte de sédiments a été effectuée par mesure de Cs-137 [5].

Modifications de la composition des produits

L'augmentation continue des concentrations en TPS dans les couches sédimentaires d'avant 1963 traduit la mise sur le marché de ces composés dans les années 50. La concentration la plus élevée, 3,4 mg de TPS par kg de matière sèche (MS), a été atteinte dans la première moitié des années 60. Suite au problème environnemental constitué par la formation de mousses due

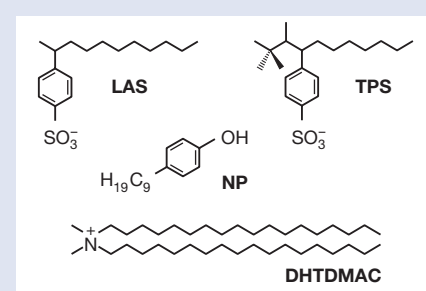


Fig. 1: Structure chimique des détergents étudiés.

aux TPS, de nombreux pays ont délibérément renoncé à leur utilisation au milieu des années 60 et ont en même temps pris des mesures légales pour exiger que les agents tensio-actifs contenus dans les lessives soient biodégradables à 90%. C'est ainsi que les TPS n'ont plus été utilisés en Suisse à partir de cette date, ce qui s'est traduit après 1965 par une chute de leurs concentrations dans les sédiments qui se retrouvent peu après en-dessous du seuil de détection (Fig. 2).

La coupe-profondeur du NP montre que les agents tensio-actifs NPnEO ont été introduits en Suisse vers le milieu des années 60. Des concentrations en NP comprises entre 0,3 et 0,48 mg/kg MS mesurées dans les sédiments reflètent leur apport massif de 1960 jusqu'au milieu des années 80 (Fig. 2). Une estimation des risques effectuée à l'aide de méthodes européennes indique une PNEC («predicted no effect concentration», concentration prévue sans effet) de 0,3 mg de NP par kg MS [6]. Cette valeur est nettement dépassée jusqu'en 1986. Suite à l'entrée en vigueur en 1986 de l'Ordonnance Suisse sur les Substances Dangereuses pour l'Environnement qui interdit l'emploi des NPnEO dans les lessives et au renoncement volontaire simultané à l'emploi de ces substances dans les produits d'entretien, les concentrations en NP dans les sédiments baissent à nouveau à partir du milieu des années 80 (Fig. 2). Depuis le début des années 90, elles sont comprises entre 0,05 et 0,08 mg/kg MS et se situent donc nettement en dessous du valeur PNEC.

Effet des stations d'épuration

Après l'interdiction des TPS au début des années 60, ce groupe de composés a été remplacé par les LAS, plus facilement dégradables. L'introduction des LAS se traduit par une augmentation de leurs concentrations dans les sédiments. Elles atteignent un maximum de près de 2,4 mg LAS/kg MS à la fin des années 60 (Fig. 2). Au début des années 70, la station communale d'épuration des eaux de Berne est mise en service. Elle est de loin la station d'épuration la plus importante du bassin versant de l'Aar, dont le lac de Wohlén fait partie. Les agents tensio-actifs anioniques comme les LAS sont assez bien éliminés au cours de la phase d'épuration biologique aérobie et par sorption consécutive dans les boues d'épuration. Il n'est donc pas surprenant de constater une baisse des concentrations de LAS dans les sédiments du Lac de Wohlén après 1970, date de mise en service de la station (Fig.2).

La coupe-profondeur du DHTDMAC montre que ce composé est utilisé en Suisse depuis la fin des années 60. On mesure les concentrations maximales en DHTDMAC dans les couches sédimentaires formées entre 1970 et le début des années 80 dans lesquelles elles atteignent 70 mg/kg MS. Une première baisse significative des teneurs en DHTDMAC est observée au début des années 80. Elle correspond à l'introduction d'une phase de précipitation des phosphates simultanée ainsi que d'une phase de floculation-filtration dans les bassins de prétraitement des stations d'épuration. Au début des années 90 s'amorce une nouvelle chute des teneurs

en DHTDMAC que l'on peut expliquer par le remplacement des ces composés par les esterquats.

L'étude présentée ici montre que les sédiments récents constituent une archive de valeur pour évaluer la pollution des eaux dans le passé par les agents tensio-actifs, et pour juger du succès des mesures entreprises pour réduire leur apport dans l'environnement. L'introduction de lois d'interdiction, la modification volontaire de la composition des produits et la mise en service ou l'amélioration des stations d'épuration ont contribué à réduire efficacement les concentrations d'agents tensio-actifs dans l'environnement aquatique.



Walter Giger, chimiste et professeur titulaire de chimie de l'environnement à l'EPF de Zurich et à l'Université de Karlsruhe, dirige la division «Composés polluants» de l'EAWAG. Domaine de recherche: Apparition et comportement de composés polluants dans les eaux usées, dans les lacs et cours d'eau et dans l'eau potable.



Alfredo C. Alder, chimiste et chercheur à la division «Composés polluants». Domaine de recherche: Apparition et comportement de composés polluants (en particulier les détergents et les produits pharmaceutiques) dans le domaine de l'épuration des eaux et dans les eaux de surface.

En collaboration avec: René Reiser, Christian Schaffner, Marijan Ahel, Achim Albrecht

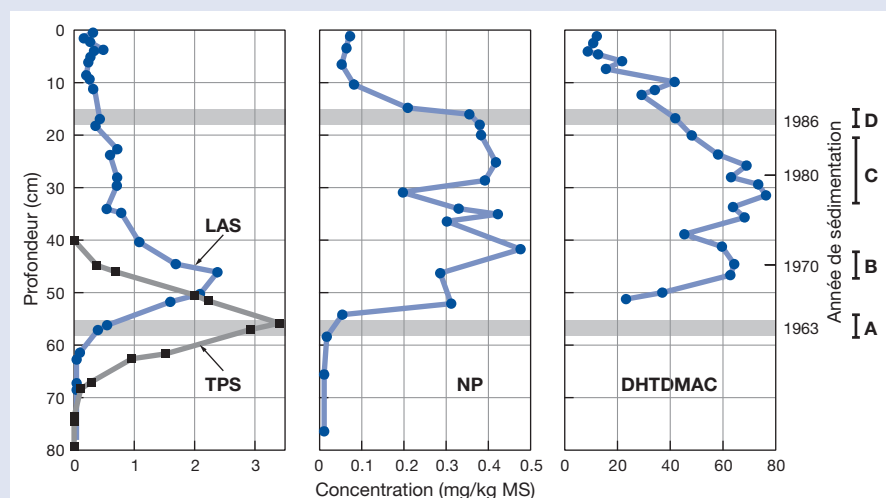


Fig. 2: Profils de concentration des TPS, LAS, NP et DHTDMAC dans une carotte de sédiments prélevée du lac de Wohlén, Canton de Berne, Suisse. Les baisses de concentrations observées dans les sédiments sont le résultat de différentes mesures de réduction des émissions de détergents prises à divers moments. A: Remplacement des TPS par les LAS (1964); B: Construction de la station d'épuration de la région de Berne (1970); C: Introduction de la précipitation des phosphates et de la floculation-filtration (à partir de 1978); D: Interdiction de NPnEO par l'Ordonnance Suisse sur les Substances Dangereuses pour l'Environnement (1986). Les mesures de Cs-137 ont permis de dater les couches sédimentaires formées en 1963 et en 1986.

- [1] Reiser R., Toljander H.O., Giger W. (1997): Determination of alkylbenzenesulfonates in recent sediments by gas chromatography/mass spectrometry. *Analytical Chemistry* 69, 4923–4930.
- [2] Fernández P., Alder A.C., Suter M.J.-F., Giger W. (1996): Determination of the quaternary ammonium surfactant ditallowdimethylammonium in digested sludges and marine sediments by supercritical fluid extraction and liquid chromatography with postcolumn ion-pair formation. *Analytical Chemistry* 68, 921–929.
- [3] Reiser R., Toljander H., Albrecht A., Giger W. (1997): Alkylbenzenesulfonates in recent lake sediments as molecular markers for the environmental behavior of detergent-derived chemicals. In: Eganhouse R.P. (ed.), *Molecular markers in environmental geochemistry*. American Chemical Society Symposium Series, Washington DC, 13, 196–212.
- [4] Alder A.C., Giger W., Reiser R., Schaffner, C., Ahel M., Albrecht A. (2001): Detergentchemikalien in Seesedimenten. *Münchner Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flussbiologie* 54, 289–301.
- [5] Albrecht A., Reiser R., Lück A., Stoll J.-M.A., Giger W. (1998): Radiocesium dating of sediments from lakes and reservoirs of different hydrological regimes. *Environmental Science and Technology* 32, 1882–1887.
- [6] European Commission. (2001): Draft European Union Risk Assessment Report: Nonylphenol and Phenol, 4-nonyl-, branched.